
304 ZN

IGF-Vorhaben-Nr.

01.01.2009 bis 28.02.2011

Bewilligungszeitraum

Abschlussbericht für den Zeitraum 01.01.2009 bis 28.02.2011

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten Forschungsvorhaben.

Forschungsthema:

**Charakterisierung hochgefüllter Graphit-Compounds zur
Auslegung und Optimierung des Spritzgießprozesses
für Bipolarplatten in Brennstoffzellen-Anwendungen**

Zusammenfassung

Ziel des Projektes war es, innovativen KMU den Zugang zur wirtschaftlichen Entwicklung, Konstruktion und Herstellung von spritzgegossenen Bipolarplatten aus hochgefüllten Graphit-Compounds zu ermöglichen. Dazu sollte ein grundlegendes Verständnis der Zusammenhänge zwischen Füllstoff, Matrix und Verarbeitung in Bezug auf die rheologischen und thermischen Eigenschaften hochgefüllter Graphit-Compounds erreicht werden. Damit wird die Auslegung von Formteilen und Werkzeugen sowie die Optimierung der Verfahrensparameter durch eine Prozesssimulation ermöglicht.

Werkstoffseitig wurden die Weiterentwicklung hochgefüllter Graphit-Compounds mit Polypropylenmatrix sowie die rheologische Charakterisierung dieser Materialien unter verarbeitungsnahen Bedingungen erreicht. Innerhalb der umfangreichen systematischen Materialentwicklung wurde eine umfassende Charakterisierung und Weiterentwicklung graphitgefüllter Compounds auf Polypropylenbasis durchgeführt und eine optimierte Compound-Rezeptur für Bipolarplatten erarbeitet. Dabei konnte der Einfluss unterschiedlicher Graphitgehalte, Graphittypen und Partikelgrößen, sowie die Kombination mit Leitrußen auf die rheologischen, thermischen und elektrischen Materialeigenschaften analysiert und bewertet werden.

Mit der entwickelten Rheologiedüse für die Spritzgießmaschine konnten direkt an der Verarbeitungsmaschine rheologische Kennwerte ermittelt und der im Verbund Füllstoff, Matrix und Verarbeitung bisher nicht zugängliche Verarbeitungseinfluss auf die o. g. Wirkzusammenhänge bestimmt, verstanden und gezielt beeinflusst werden. Letztlich konnte mit der Rheologiemessdüse ein Verfahren aufgebaut werden, mit dem sich in einem großen Temperatur- und Schergeschwindigkeitsbereich reproduzierbare Rheologiekurven unter verarbeitungsnahen Bedingungen ermitteln lassen.

Verfahrensseitig konnte eine präzise und aussagekräftige Berechnung und Auslegung graphitgefüllter Formteile mit Hilfe der Spritzgießsimulation erzielt werden. Für die mit Graphiten und Ruß gefüllten Compounds konnten zur Beschreibung der Viskositäts-, pVT- und Kalorimetriedaten geeignete Modelle entwickelt werden, die die Compouneigenschaften auf die Eigenschaften der einzelnen Komponenten und deren Massen- bzw. Volumenanteil und spezifische Oberflächen zurückführen. Dadurch können z.B. Viskositäts- und pVT-Daten hochgefüllter Compoundvarianten ohne direkte Messung an diesen Varianten mit guter Genauigkeit aus einfachen Modellen ermittelt werden. Das erzielte Ergebnis geht damit noch über das Antragsziel hinaus.

Wesentliche neue Erkenntnisse konnten auch bei der experimentellen Ermittlung des Wärmeübergangs zwischen Formteil und Spritzgießwerkzeug erzielt werden. Dabei wurden sowohl material- als auch prozessseitige Einflussfaktoren untersucht. Hier konnten erstmals präzise Daten zum Wärmeübergang zwischen Formteil und Werkzeugwand in Abhängigkeit vom wirksamen Nachdruck ermittelt werden. Dabei wurden nicht nur hochgraphitgefüllte Compounds, sondern auch Formmassen mit geringeren Füllgraden und das ungefüllte Matrixmaterial untersucht. Die Ergebnisse gehen damit in ihrer Bedeutung weit über den Anwendungsbereich der höchstgefüllten Formmassen hinaus.

Mit den gemessenen Stoffdaten konnten die Spritzgießversuche an Bipolarplatten mit sehr guter Genauigkeit vorhergesagt und damit auch validiert werden. Mit Hilfe der durchgeführten Simulationen konnten klare Aussagen zur weiteren Entwicklung von Compoundmaterial, Werkzeug und Spritzgießprozess von hochgraphitgefüllten Bipolarplatten aufgezeigt und umgesetzt werden.

Das Ziel des Vorhabens wurde vollständig erreicht.

Inhalt

1.	Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung	1
1.1	Einführung	1
1.2	Motivation und Problemstellung	2
2.	Stand der Technik	5
2.1	Bipolarplatten in PEM-Brennstoffzellen	5
2.2	Werkstoffe für Bipolarplatten	10
2.3	Fertigung von Bipolarplatten aus Graphit-Polymer-Compounds	12
3.	Forschungsziel	14
4.	Entwicklung von Polypropylen-Graphit-Compounds	15
4.1	Materialauswahl	15
4.2	Compoundierprozess	17
4.3	Charakterisierung der Materialeigenschaften	19
4.3.1	Bestimmung der Dichten und Füllstoffgehalte	19
4.3.2	Ermittlung der rheologischen Eigenschaften	19
4.3.3	Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit	22
4.3.4	Ermittlung der elektrischen Eigenschaften	22
4.3.5	Ermittlung der mechanischen Materialkennwerte	24
4.4	Binäre Compoundvarianten mit verschiedenen Graphittypen	25
4.4.1	Dichten und Füllstoffgehalte	27
4.4.2	Rheologische Eigenschaften	27
4.4.3	Thermische Eigenschaften	29
4.4.4	Elektrische Eigenschaften	33
4.4.5	Mechanische Eigenschaften	35
4.4.6	Bewertung der Materialentwicklung Stufe 1	35
4.5	Binäre Compoundvarianten mit verschiedenen Graphitpartikelgrößen	36
4.5.1	Dichten und Füllstoffgehalte	38
4.5.2	Rheologische Eigenschaften	39
4.5.3	Thermische Eigenschaften	40

4.5.4	Elektrische Eigenschaften.....	42
4.5.5	Mechanische Eigenschaften.....	43
4.5.6	Bewertung der Materialentwicklung Stufe 2.....	44
4.6	Ternäre Compoundvarianten unter Zugabe verschiedener Leitrußtypen	45
4.6.1	Dichten und Füllstoffgehalte	48
4.6.2	Rheologische Eigenschaften.....	48
4.6.3	Thermische Eigenschaften.....	49
4.6.4	Elektrische Eigenschaften.....	50
4.6.5	Bewertung der Materialentwicklung Stufe 3.....	52
5.	Einsatz des Premonitoring-Systems und Ermittlung von Prozessfenstern	54
5.1	Entwicklung des Premonitoring-Systems.....	54
5.2	Verifizierung des Premonitoring-Systems und Ermittlung verarbeitungsspezifischer Einflüsse	58
5.3	Untersuchung des thermischen Abbaus.....	65
6.	Modellierung der Materialeigenschaften von Polypropylen-Graphit-Compounds	67
6.1	Erweiterung der Materialdatenbasis	67
6.1.1	Viskosität der Modell-Compounds.....	69
6.1.2	Wärmeleitfähigkeit der Modell-Compounds.....	70
6.1.3	Spezifische Wärmekapazität der Modell-Compounds	73
6.1.4	Spezifisches Volumen der Modell-Compounds	75
6.2	Viskositätsmodell	78
6.3	Wärmeleitfähigkeitsmodell.....	86
6.4	Berechnung der spezifischen Wärmekapazität.....	88
6.5	Berechnung der pvT-Daten.....	89
7.	Spritzgießen und Spritzgießsimulation.....	91
7.1	Untersuchungen zum Wärmeübergang beim Spritzgießen.....	91
7.1.1	Entwicklung des Versuchswerkzeugs.....	92
7.1.2	Experimentelle Ermittlung der Wärmeübergangskoeffizienten	94
7.1.3	Webapplikation.....	100
7.2	Spritzgießen von Formteilen aus Polypropylen-Graphit-Compounds.....	100

7.2.1	Fließspiralen	101
7.2.2	Einfache plattenförmige Formteile	103
7.2.3	Bipolarplatten	104
7.3	Spritzgießsimulation von Formteilen aus Polypropylen-Graphit-Compounds.....	108
7.3.1	Fließspiralen	109
7.3.2	Einfache plattenförmige Formteile	112
7.3.3	Bipolarplatten	114
7.3.4	Werkzeugoptimierung	116
8.	Vergleich des Forschungsziels mit den Ergebnissen.....	118
9.	Wirtschaftliche Bedeutung für kleinere und mittlere Unternehmen.....	120
10.	Veröffentlichungen	121
A	Anhang.....	123
A.1	Materialdaten für die Spritzgießsimulation	123
A.1.1	Cadmould 3D-F.....	123
A.1.2	Moldex3D.....	125
A.2	Abkürzungen und Formelzeichen.....	127
B	Verzeichnisse.....	130
B.1	Abbildungen	130
B.2	Tabellenverzeichnis	134
B.3	Literaturverzeichnis	135

1. Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

1.1 Einführung

Auf dem weltweit und konsequent von Deutschland eingeschlagenen Weg der Reduzierung des globalen CO₂-Ausstoßes kommt der Brennstoffzellentechnik eine zentrale Rolle zu, sei es im stationären Bereich, im Automobilbereich oder in kleinen Anwendungen für autarke portable Systeme [HEI06]. Der absehbare Bedarf an deutlich effizienteren Verfahren der Stromerzeugung führte in den 1990er Jahren zu ersten Machbarkeitsstudien und Brennstoffzellen-Prototypen, wie den NECAR I-V [ROD03]. Die Technologie wird seither von verschiedenen Branchen mit Hochdruck zur Marktreife entwickelt.

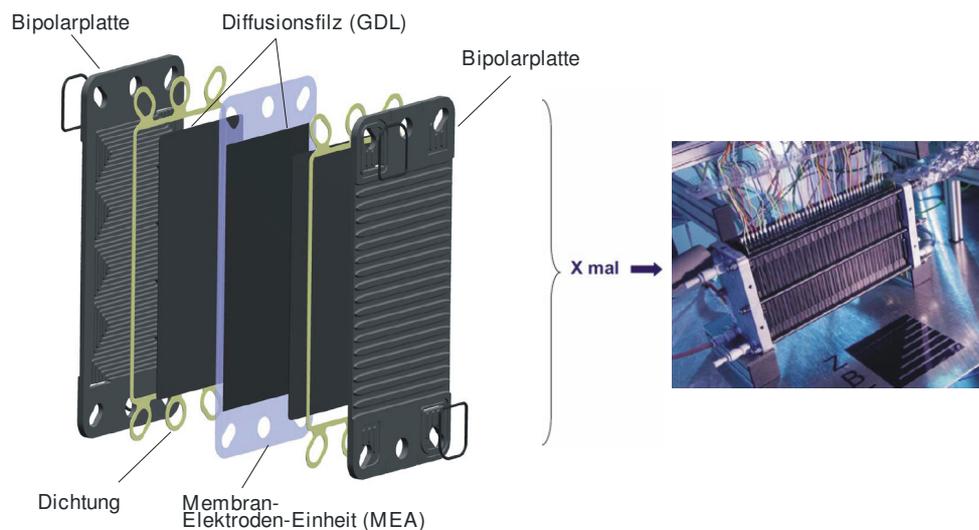


Abb. 1.1: Wiederholungskomponenten der Brennstoffzelle (ZBT).

Allerdings wurden die Mitte der 90er Jahre für den Einsatz der Brennstoffzellentechnik prognostizierten Wachstumszahlen aus verschiedenen Gründen nicht erreicht, unter anderem auch aufgrund der zu hohen Produktionskosten der zu diesem Zeitpunkt verfügbaren Brennstoffzellen und der daraus resultierenden mangelnden Wettbewerbsfähigkeit gegenüber etablierten Systemen. Die breite Markteinführung z.B. in Systemen zur unterbrechungsfreien Stromversorgung (USV) oder in portablen Anwendungen wie z.B. Camcordern, Handys, Notebooks oder tragbaren Fax-

und Kopiergeräten ist zeitlich als erstes zu erwarten. Brennstoffzellensysteme mit geringen Leistungen sind schon jetzt im Handel zu erwerben, allerdings für einen z. Zt. sehr hohen Preis pro Energieeinheit, der gegenüber etablierten Systemen nicht wettbewerbsfähig ist [MÜL06].

Dieser Kostendruck durch eingeführte Konkurrenzprodukte (herkömmliche, verbrauchsoptimierte Antriebskonzepte oder Hybridsysteme für Automobile, preiswerte benzin- oder dieselbetriebene Stromerzeuger, Batterien) führte bei der Entwicklung der Brennstoffzellentechnik neben verfahrenstechnischen Optimierungen zu verstärkten Bemühungen einer wirtschaftlicheren Herstellung von zentralen Brennstoffzellen-Komponenten.

Im Besonderen zählen dazu die Fertigungsverfahren der in Abb. 1.1 dargestellten Wiederholkomponenten der Brennstoffzelle, namentlich die reaktionsaktive Mehrlagen-Membran, die Dichtungen und die Bipolarplatte. Zur Kommerzialisierung ist eine deutliche Reduzierung der Fertigungskosten aller Komponenten – im Speziellen aber der Bipolarplatten – zwingend notwendig [MEH03].

1.2 Motivation und Problemstellung

Bipolarplatten müssen unterschiedlichste Anforderungen wie elektrische und thermische Leitfähigkeit, Gasdichtigkeit und mechanische Stabilität unter Brennstoffzellen-Betriebsbedingungen erfüllen. Dazu zählen Betriebstemperaturen von 60 - 90°C für Niedertemperatur-(NT)-Membranbrennstoffzellen, ein stetig anliegendes elektrisches Potential von 0,5 - 1,0 V, eine sehr feuchte Umgebung und ein pH-Wert von etwa 1 - 4, je nach Kontakt. Selbst Werkstoffe wie Stähle und Stahllegierungen können diesen Bedingungen ohne aufwändige Beschichtung nur ca. 5000 h (bei 80°C) widerstehen, bevor es zu Korrosion und membranschädigender Ionenauslösung kommt [HER05, MEH03, RAU99].

Der Trend in der Herstellung von Bipolarplatten für Polymerelektrolytmembran-(PEM)-Brennstoffzellen-Systeme geht aufgrund des stetigen Drucks zur Kostenreduzierung und der im Vergleich zu Metallen hervorragenden Medienbeständigkeit vermehrt zu polymergebundenen Graphit-Compounds. Hier werden neben duroplastischen Materialien aus ökologischen, verarbeitungstechnischen und Kostengesichtspunkten in zunehmendem Maße Thermoplaste als Binder herangezogen. Gerade bei diesen bietet sich nämlich im Hinblick auf eine kostengünstige und reproduzierbare Serienfertigung das vielseitige und effiziente Verfahren des Spritzgießens an. Allerdings sind auf diesem Sektor vor einem durchgreifenden Erfolg Verfahrens- und Denkweisen zweier bisher weitgehend getrennter Ingenieurwelten miteinander in Einklang zu bringen.

Die typischen Entwickler von Brennstoffzellen-Systemen bringen umfangreiches Anwender-Know-how auf der Seite der Brennstoffzellentechnik und den damit verbundenen Anforderungen an Bipolarplatten ein. Hingegen existiert bei ihnen nur ein geringer Erfahrungsschatz mit der relativ neuen Werkstoffklasse hochgefüllter Graphit-Compounds und deren Verarbeitung im Spritzgießprozess. Hochgefüllte Graphit-Compounds mit Feststofffüllgraden von mehr als 80 Gew.-% unterscheiden sich in ihren Verarbeitungseigenschaften stark von handelsüblichen Compounds, die mit speziell abgestimmten Hochleistungsrußen zur Verbesserung z.B. der anti-statischen Eigenschaften ausgerüstet sind. In diesen Anwendungen ist der Feststoffpartikelanteil selten höher als 30 - 50 Gew.-%, weshalb diese Compounds in der Verarbeitbarkeit dem reinen Kunststoff ähneln und sehr leicht mit den gleichen Verfahren verarbeitet werden können. Bei den hochleitfähigen Graphit-Compounds mit Feststofffüllgraden von 80 Gew.-% und mehr handelt es sich verarbeitungstechnisch jedoch kaum mehr um einen Kunststoff mit Feststoffpartikelzusatz, sondern eher um Graphit mit einem Kunststoffzusatz als Binde- und Fließmittel.

Aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit der Graphit-Compounds treten bei der Verarbeitung im Spritzgießprozess extrem kurze Einfrier- und Siegelzeiten auf. Demzufolge sind die Fertigungsbedingungen sehr anspruchsvoll und führen mit Massetemperaturen deutlich oberhalb der normalen Verarbeitungstemperaturen des Polymeren sowie sehr hohen Verarbeitungsgeschwindigkeiten zum einen zu einer Vorschädigung des Polymeren im Verarbeitungsprozess, zum anderen aber auch zu einer starken Maschinenbelastung. Der daraus resultierende Betrieb im Bereich der Leistungsgrenze der Spritzgießmaschine stellt hohe Anforderungen an die Steuerung und Regelung. Insofern ist mit Fertigungsproblemen schon bei kleinsten Abweichungen in der Rezeptur (z.B. durch Chargenschwankungen) oder den Verfahrensparametern zu rechnen, wie die Beispiele in Abb. 1.2 zeigen.



*Abb. 1.2: Fertigungsprobleme beim Spritzgießen von Bipolarplatten.
Spritzgießfehler an einer Bipolarplatte (links) und Schaden an einer Rückstromsperre (rechts).*

Die extremen Prozessbedingungen, das enge Verarbeitungsfenster und die hohen Maschinenbelastungen sind bisher limitierende Faktoren für den breiten Einsatz hochgefüllter Graphit-Compounds im Spritzgießverfahren.

Für eine rasche und vollständige Akzeptanz dieser innovativen Werkstoffklasse müssen verschiedene zentrale Fragestellungen geklärt werden. Dringender Bedarf besteht beispielsweise an einer exakten Charakterisierung der Materialien hinsichtlich ihrer rheologischen und thermischen Eigenschaften, zum einen zur Qualitätskontrolle und -sicherung im Herstellungs- und Verarbeitungsprozess, zum anderen als Ausgangsbasis für eine notwendige Anpassung handelsüblicher Spritzgießsimulationsprogramme.

Eine präzise Spritzgießsimulation ist eine wesentliche Voraussetzung für die wirtschaftliche Auslegung und Optimierung neuer innovativer Formteile aus hochgefüllten Graphit-Compounds. Dies setzt jedoch genaue Kenntnisse des speziellen Materialverhaltens – z.B. der Rheologie und der Wärmeleitfähigkeit – dieser relativ jungen Werkstoffklasse voraus. Außerdem muss der Einfluss der thermisch sehr gut leitenden Füllstoffe auf den Wärmeübergang zwischen Formteil und Spritzgießwerkzeug experimentell untersucht und bei der Prozesssimulation berücksichtigt werden.

Neben einer zuverlässigen Spritzgießsimulation ist eine Absicherung gegen die auf kleinste Abweichungen bei der Compoundherstellung zurückzuführenden Verarbeitungsprobleme eine wichtige Voraussetzung für eine Akzeptanz dieser Materialklasse als Werkstoff für Bipolarplatten. Daraus resultiert die Anforderung zur Neuentwicklung eines Premonitoring-Systems, das direkt an der Spritzgießmaschine zur präzisen Prozesssteuerung eingesetzt werden kann.

Zur Lösung dieser Aufgaben sind sowohl Kompetenz auf dem Gebiet der Brennstoffzellentechnik als Schlüsselanwendung hochgefüllter Graphit-Compounds als auch Fachkenntnis auf dem Gebiet der Simulation des Spritzgießprozesses, der Verarbeitung sowie der verarbeitungsrelevanten Charakterisierung von gefüllten Polymerwerkstoffen notwendig. Durch eine interdisziplinäre Zusammenarbeit der beiden Forschungsinstitute "Zentrum für BrennstoffzellenTechnik" (ZBT, Duisburg) und "Deutsches Kunststoff-Institut" (DKI, Darmstadt) werden diese Anforderungen in idealer Weise realisiert.

2. Stand der Technik

2.1 Bipolarplatten in PEM-Brennstoffzellen

PEM-Brennstoffzellen sind elektrochemische Energiewandler, die aus Wasserstoff und (Luft-) Sauerstoff in einer "kalten Knallgasreaktion" elektrische Energie, Wärme und Produktwasser erzeugen. Die beiden Reaktionsmedien – Wasserstoff als Brenngas und (Luft-)Sauerstoff – werden dabei durch eine protonenleitende Membran (kurz MEA – engl.: Membrane Electrode Assembly) voneinander getrennt. Diese Membran besteht in der Regel aus einer Folie auf Basis eines perfluorierten, sulfonierten Polymers und hat die Funktion des Elektrolyten. Zusätzlich dient sie oftmals als Träger des anodischen sowie kathodischen Elektrokatalysators [HEI06]. Die Membran wird beiderseits von einem elektrisch leitfähigen, feinporigen Gasdiffusionsmedium (kurz GDL – engl.: Gas Diffusion Layer) eingefasst, das für einen feinstrukturierten elektrischen Kontakt sowie eine feingliedrige Verteilung der Reaktionsmedien über die Oberfläche der MEA sorgt. Die Zuführung der Reaktionsmedien über die Oberflächen der reaktiven Membran übernehmen die ebenfalls elektrisch leitfähigen Bipolarplatten, die die Membran-GDL-Einheit zu beiden Seiten einfassen. Durch Nutstrukturen an den Oberflächen der Bipolarplatte werden einerseits die Reaktionsgase verteilt, andererseits wird die elektrische Kontaktierung nach außen oder zu einer reaktiven Nachbarzelle ermöglicht. In Abb. 2.1 ist das Funktionsprinzip einer Membranbrennstoffzelle dargestellt.

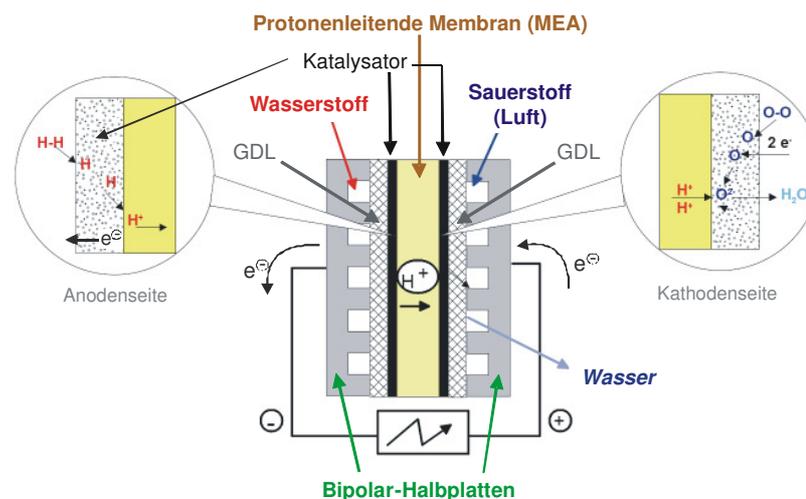


Abb. 2.1: Funktionsprinzip einer Membranbrennstoffzelle [HEI06].

Auf der Anodenseite wird der katalytisch beschichteten Membran Wasserstoff, auf der Kathodenseite (Luft-)Sauerstoff zugeführt. Der Wasserstoff oxidiert an der Katalysatorschicht zu Protonen (H^+), die durch die protonenleitfähige Membran auf die Kathodenseite wandern. Die freien, vom Wasserstoff stammenden Elektronen (e^-) fließen aufgrund der Potentialdifferenz zur Nachbarzelle oder über den äußeren Stromkreis zum Kathodenanschluss des Stacks. Auf der Kathodenseite wird der (Luft-)Sauerstoff (O_2) durch Aufnahme der Elektronen reduziert und verbindet sich zusammen mit den Protonen (H^+) zu Wasser (H_2O) unter Abgabe von thermischer Energie. Die im Wasserstoff gespeicherte chemische Energie wird mit Hilfe der Brennstoffzellenreaktion somit direkt in elektrische Energie umgewandelt.

Der ideale Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle bei flüssigem Produktwasser beträgt 83,3 %, was die Brennstoffzelle zu einem hocheffizienten Energiewandler macht [HEI06, KRE10]. Die Arbeitstemperatur einer Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle liegt bei 50 - 90°C, wobei sie zudem ausgezeichnete Kaltstarteigenschaften aufweist [OSZ06]. In Abb. 2.2 sind die Systemkomponenten einer vom Zentrum für BrennstoffzellenTechnik entwickelten Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle sowie ein 20-zelliger Brennstoffzellen-Stack dargestellt.



Abb. 2.2: PEM-Brennstoffzelle (ZBT).

Systemkomponenten (links) und Brennstoffzellen-Stack (rechts).

Bipolarplatten erfüllen in einer PEM-Brennstoffzelle neben der MEA und den beiden Gasdiffusionsschichten eine Vielzahl entscheidender Aufgaben zur Aufrechterhaltung des elektrochemischen Prozesses. Sie sind die elektrisch und thermisch leitfähigen Kontaktplatten zwischen den einzelnen aktiven Zellen einer Brennstoffzelle, führen die Eduktgase dem System zu, verteilen diese gleichmäßig über die aktiven Flächen der Membranen und leiten ebenso die Produktmedien aus dem Zellstapel heraus. Während des elektrochemischen Prozesses der Brennstoffzelle müssen sie für einen möglichst optimalen und homogenen elektrischen Kontakt

zwischen den einzelnen aktiven Zellen sorgen, um die anodenseitig (Brenngasseite) freiwerdenden Elektronen auf die Kathodenseite (Luft- oder Sauerstoffseite) zu leiten.

Daneben wird über die Bipolarplatten die Prozesswärme abgeführt, wozu diese mit entsprechenden Kühlmedien durchströmt werden oder mit Kühlvorrichtungen versehen sind. Zur Separierung der verschiedenen Medien müssen Bipolarplatten diese gasdicht voneinander trennen, wobei sie keine Porosität aufweisen dürfen.

Die gesamte mechanische Krafteinleitung im Stack zur Erhöhung der elektrischen Kontaktierung wird über die Bipolarplatten übertragen. Ebenso stützen sich alle Dichtungskräfte an ihnen und gegen sie ab.

Neben all diesen Aufgaben unterliegen Bipolarplatten in einer aktiven Brennstoffzelle sehr aggressiven chemischen Bedingungen, denen sie möglichst chemisch inert widerstehen müssen. Im Folgenden sind die Anforderungen an Bipolarplatten stichpunktartig zusammengefasst.

Anforderungen an die chemische Resistenz

- Es liegen sehr geringe pH-Werte in einem Bereich von pH 1 - 4 vor [HUA04, PEI03].
- Die Zellbetriebstemperatur von 50 - 90°C erhöht die chemische Reaktivität im Zellinneren. Bei Hochtemperatur-PEM-Zellen, die bei deutlich über 100°C arbeiten, verstärkt sich dieser Einfluss noch.
- Die sehr feuchte Umgebung (demineralisiertes Wasser) ist chemisch sehr aggressiv.
- Es besteht zwischen den Bipolarplatten ein elektrisches Potential, welches das Auslösen von Ionen zusätzlich verstärkt.
- Verschiedene Untersuchungen zeigen, dass es im Zellbetrieb zu passivierenden Grenzschichten im Bereich der Kontaktstellen zwischen Bipolarplatte und Gasdiffusionsmedium kommen kann, die für eine Steigerung des Kontaktwiderstands verantwortlich sind [KAI03].

Anforderungen an die elektrische Leitfähigkeit

- Das Bipolarplattenmaterial sollte über eine gute elektrische Leitfähigkeit verfügen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass sich der Widerstand einer Bipolarplatte aus verschiedenen Einzelwiderstandskomponenten und weiteren Widerstandseinflüssen zusammensetzt:
 - dem rein ohmschen Widerstandsanteil (auch Bulkwiderstand genannt),

- den Kontaktübergangswiderständen oder auch Oberflächenwiderständen. Diese sind abhängig von der Oberflächenqualität der Platte, dem angrenzenden Kontaktmedium und der applizierten Anpresskraft,
- der Langzeitstabilität der elektrischen Kontaktierung. Passivierte Grenzschichten oder Korrosion der Plattenoberfläche führen zu einem nachhaltigen Einbruch der Brennstoffzellen-Performance bei Langzeitmessungen [OH05].
- Zielwerte für den Gesamtwiderstand für Bipolarplatten in PEM-Brennstoffzellen sind:
 - ein flächenspezifischer Gesamtwiderstand von weniger als $100 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ bei moderaten Betriebsbedingungen,
 - ein flächenspezifischer Gesamtwiderstand von $10 - 30 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ bei höheren Stromdichten ($> 1000 \text{ mA/cm}^2$) [BLU06, HER05].

Anforderungen an die Verarbeitbarkeit

- Möglichst einfache und damit kostengünstige Verarbeitbarkeit.
- Massenproduktionstauglichkeit.
- Spezifische Anforderungen durch die notwendige Geometrie von Bipolarplatten:
 - möglichst geringe Plattendicke bzw. Restwandstärke zwischen den Kanalstrukturen,
 - beidseitig fein strukturiert (Nut-/Steg-Strukturen im Bereich von etwa $0,5 \times 0,5$ bis $1 \times 1 \text{ mm}^2$ [NGU03, YOO05],
 - diverse Bohrungen oder Löchern zur Medienführung,
 - für Brennstoffzellen höherer Leistung ($> 1 \text{ kW}$) werden aktive Flächenbereiche von mehreren hundert Quadratzentimetern benötigt [RUG03],
 - Das Material sollte recyclebar sein.

Anforderungen bezüglich der thermischen Leitfähigkeit

- Möglichst hohe thermische Leitfähigkeit des Bipolarplatten-Materials, um Prozesswärme über Kühlmedien homogen und effektiv aus dem Stack abzuführen.
- Möglichst niedriger thermischer Übergangswiderstand von der Bipolarplatte in das Kühlmedium (abhängig von der Oberflächenstruktur und -beschaffenheit).
- Abgestimmte Form der Bipolarplatte bezüglich der Art der Kontaktierung zu benachbarten Werkstoffen.

- Vermeidung von passivierenden Grenzschichten und Ablagerungen (wirken sich negativ auf die Kühlleistung einer Brennstoffzelle aus, besonders bei hohen Leistungsdichten).

Anforderungen an die Form- und Druckstabilität unter Betriebsbedingungen und über die gesamte Betriebszeit

- Formstabil und druckfest bei mechanischer Beanspruchung durch:
 - eine gleichmäßige Flächendruckbelastung über die aktiven Flächen der Zellen,
 - Linien- bzw. Flächendrucklasten am Rand der Platten aufgrund der Dichtungskräfte,
 - Anpressdruckbelastungen auf die Nutstrukturen der aktiven Fläche.
- Temperaturfest unter den Betriebsbedingungen der Brennstoffzelle.

Anforderungen an die Gasdichtheit

- Keine Schwachstellen wie z.B. Haarrisse, Lunken oder dergleichen.
- Bipolarplatten müssen die Reaktionsgase gasdicht voneinander trennen (Diffusionseigenschaften).
- Gemessene und Grenz-Diffusionsraten von Bipolarplatten (Einschränkung hersteller- bzw. autorenabhängige Vermessungsverfahren):
 - polypropylengebundene Bipolarplatten $< 7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [EIS04],
 - Grenz-Gas-Diffusionsrate von maximal $10^{-4} \text{ cm}^3/\text{s} \cdot \text{cm}^2$ [MEH03].

Anforderungen an Gewicht und Volumen

- Möglichst gering bei ausreichender Stabilität.
- In starkem Maße vom verwendeten Werkstoff und dessen Verarbeitung abhängig.
- Zielgröße: Verringerung der Plattendicke, da aktive Fläche vorgegeben.

Ökonomische und ökologische Anforderungen

- Zur Markteinführung ist eine massive Kostenreduktion aller Komponenten, insbesondere jedoch der Bipolarplatte, zwingend notwendig. Parameter hierfür sind:
 - Verfahren für große Stückzahlen von Bipolarplatten,
 - Flexibilität in der Anpassung der Geometrien auf neue Baugrößen,
 - kurze Prozesskette mit wenigen Verarbeitungsschritten,

- niedrige Rohstoffkosten in €/kg oder €/kW,
- geringer Aufwand bei der Qualitätssicherung (automatische Überwachung).
- Zielkosten von 3 \$/kW für Bipolarplatten [WAN10].
- Aus ökologischen Gründen sollte die Prozesskette möglichst geringe Schadstoffmengen bei der Herstellung der Rohstoffe während der Verarbeitung und bei der Entsorgung freisetzen, d.h.:
 - geringe Partikelemissionen an die Umwelt,
 - wenig chemische Sonderabfälle,
 - keine Teilprozesse mit sehr hohem Energiebedarf,
 - Recyclierbarkeit des Plattenmaterials.

2.2 Werkstoffe für Bipolarplatten

Aufgrund der anspruchsvollen Anforderungen bezüglich chemischer Beständigkeit bei gleichzeitig hoher elektrischer Leitfähigkeit schränkt sich die Auswahl möglicher Werkstoffe für Bipolarplatten deutlich ein. Zu Beginn der Brennstoffzellen-Entwicklungen wurde Graphit aufgrund seiner ausgezeichneten chemischen Resistenz und chemischen Inertheit als geeignetes Material für Bipolarplatten identifiziert. Verwendung fanden vornehmlich gepresste, gasdichte Graphitplatten, die ausschließlich spanend bearbeitbar sind. Graphit zeigt eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit von etwa 700 S/cm [MEP03] und eine ebenso gute thermische Leitfähigkeit. Letztere kann bei Raumtemperatur bis zu 500 W/(m·K) betragen, abhängig von Graphittyp und Ausrichtung der Graphenschichten [SLA62, SLA62, WEI11]. Graphit wäre also auch hinsichtlich seiner elektrischen und thermischen Leitfähigkeit ein hervorragender Werkstoff für Bipolarplatten. Der Grund, dass dieses Material keine nennenswerte Verwendung mehr findet, liegt in seiner aufwändigen Verarbeitung, der Porosität, der Sprödigkeit von Graphit-Bauteilen und den hohen Herstellkosten. Die Brennstoffzellen-Performance von Graphit-Bipolarplatten wird jedoch vielfach als Referenz zur Beurteilung der Qualität alternativer Materialien herangezogen.

Neben reinem Graphit haben sich in den vergangenen Jahren im Wesentlichen zwei Material-Hauptgruppen, metallische Bipolarplatten und graphitbasierte Compoundplatten, für die Anwendung in Bipolarplatten etabliert. Bei den metallischen Bipolarplatten widerstehen austenitische und ferritische Edeltähle auch ohne Oberflächenbeschichtung über längere Zeit den Umgebungsbedingungen einer Brennstoffzelle [HER05]. Daneben wurden und werden Untersuchungen mit verschiedenen Beschichtungen auf unterschiedlichen Substraten

durchgeführt. Diese Beschichtungen sollen der Ausbildung einer passivierenden Grenzschicht sowie Korrosionen und Ionenauslösungen entgegenwirken. An dieser Stelle sei auf folgende Veröffentlichungen verwiesen [HER05, KAI03, MEH03, OH05, SHO03].

Bei den hochgefüllten Compounds für die Anwendung als Bipolarplatten-Material liegt der graphitbasierte Füllstoffanteil über 80 Gew.-%. Dadurch wird im Compound die notwendige thermische und elektrische Leitfähigkeit erreicht. Der geringe Kunststoffanteil führt im Compound gegenüber dem reinen Graphit zu deutlich besserer Verarbeitbarkeit sowie zu höherer Biegefestigkeit, geringerer Spröbruchneigung und verbesserter Gasdichtigkeit des Endprodukts Bipolarplatte. Als Bindermaterialien werden Duroplaste und Thermoplaste verwendet. Die nachfolgende Tabelle stellt einige Vor- und Nachteile verschiedener Materialien für Bipolarplatten gegenüber.

Material	Preis	Verarbeitbarkeit	Bulkwiderstand	Kontaktübergangswiderstand	Dichte	Gaspermeabilität	Korrosionsbeständigkeit	Biegefestigkeit	Warmformbeständigkeit
Edelstahl	++	++	++	-	--	--	--	++	++
Titan	--	--	++	-	--	--	+	++	++
Graphit, rein	--	--	++	++	+/-	0	++	--	++
Glas-kohlenstoff	+	--	+	+	+	--	++	--	++
Duroplast-Compound	+	++	+	+	+	0	++	++	++
Thermoplast-Compound	++	++	+	+	++	0	++	+	+/-

Tab. 2.1: Vor- und Nachteile verschiedener Bipolarplatten-Materialien [NIM06].

Der Vollständigkeit halber sollten auch die in der bisherigen Betrachtung ebenso wie in Tab. 2.1 nicht berücksichtigten expandierten Graphitfolien als weiteres Bipolarplatten-Material erwähnt werden [MEP03]. Neben Vorteilen wie einem geringen Gesamtwiderstand und der Möglichkeit, sehr dünne Platten herzustellen, zeigt dieses Material jedoch auch einige Nachteile. So können Bipolarplatten aus expandierten Graphitfolien im Stack nicht sehr hoch verpresst werden, da es ansonsten zu einem Kollabieren der Kanalstrukturen kommt. Außerdem sind solche Graphitfolien nicht gasdicht, weswegen entweder eine gasdichte Trennfolie – z.B. aus Metall – innerhalb der Bipolarplatte integriert oder die Folien selbst mit einem Polymer imprägniert werden müssen

[BAC01]. Dies führt jedoch wiederum zu einer Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit. In der jüngeren Vergangenheit wurden verschiedene Stacks für Anwendungen als Fahrzeugantrieb mit Bipolarplatten aus Graphitfolien aufgebaut [MEP03]. Derzeit zielen die meisten Entwicklungen für Brennstoffzellen in automobilen Anwendungen jedoch eher auf die Verwendung dünner Metallfolien.

Werden die Vor- und Nachteile der verschiedenen Materialien zusammengefasst und abgewogen, so sind die Parameter Preis, Gewicht und chemische Beständigkeit als die wohl wichtigsten anzusehen. Demzufolge zielen die gegenwärtigen Entwicklungen im Bereich der Bipolarplatten-Materialien und Verarbeitungsprozesse fast ausnahmslos auf die Verwendung von dünnen Edelstahlfolien (mit zusätzlicher Beschichtung) sowie Duroplast- oder Thermoplast-Compounds, da diese Materialien das höchste Potential für eine kostengünstige Massenfertigung von Bipolarplatten haben. Aufgrund der inhärenten chemischen Beständigkeit und der geringen Neigung zur Bildung passivierender Grenzschichten und Ablagerungen sowie der Massenfertigungsmöglichkeiten mit wenigen Verarbeitungsschritten gibt es einen Trend zum Einsatz von Graphit-Polymer-Compounds.

2.3 Fertigung von Bipolarplatten aus Graphit-Polymer-Compounds

Bei der Verarbeitung duroplastisch gebundener Graphit-Compounds zu Bipolarplatten hat sich das Heißpressverfahren als Stand der Technik etabliert. Mit diesem Verfahren können hochgefüllte Compounds zu dünnen und großflächigen Platten verarbeitet werden, die ausgezeichnete elektrische sowie thermische Eigenschaften aufweisen. Dabei lassen sich sowohl unstrukturierte wie auch strukturierte Compoundplatten herstellen. Aufgrund der langen Aushärtezeiten des duroplastischen Compounds im Presswerkzeug ergeben sich jedoch Einschränkungen hinsichtlich der Großserientauglichkeit. Außerdem sind die für Bipolarplatten notwendigen Gasführungslöcher derzeit im Heißpressverfahren nicht vollständig darstellbar. Sie müssen nachträglich entweder durch einen Stanzprozess oder spanend eingearbeitet werden, was zu höheren Fertigungskosten führt [KRE10].

Durch die Verwendung eines höheren Polymeranteils und eines ausbalancierten Füllstoffgemisches können Duroplast-Graphit-Compounds auch spritzgießtechnisch zu Bipolarplatten verarbeitet werden [KRE10]. Beim Duroplast-Spritzgießen wird eine noch nicht fertig vernetzte duroplastische Masse mit niedriger Temperatur in ein heiß temperiertes Werkzeug eingespritzt, wo sie dreidimensional vernetzt und damit aushärtet. Duroplast-Artikel werden im heißen Zustand aus dem Spritzgießwerkzeug entformt. Verfahrensbedingt sind die Zykluszeiten länger und die Nachbearbeitungskosten höher als beim Thermoplast-Spritzgießen.

Das Thermoplast-Spritzgießen ist das am häufigsten verwendete Kunststoffverarbeitungsverfahren. Hier wird eine über Schmelztemperatur erhitzte thermoplastische Formmasse in ein kaltes Werkzeug eingespritzt, wo sie einfriert und anschließend als fertiges Formteil entnommen werden kann. Der klassische Thermoplast-Spritzguss wird als formgebendes Verarbeitungsverfahren schon seit vielen Jahrzehnten zur Massenproduktion von Kunststoffartikeln genutzt. Dabei werden auch Polymere eingesetzt, die bis zu 60 Gew.-% an Füll- und Verstärkungsstoffen beinhalten. Gerade bei hochgefüllten Graphit-Compounds mit thermoplastischer Bindermatrix bietet sich daher das Thermoplast-Spritzgießen als kostengünstiges und reproduzierbares Verfahren für die Serienfertigung von Bipolarplatten an.

Aufgrund des hohen Graphitanteils und der Morphologie des Graphits gestaltet sich ein Spritzgießprozess mit Graphit-Compounds in vielen Punkten gänzlich anders als bei herkömmlichen Kunststoffen. Die hohen Viskositäten und thermischen Leitfähigkeiten der Graphit-Compounds erfordern deutlich höhere Massedrucke und Einspritzleistungen, wobei die erreichbaren Fließweglängen begrenzt sind, besonders bei dem hohen Fließweg/Wandstärken-Verhältnis von Bipolarplatten [KRE10]. Bei der spritzgießtechnischen Verarbeitung von Graphit-Compounds muss daher dem hohen Füllgrad an Graphit Rechnung getragen und der gesamte Prozess auf das Ausgangsmaterial abgestimmt und optimiert werden.

Für die wirtschaftliche Auslegung und Optimierung spritzgegossener Formteile aus hochgefüllten Graphit-Compounds ist eine präzise Spritzgießsimulation unerlässlich. Dies setzt jedoch genaue Kenntnisse des Materialverhaltens sowie eine Anpassung der Spritzgießsimulationsprogramme an diese relativ junge Werkstoffklasse voraus.

3. Forschungsziel

Übergeordnetes Ziel des Projektes war es, innovativen kmU den Zugang zur wirtschaftlichen Entwicklung, Konstruktion und Herstellung von spritzgegossenen Bipolarplatten aus hochgefüllten thermoplastischen Graphit-Compounds zu ermöglichen. Dazu sollten im Projekt die für den Gesamtprozess "Entwicklung → Konstruktion → Herstellung" bedeutsamen Wirkzusammenhänge zwischen Füllstoff, Matrix und Verarbeitung in Bezug auf die rheologischen und thermischen Eigenschaften hochgefüllter Graphit-Compounds analysiert werden.

Werkstoffseitig sollte eine möglichst umfangreiche Charakterisierung hochgefüllter Graphit-Compounds erfolgen, die auch Untersuchungen zum Einfluss des Füllstoffgehalts und der Partikelgröße verschiedenster Graphit- und Leitrüßtypen auf alle für die Prozesssimulation relevanten Compouneigenschaften umfassen. Ferner sollte eine prozessnahe, rheologische Charakterisierung hochgefüllter Graphit-Compounds durch ein neu zu entwickelndes Premonitoring-System ermöglicht werden. Mit dieser Rheologiedüse sollten direkt an der Verarbeitungsmaschine prozessrelevante rheologische Kennwerte unter Berücksichtigung des Einflusses der beim Plastifizieren aufgeprägten Scherung ermittelt werden.

Das verfahrenstechnische Teilziel kann durch den Oberbegriff "aussagekräftige Simulation" beschrieben werden. Hierfür mussten die für die Spritzgießsimulation benötigten Materialkennwerte hochgefüllter Graphit-Compounds an die in den Programmen implementierten Stoffwertmodelle angepasst werden. Weiterhin war der Wärmeübergang zwischen Formteil und Spritzgießwerkzeug zu untersuchen, da der für Simulationsrechnungen anzusetzende Wärmeübergangskoeffizient einen großen Einfluss auf die Berechnungsergebnisse hat. In diesem Zusammenhang sollte auch ein Programm entwickelt werden, mit dessen Hilfe der Wärmeübergangskoeffizient auf der Basis experimentell ermittelter Wärmeströme berechnet werden kann.

Die Ergebnisse der anschließend durchzuführenden Simulationsrechnungen mussten anhand von Spritzgießversuchen an verschiedenen Formteilen aus hochgefüllten Graphit-Compounds überprüft und verifiziert werden. Abschließend sollte mit Hilfe der Spritzgießsimulation eine Optimierung des für die Bipolarplattenherstellung am ZBT eingesetzten Spritzgießwerkzeugs erfolgen.

Ergänzend zu den im Forschungsantrag formulierten Aufgabenstellungen wurde am DKI das zusätzliche Ziel verfolgt, eine umfassende Modellentwicklung zur Beschreibung verschiedenster Compouneigenschaften auf der Basis der Matrix- und Füllstoffeigenschaften zu realisieren.

4. Entwicklung von Polypropylen-Graphit-Compounds

4.1 Materialauswahl

Aufgrund der anspruchsvollen Anforderungen bezüglich chemischer Beständigkeit bei gleichzeitig hoher elektrischer Leitfähigkeit und Verarbeitbarkeit im massenproduktions-tauglichen Spritzgießverfahren schränkt sich die Auswahl möglicher Bipolarplatten-Materialien deutlich ein. Zur Erzielung der je nach Anwendung geforderten elektrischen und thermischen Leitfähigkeit müssen große Anteile an elektrisch und thermisch leitenden Füllstoffen in die ungefüllt hoch isolierende polymere Matrix eingearbeitet werden. Kohlenstoffbasierte Füllstoffe wie Graphit und Ruß eignen sich hervorragend als Füllstoff, um entsprechende Leitfähigkeiten zu erreichen. Da kohlenstoffbasierte Füllstoffe chemisch nahezu inert sind, sind sie darüber hinaus prädestiniert für den Einsatz in chemisch aggressiven Umgebungen oder im direkten Kontakt mit aggressiven Medien. Der nur geringe Anteil des Kunststoffs – als Binder – ermöglicht zum einen die Verarbeitung der hochgefüllten Graphit-Ruß-Polymer-Compounds im Extrusions- und Spritzgießverfahren und bedingt zum anderen eine höhere Biegefestigkeit sowie eine geringere Sprödbruchneigung und Gasdichtigkeit des Endprodukts Bipolarplatte. Als Bindermaterialien für diese massenproduktionstauglichen Verarbeitungsverfahren werden Thermoplaste verwendet. Hier wird die Auswahl der möglichen thermoplastischen Bindermaterialien durch die geforderten elektrischen, mechanischen und chemischen finalen Eigenschaften der Bipolarplatte eingeschränkt. So scheiden hochviskose Matrixmaterialien aus, ebenso solche, die von der chemischen Beständigkeit den Ansprüchen im Brennstoffzellen-Stack nicht genügen, wie das eigentlich in der Verarbeitung niedrigviskos fließende Polyamid. Es wurde daher ein Polypropylen (PP) auf Grund der chemischen Beständigkeit, der guten Verarbeitbarkeit und des Preisfaktors ausgewählt.

Zur systematischen Weiterentwicklung der hochgefüllten Graphit-Compounds wurden neben dem Bindermaterial PP unterschiedliche Graphite und Leitrußtypen, sowie verschiedene Füllstoffgehalte und Füllstoffzusammensetzungen untersucht. Dabei wurden die Einflussgrößen Morphologie, Partikelgröße, Oberfläche und Preis der verwendeten Graphit- und Rußsorten berücksichtigt und im Hinblick auf gute rheologische und elektrische Eigenschaften optimiert. Alle Compounds wurden im Extrusionsverfahren hergestellt und anschließend charakterisiert. Diese Materialentwicklung wurde in drei Stufen durchgeführt:

1. Neun binäre Compoundvarianten (Graphit in PP) mit Füllstoffgehalten von 75/80/85 Gew.-%. Dabei wurden drei verschiedene Graphitsorten mit ungefähr einheitlicher Partikelgröße (D50-Wert) bei jedoch (bedingt durch die Morphologie) unterschiedlichen spezifischen Oberflächen (BET) eingesetzt.

Morphologie	D50-Wert [μm]	BET-Oberfläche [m^2/g]	Bezeichnung
schieferförmig	19,1	4,8	G1
sphärisch	22,5	6,6	G2
expandiert	20,0	27,0	G3

Tab. 4.1: Übersicht der verwendeten Graphitsorten.

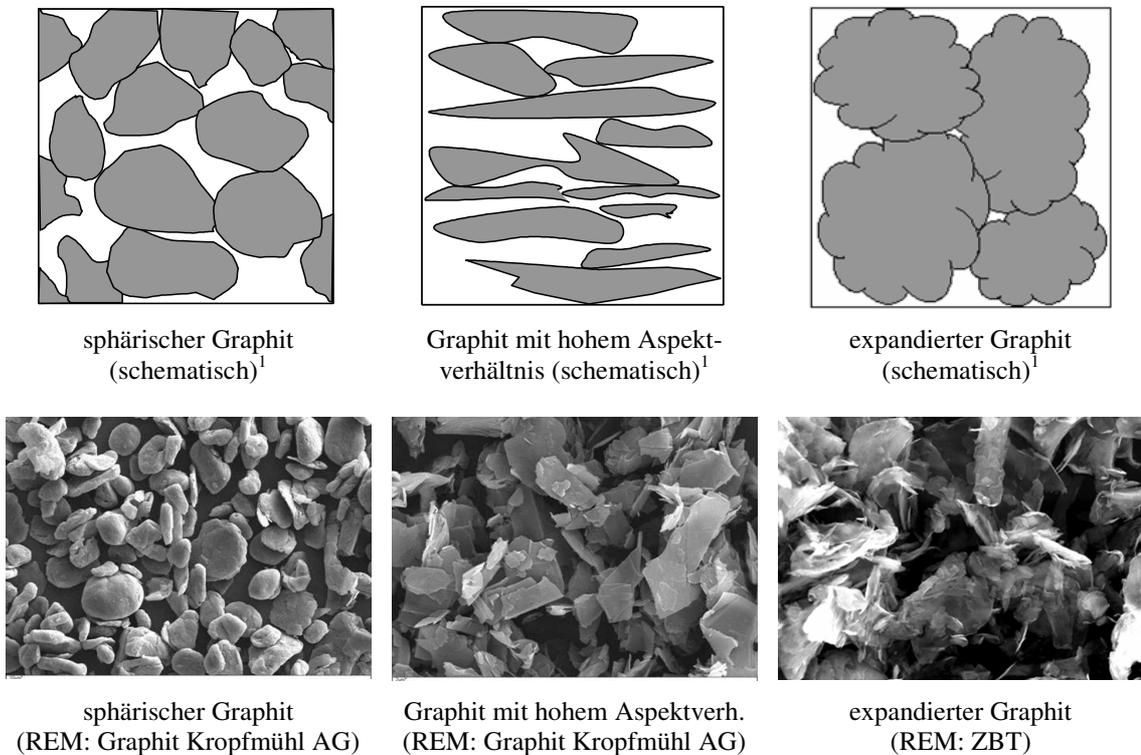
¹ [DER09]

Abb. 4.1: Verwendete Graphitsorten.

- Nach der Auswahl der am besten geeigneten Graphitsorte aus Schritt 1 wurden neun weitere binäre Compoundvarianten mit drei verschiedenen Partikelgrößen der ausgewählten Graphitsorte hergestellt. Auch hier wurden je Partikelgröße drei unterschiedliche Füllgrade von 75/80/85 Gew.-% produziert.
- Wiederum nach der Auswahl der am besten geeigneten Graphitpartikelgröße aus Schritt 2 wurden sechs ternäre Compoundvarianten unter Zugabe verschiedener Leitfähigkeitsrußtypen

und Rußgehalte von 3, 6 bzw. 9 % hergestellt. Es wurden dabei zwei verschiedene Rußsorten eingesetzt, die sich in ihrer spezifischen Oberfläche unterscheiden.

Das nach Durchführung dieser Versuchsmatrix ermittelte Material mit optimalem Füllgrad, optimaler Graphitsorte und -partikelgröße sowie optimalem Leitfähigkeitsruß und Rußgehalt wurde anschließend in größeren Mengen compoundingiert und für die im weiteren Projektverlauf vorgesehenen Untersuchungen am ZBT sowie am DKI eingesetzt.

4.2 Compoundierprozess

Das Technikum des ZBT verfügt zur Herstellung der hochgefüllten Compoundmaterialien über verschiedene Verarbeitungstechnologien. So steht zum einen ein Doppelschneckenextruder (Fa. Thermo, PTW25), bei dem die Grenze für die Compoundierung höchstgefüllter Materialien bei einem Durchsatz von 12 kg/h (reines PP ca. 100 kg/h) liegt, sowie ein Vielwellenextruder (Ringextruder RE3, Fa. Extricom) mit einem Massendurchsatz an hochgefülltem Compound von 60 kg/h (reines PP ca. 1000 kg/h) zur Verfügung. Die deutlich geringeren Massendurchsätze sind den hohen Füllstoffanteilen geschuldet. Zum einen müssen sehr große Volumenanteile an Füllstoffen in den Extruder zwangseingespeist werden, was zu Einzugslimitierungen (in Abhängigkeit der verwendeten Füllstoffe) führt. Ein weiterer limitierender Aspekt ist die Schmelzetemperatur, da es sich um einen stark temperaturabhängigen Verarbeitungsprozess handelt. Die Einhaltung eines materialgerechten Temperaturbereichs stellt sich während der Compoundierung als die größte Anforderung heraus, da bereits kleine Änderungen im Prozess zu deutlichen Temperatursteigerungen und somit zu Materialschädigungen führen. Die am ZBT entwickelte Compoundherstellung arbeitet in einem für das Material kritischen Temperaturbereich nahe der Zersetzungstemperatur. Eine Übertragung dieses temperaturbegrenzten Herstellungsprozesses auf größere Doppelschneckenextruder (größere Schneckendurchmesser) ist daher ein nicht triviales Unterfangen. Um dennoch eine Compoundherstellung im industrienahen Massenproduktionsmaßstab demonstrieren zu können, steht dem ZBT ein Vielwellenextruder zur Verfügung. Die Ringextrudertechnologie ist eine konsequente Weiterentwicklung des gleichläufigen Doppelschneckenextruders, bei dem zwölf kreisförmig angeordnete Schneckenwellen, die dicht ineinander greifen und gleichsinnig um die jeweils eigene Achse drehen, um einen ortsfesten Kern angeordnet sind. Die folgenden Abbildungen zeigen schematisch die Anordnung der zwölf Schnecken und die Düsenplatte mit austretendem Compoundmaterial.

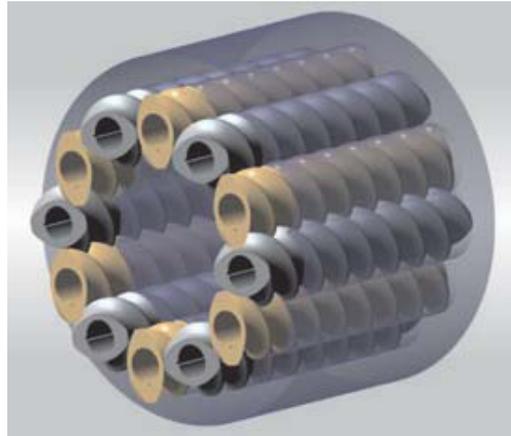


Abb. 4.2: Anordnung der Schnecken des Ringextruders.

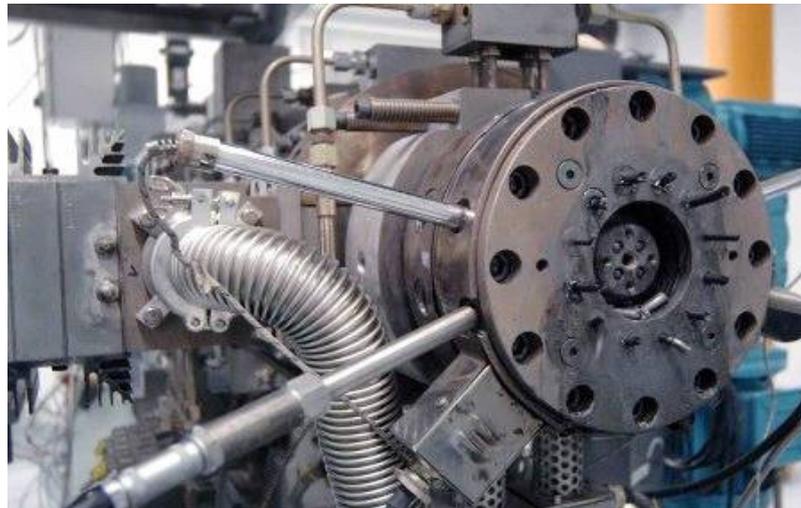


Abb. 4.3: Produktion von hochgefülltem Compound am Ringextruder.

Die Erfassung von Prozessparametern wie z.B. Drehzahl, Drehmoment oder Schmelztemperatur und anliegender Schmelzedruck ist bei der Compoundierung an Doppelschnecken- sowie Ringextruder möglich. Die entsprechenden Größen werden über ein Prozessleitsystem erfasst, ausgelesen und archiviert. Die Auswertung dieser Daten liefert Aussagen sowohl zum Material als auch zum Prozessverhalten bei der Herstellung hochgefüllter Compoundmaterialien. Beispiele hierfür sind der spezifische mechanische Energieeintrag und erste Aussagen zur Rheologie der Schmelze.

4.3 Charakterisierung der Materialeigenschaften

4.3.1 Bestimmung der Dichten und Füllstoffgehalte

Zur Bestimmung der Dichte von hochgefüllten Compoundmaterialien wird am ZBT ein Ultrapycnometer (Fa. Quantachrome) eingesetzt, welches die wahre Dichte von Pulvern oder kompakten Festkörpern vollautomatisch ermitteln kann. Dies kann zur Unterscheidung und Qualitätsbeurteilung von Compoundmaterialien genutzt werden. Das Messverfahren basiert auf der Norm DIN 66137 in der unter Punkt 2 die Gaspyknometrie beschrieben wird. Grundlage des Verfahrens ist der Zusammenhang der Dichte eines Stoffes als Quotient aus Masse und Volumen. Die Dichte des Feststoffes wird allein auf sein wahres Volumen bezogen, daher müssen offene Poren oder Lunker im Material ausgeschlossen werden. Zur Bestimmung dieses wahren Feststoffvolumens dient Helium, da es aus sehr kleinen Atomen besteht und somit auch in kleinste Poren des Materials diffundiert und eine Bestimmung des wahren Volumens ermöglicht. Zunächst wird das Probengewicht ermittelt, dann die Probe in die kalibrierte Messkammer gegeben und das Volumen durch Druckmessung (Ideales Gasgesetz) bestimmt. Dazu werden die vorab getrockneten Proben in der Probenkammer mit Helium umspült (stetiger Gasstrom oder pulsartige Spülzyklus). Die Spüldauer kann je nach Material (Bestandteile, Restfeuchte, Feinteiligkeit und Feinporigkeit) variiert werden. Die Temperierung der Messkammer erhöht die Präzision der Messergebnisse und liefert immer gleiche Messbedingungen. Aus der Probenmasse und dem bestimmten wahren Volumen wird dann die Dichte berechnet.

Am Deutschen Kunststoff-Institut wird eine hydrostatische Waage zur Dichtebestimmung eingesetzt. Mit Hilfe des Auftriebsverfahren nach DIN EN ISO 1183-1 (Verfahren A) kann die tatsächliche Dichte einer Kunststoffprobe (inklusive Lunker) ermittelt werden. Der Füllstoffgehalt von Compoundmaterialien wird mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) bestimmt. Bei der TGA wird eine genau eingewogene Materialprobe erhitzt und das Probengewicht als Funktion der Temperatur gemessen. Die Änderung der Probenmasse lässt Rückschlüsse auf Art und Anteil der polymeren Probenbestandteile und deren Massenanteile zu.

4.3.2 Ermittlung der rheologischen Eigenschaften

Für die Untersuchung der scherabhängigen Viskosität steht am DKI ein Hochdruck-Kapillarrheometer Rosand RH7 der Firma Malvern Instruments Ltd. zur Verfügung. Das Rheometer arbeitet mit zwei Kolben und trägt die Schmelze einerseits durch die Messdüse, deren Geometrie durch ihr Länge/Durchmesser-Verhältnis (L/D) gekennzeichnet ist, und andererseits

durch die sogenannte Nulldüse aus. Die Nulldüse weist zwar den gleichen Durchmesser D wie die Messdüse auf, sie besitzt jedoch keinen Fließkanal der Länge L und stellt nur eine Blende dar (Abb. 4.4). Die Stempelkraftaufbringung geschieht durch eine Spindel und wird auf beide Kolben verteilt. Beim Übergang der Polymerschmelze in die Kapillare und beim Austritt treten Ein- und Auslaufeffekte auf. Beim Eintritt wird die Schmelze eingeschnürt, beim Austritt aus der Kapillare relaxiert sie. Dadurch entstehen Impulsverluste, die in einen gemessenen Druckverlust Δp_{gem} mit eingehen. Durch die besondere Anordnung der Düsen im Doppel-Kapillarrheometer ist es möglich, die Einlaufdruckverluste Δp_E und somit auch die wahren Druckverluste Δp auf einfache Weise zu ermitteln.

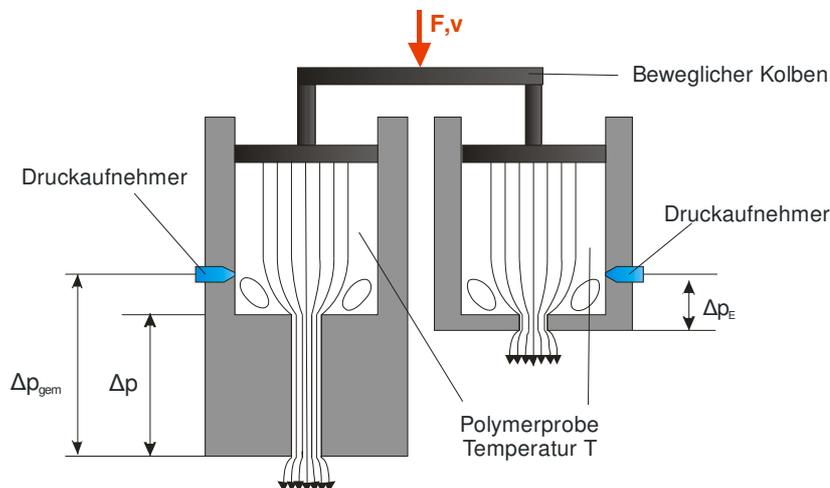


Abb. 4.4: Doppel-Kapillarrheometer (Messprinzip).

Zur Ermittlung der Viskosität η muss die Schubspannung τ und die Scherrate $\dot{\gamma}$ an einem Ort bekannt sein. Beim Kapillarrheometer wird die Wand als Ort mit der maximalen Schubspannung (Wandschubspannung τ_w) und maximalen Scherrate (Wandscherrate $\dot{\gamma}_w$) gewählt, so dass für die Viskosität gilt:

$$\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w}. \quad (4.1)$$

Die Wandschubspannung ergibt sich aus der Düsengeometrie und der korrigierten Druckdifferenz Δp :

$$\tau_w = \frac{\Delta p D}{4 L} . \quad (4.2)$$

Die Scherrate kann bei einer Newtonschen Flüssigkeit aus dem vorgegebenen Volumenstrom \dot{V} berechnet werden:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{32 \dot{V}}{\pi D^3} . \quad (4.3)$$

Danach muss eine Korrektur erfolgen, die das Nicht-Newtonsche Fließverhalten von Polymerschmelzen berücksichtigt und als WEIßENBERG-RABINOWITSCH-Korrektur bezeichnet wird. Dazu werden die Werte von Druckverlust (Wandschubspannung, Gleichung (4.2)) und Volumenstrom (Wandscherrate, Gleichung (4.3)) in doppelt-logarithmischer Darstellung aufgetragen und der sich ergebende Anstieg durch punktweises Differenzieren berechnet (Abb. 4.5).

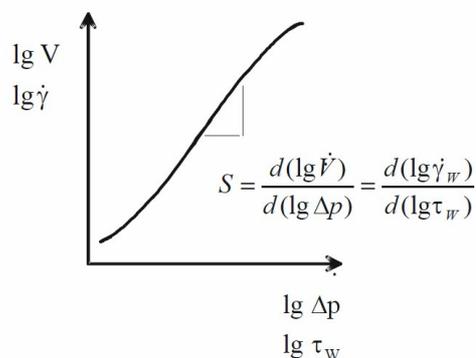


Abb. 4.5: Ermittlung der korrigierten Scherraten an Kapillaren nach RABINOWITSCH.

Die korrigierte Scherrate $\dot{\gamma}_{korr}$ für Kapillaren ergibt sich dann nach folgender Gleichung:

$$\dot{\gamma}_{korr} = \frac{1}{4} \dot{\gamma}_w (3 + S) . \quad (4.4)$$

4.3.3 Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit von hochgefüllten Polymerproben wird am Deutschen Kunststoff-Institut mit Hilfe einer Flash-Apparatur bestimmt (LFA 447 NanoFlash, NETZSCH-Gerätebau GmbH). Das Messprinzip der Apparatur ist in Abb. 4.6 schematisch dargestellt. Beim Flash-Verfahren wird die Vorderseite einer scheibenförmigen Probe mit einem kurzen Lichtimpuls bestrahlt. Der Wärmeimpuls wandert durch die Probe und erwärmt die Probenrückseite, wo der zeitliche Verlauf des Temperaturanstiegs mittels eines Infrarot-Detektors erfasst wird. Eine mathematische Analyse der gemessenen Temperatur-Zeit-Funktion ermöglicht die Berechnung der Temperaturleitfähigkeit. Dieses erfolgt in der Analysesoftware, die für den jeweiligen Anwendungsfall verschiedene mathematische Modelle zur Verfügung stellt.

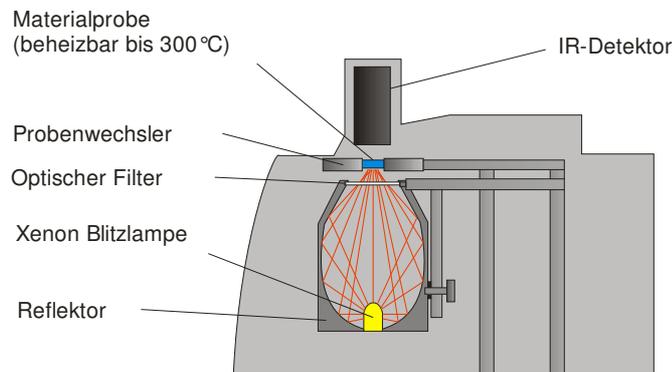


Abb. 4.6: Flash-Apparatur (Messprinzip).

Aus der Temperaturleitfähigkeit a , der spezifischen Wärmekapazität c_p und der Dichte ρ der Probe lässt sich die Wärmeleitfähigkeit λ einfach berechnen:

$$\lambda = \rho \cdot c_p \cdot a . \quad (4.5)$$

4.3.4 Ermittlung der elektrischen Eigenschaften

Die Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit von hochgefüllten Compoundmaterialien erfolgt am ZBT an spritzgegossenen Probekörpern. Diese werden mit einer Kolbenspritzgießmaschine (Haake, MiniJet II) hergestellt. An der Maschine lassen sich unter einem maximalen

Einspritzdruck von 1200 bar kreisförmige, unstrukturierte Probekörper (Durchmesser = 30 mm, Dicke = 2 mm) schnell und reproduzierbar herstellen. Es können Schmelzetemperaturen von bis zu 400°C, sowie eine Temperierung der Kavität von 250°C realisiert werden. Um die Reproduzierbarkeit bei der Prüfkörperherstellung zu gewährleisten, ist die Maschine mit einer numerischen Steuerung ausgestattet. Alle Prozessparameter wie Temperatur (getrennt für Einspritzzylinder und Werkzeug), Höhe und Dauer von Einspritz- und Nachdruck werden von der Steuerung überwacht. Die folgende Abbildung zeigt die Minispritzgießmaschine, das geöffnete Werkzeug und einen spritzgegossenen Probekörper mit Anguss.

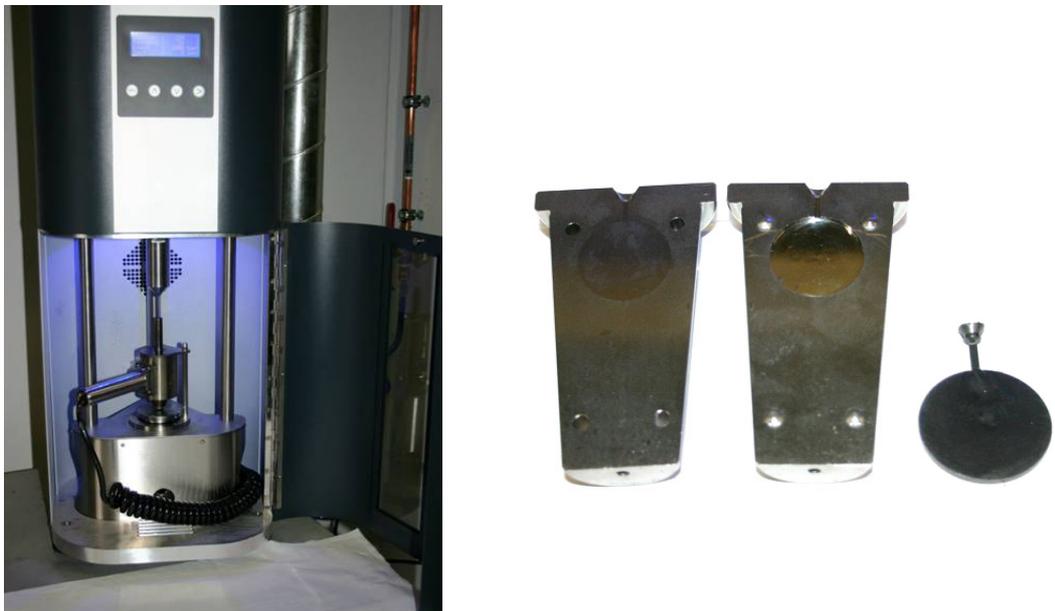


Abb. 4.7: Kolbenspritzgießmaschine (rechts: geöffnetes Werkzeug mit Formteil).

Die Probekörper werden anschließend in einer Vierpol-Messapparatur vermessen und die materialspezifischen Widerstände ermittelt. Durch das verwendete Vierpol-Messverfahren ergeben sich neben dem spezifischen Durchgangswiderstand R_D und dem Gesamtwiderstand der Probe R_{ges} (mit den Gasdiffusionsmedien) auch der Bulk- (Innenwiderstand) R_Ω sowie der Kontaktübergangswiderstand (Oberflächenwiderstand) R_K der Proben. Die folgende Abbildung zeigt die Widerstandsmessapparatur mit eingelegtem Probekörper und den schematischen Aufbau der Messapparatur.

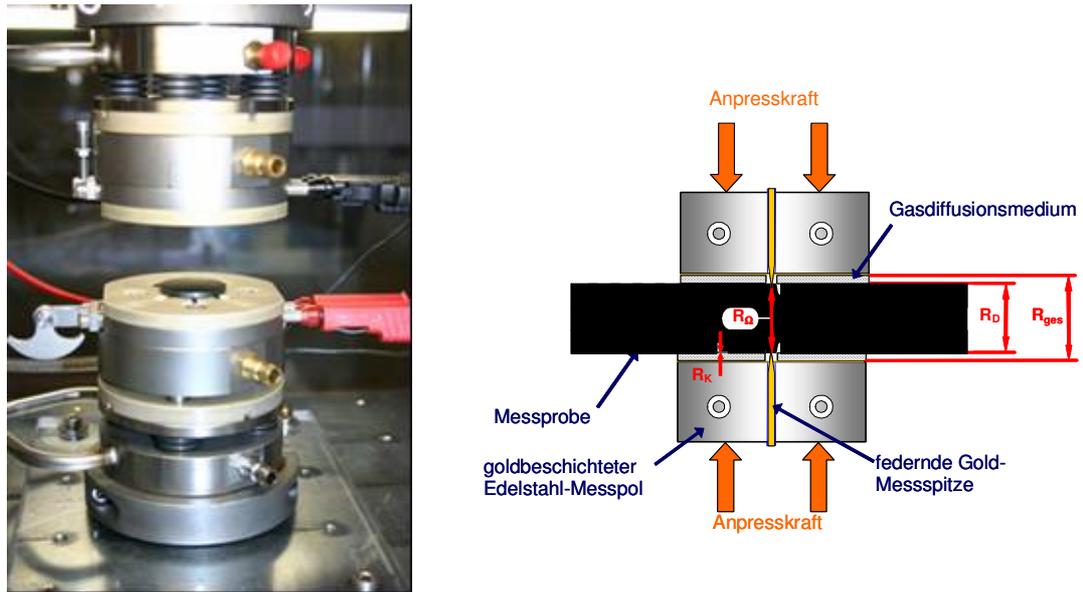


Abb. 4.8: Messapparatur mit eingelegtem Probekörper (rechts: schematischer Messaufbau).

4.3.5 Ermittlung der mechanischen Materialkennwerte

Die Herstellung der Probekörper zur Ermittlung der mechanischen Materialkennwerte ($L \times B \times H$: 38 x 25 x 2 mm) wurde, entsprechend den elektrischen Probekörpern, durchgeführt. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden alle Proben bei gleichen Verarbeitungsparametern verspritzt. Je Compoundmaterial wurden 10 Probekörper spritzgegossen und mit Hilfe eines 3-Punkt-Biegeversuchs (in Anlehnung an die DIN EN ISO 178:2008-07) die Biegefestigkeit (maximale Biegespannung), die maximale Biegedehnung und der Biegemodul ermittelt. Der Probekörper wird dazu auf zwei Auflagern platziert und durch die Druckfinne – mit einer konstanten Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/s – durchgebogen bis der Bruch eintritt. Während der Prüfung werden die aufgebrachte Kraft und Durchbiegung gemessen. Die folgende Abbildung zeigt die Apparatur mit eingelegtem Probekörper und beispielhafte Messkurven. Es wird deutlich, dass sich die hochgefüllten Compoundmaterialien spröde verhalten und vor dem Fließen brechen. Die Randfaserdehnung wird nicht erreicht.

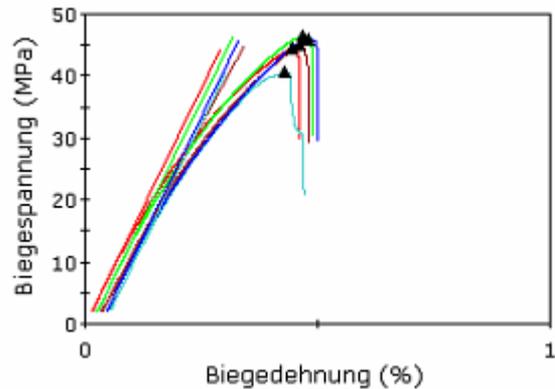
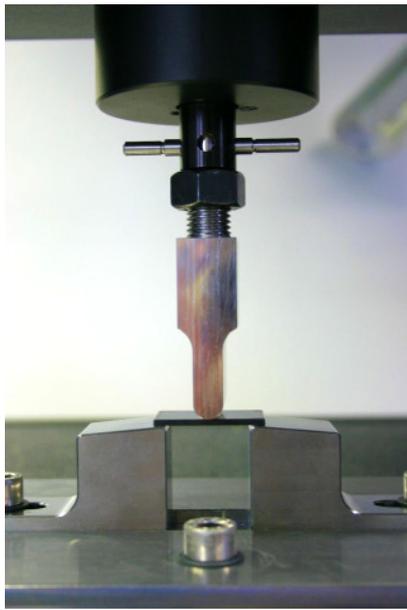


Abb. 4.9: Apparatur für 3-Punkt-Biegeversuch (rechts: Spannungs-Dehnungs-Kurven).

4.4 Binäre Compoundvarianten mit verschiedenen Graphittypen

Im Folgenden werden die ausgewerteten Compoundierparameter und die am Compound sowie an spritzgegossenen Proben ermittelten Kennwerte der ersten Stufe der Materialoptimierung vergleichend gegenübergestellt. Es wurden insgesamt neun binäre Compounds am Ringextruder mit Füllstoffgehalten von 75/80/85 Gew.-% hergestellt und drei unterschiedliche Graphitsorten eingesetzt. Während der Compoundierung wurden die Drehzahl, das Drehmoment, der Massedruck, die Massetemperatur und der Durchsatz aufgezeichnet, sowie der spezifische Energieeintrag berechnet. Es wurden die Compoundierparameter für jedes Compound dementsprechend angepasst, dass bei möglichst hohem Durchsatz die Massetemperatur in einem nicht kritischen Verarbeitungsbereich bleibt. Das folgende Diagramm zeigt beispielhaft die Compoundierparameter der Compounds mit schieferförmigem Graphit, beginnend mit dem niedrigsten Füllgrad.

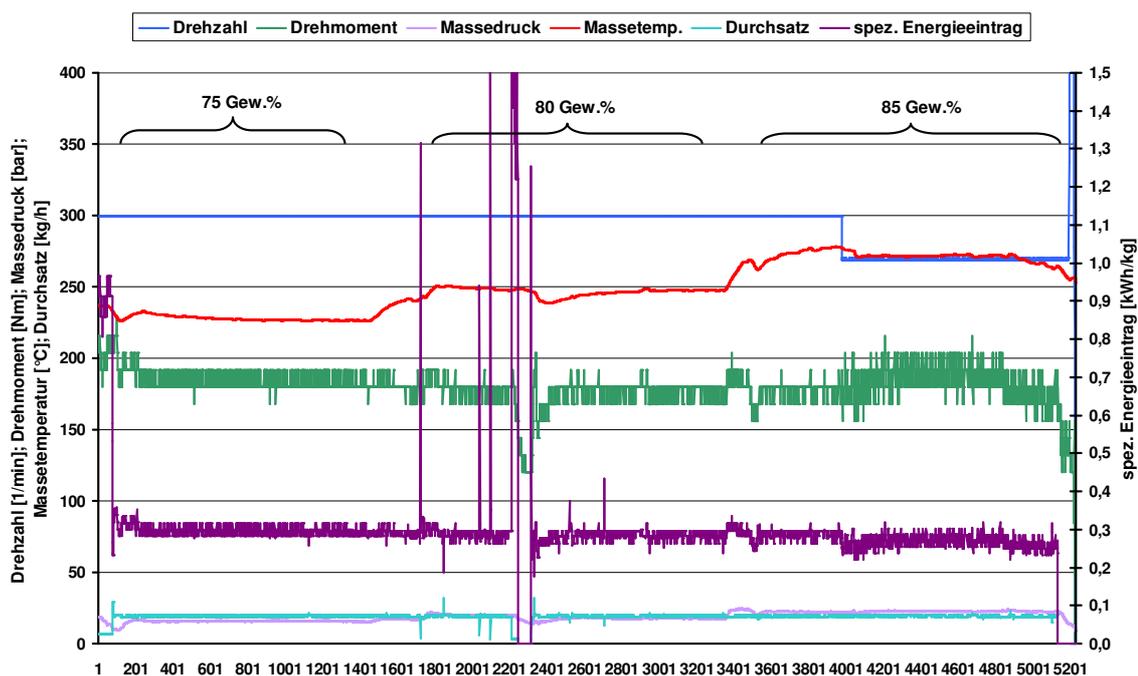


Abb. 4.10: Compoundierparameter der Compounds mit schieferförmigem Graphit (3 Füllgrade).

Es wird deutlich, dass mit steigendem Füllstoffanteil durch die somit vermehrt eingebrachte Scherenergie zwischen den Füllstoffpartikeln untereinander aber auch beim Kontakt zu den Schnecken oder dem Gehäuse, die Schmelztemperatur deutlich ansteigt. Es wurde daher beim Füllgrad von 85 Gew.-% die Drehzahl reduziert um einen weiteren Anstieg der Masse-temperatur zu verhindern. Es konnte ein Durchsatz von 20 kg/h in einem stabilen Produktionsprozess erreicht werden.

Graphitsorte	Morphologie	Durchsatz [kg/h]
G1	schieferförmig	20
G2	sphärisch	40
G3	expandiert	10

Tab. 4.2: Durchsätze am Ringextruder (stabiler Produktionsprozess).

4.4.1 Dichten und Füllstoffgehalte

Die Füllstoffzugabe erfolgt am Ringextruder über Gravimetrien, welche die Füllstoffe in einen Sidefeeder überführen, der diese zwangsweise in die Schmelze im Extruder fördert. Das Gravimetrieverhalten wurde über den gesamten Herstellungsprozess aufgezeichnet und wurde zur Kontrolle der Füllstoffgehalte herangezogen. Aus diesem Grund wurden ebenfalls die Compound-Dichten am Gaspyknometer vermessen und gegenübergestellt. Es lassen sich deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Füllstoffanteilen in den Compounds feststellen. Es konnten nur geringe – nicht signifikante Unterschiede – zwischen den einzelnen Graphit-Morphologien in den Dichten der Compounds festgestellt werden.

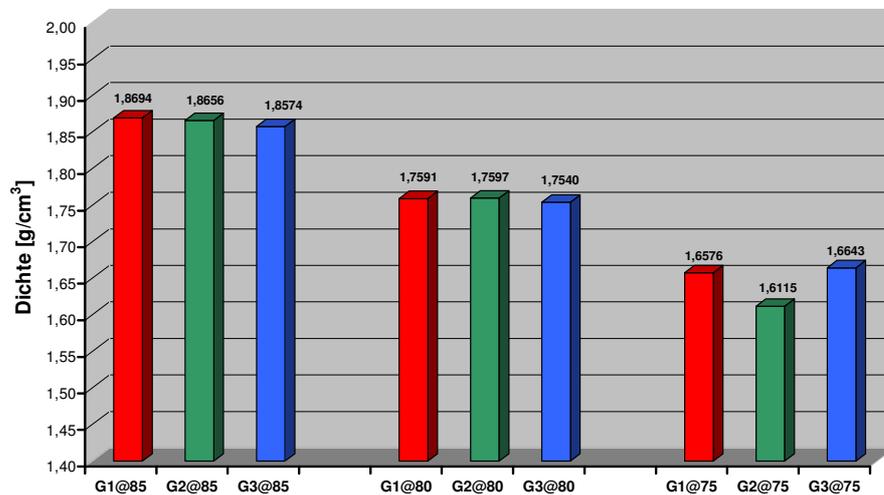


Abb. 4.11: Dichten der binären Compounds.

4.4.2 Rheologische Eigenschaften

In den nachfolgenden Abbildungen sind die am Kapillarrheometer des DKI gemessenen Viskositätskurven der binären Compounds dargestellt (Abb. 4.12 bis Abb. 4.14). Um den Einfluss des Graphittyps zu veranschaulichen wurden die Fließkurven von Materialien mit gleichem Graphitgehalt jeweils in einem Diagramm zusammengefasst. Es zeigt sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Graphittyp bzw. spezifischer Oberfläche und den rheologischen Eigenschaften. Die mit expandiertem Graphit gefüllten Compounds (G3@x) weisen deutlich höhere Viskositäten auf als diejenigen mit sphärischem oder schieferförmigem Graphit.

Erwartungsgemäß nehmen die Viskositäten mit dem Graphitgehalt zu. Die teils geringen Unterschiede werden jedoch von Messunsicherheiten überlagert. Insbesondere bei den Compoundvarianten G1@80 und G1@85 wurden Druckschwankungen während der Messungen am Kapillarrheometer beobachtet, die auf Materialinhomogenitäten hindeuten könnten.

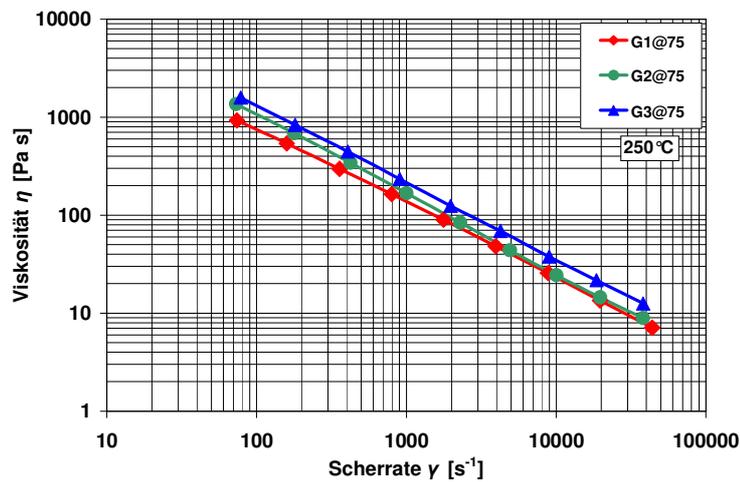


Abb. 4.12: Viskositäten der binären Compounds (Füllgrad 75 Gew.-%).

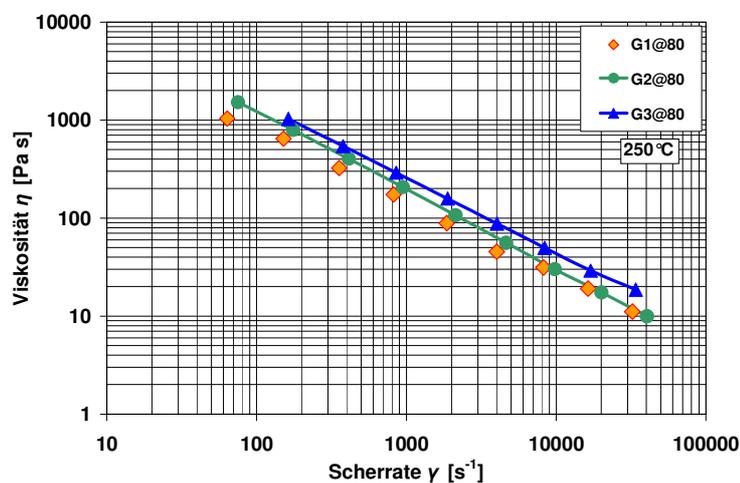


Abb. 4.13: Viskositäten der binären Compounds (Füllgrad 80 Gew.-%).

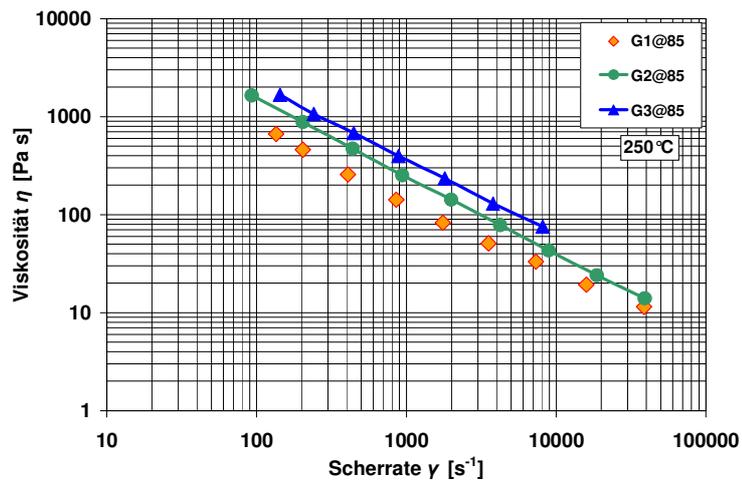


Abb. 4.14: Viskositäten der binären Compounds (Füllgrad 85 Gew.-%).

4.4.3 Thermische Eigenschaften

Die Wärmeleitfähigkeit der binären Compounds wurde am Deutschen Kunststoff-Institut mit der Flash-Methode ermittelt. Hierfür wurden spritzgegossene, scheibenförmige Probekörper vom ZBT zur Verfügung gestellt (siehe Kapitel 4.3.4). Die Flash-Apparatur des DKI bietet die Möglichkeit, richtungsabhängige Materialeigenschaften zu bestimmen. Mit Hilfe geeigneter Probenhalterungen und Blenden kann die thermische Leitfähigkeit einer Materialprobe einerseits in der Plattenebene (in-plane) und andererseits orthogonal zur Plattenebene (through-plane) ermittelt werden (Abb. 4.15).

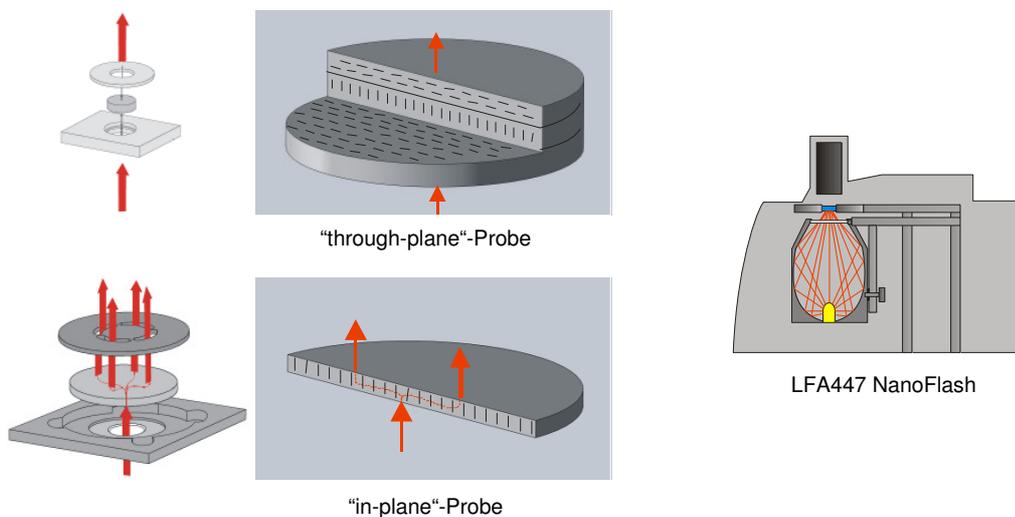


Abb. 4.15: Probengeometrie und Messrichtung (Flash-Apparatur).

Zunächst wurde die richtungsabhängige Wärmeleitfähigkeit der verwendeten Graphitsorten untersucht. Hierfür stellte die Graphit Kropfmühl AG gepresste Platten aus schieferförmigem, sphärischem und expandiertem Graphit zur Verfügung (siehe Abb. 4.1). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen, die in Abb. 4.16 zusammengefasst sind, zeigen eine starke Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Messrichtung. Die in der Plattenebene (in-plane) ermittelten Wärmeleitfähigkeiten der Graphite liegen um ein Vielfaches über den orthogonal zur Plattenebene (through-plane) ermittelten Werten.

Aus der hexagonalen Kristallstruktur des Graphits und der extremen Richtungsabhängigkeit der Bindungskräfte resultiert eine deutliche Anisotropie der mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften. Die Wärmeleitung erfolgt im Graphit hauptsächlich durch Gitterwellenleitung entlang der Graphenebenen, was sich auch in den Werten für die Wärmeleitfähigkeit widerspiegelt. Senkrecht zu den Graphenschichten leitet Graphit wesentlich schlechter [IGF09]. Es ist daher davon auszugehen, dass beim Pressen der Graphitplatten die Graphenlagen vorzugsweise in der Plattenebene ausgerichtet wurden. Der höchste Anisotropiegrad liegt in den Proben aus expandiertem Graphit (G3_M) vor, gefolgt vom schieferförmigen Graphit (G1_M). Die geringste Richtungsabhängigkeit weist der sphärische Graphit (G2_M) auf.

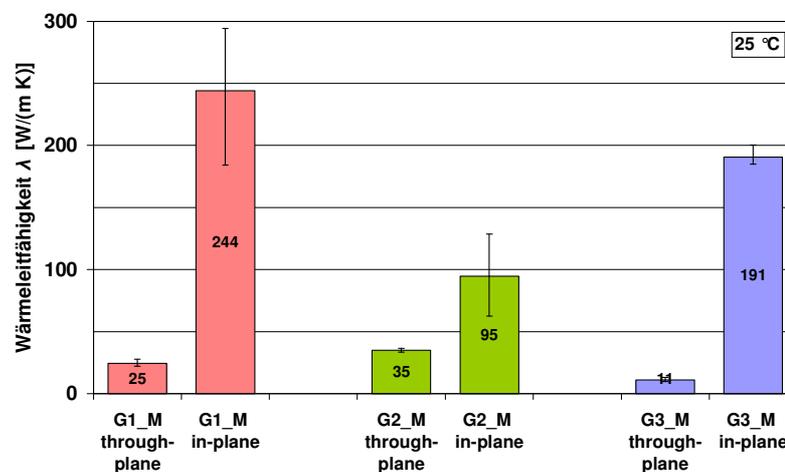


Abb. 4.16: Richtungsabhängige Wärmeleitfähigkeiten verschiedener Graphittypen.

Beim Spritzgießen von Polymeren mit stab- oder plättchenförmigen Füll- und Verstärkungstoffen kommt es zu einer strömungsinduzierten Ausrichtung der Partikel. Diese Effekte treten auch bei der Verarbeitung hochgefüllter Graphit-Compounds auf, wie die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme in Abb. 4.17 zeigt. In den wandnahen Scherzonen werden die Graphitpartikel

in Fließrichtung orientiert. In der ausgeprägten Kernzone sind die Partikel infolge der Quellströmung vorzugsweise senkrecht zur Fließrichtung ausgerichtet.

Bei der Interpretation der nachfolgenden Ergebnisse müssen die zuvor aufgeführten Erläuterungen bezüglich innerer Struktur der Formteile, Probenpräparation, Messrichtung und Anisotropie der Füllstoffpartikel beachtet werden.

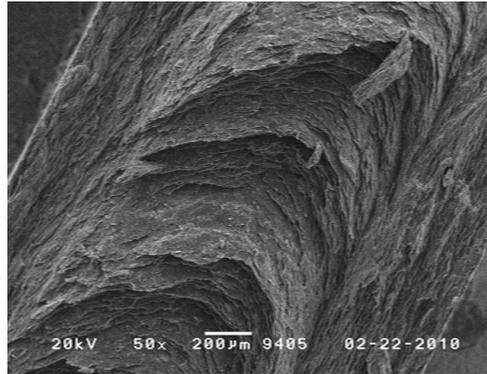


Abb. 4.17: Bruchfläche einer spritzgegossenen Platte.

Polypropylen-Graphit-Compound mit 80 Gew.-% Füllgrad (REM-Aufnahme).

In Abb. 4.18 sind die orthogonal zur Plattenebene (through-plane) ermittelten Wärmeleitfähigkeiten der binären Compounds zusammengefasst. Die Ergebnisse wurden an unbearbeiteten spritzgegossenen Proben erzielt, deren Schichtenstruktur vollständig erhalten blieb. Diese Prüfanordnung ist für eine prozessnahe Ermittlung von Kennwerten von besonderer Bedeutung, da beim Spritzgießen die Wärmeleitung zur Werkzeugwand hin dominiert. Abb. 4.19 und Abb. 4.20 zeigen thermische Leitfähigkeitswerte, die an spanend bearbeiteten Proben in der Plattenebene (in-plane) und senkrecht dazu ermittelt wurden. Bei der spanenden Bearbeitung der 2 mm dicken Proben wurden jeweils 0,5 mm der Probenober- und -unterseite abgetragen.

Die Wärmeleitfähigkeitswerte der binären Compounds weisen mitunter sehr große Streuungen auf. Dennoch ist der Einfluss des Graphitgehalts gut erkennbar. Er äußert sich bei steigendem Füllstoffanteil weitestgehend in einer Zunahme der Wärmeleitfähigkeit in beiden Messrichtungen. Orthogonal zur Plattenebene werden an bearbeiteten Probekörpern (Abb. 4.19) signifikant höhere Wärmeleitfähigkeiten ermittelt als an unbearbeiteten (Abb. 4.18). Ursächlich hierfür ist die Änderung der Schichtenstruktur. Bei der Bearbeitung der Proben werden die in der Plattenebene orientierten Randschichten weitestgehend entfernt. Die verbleibende Kernzone begünstigt aufgrund der hier vorherrschenden Orientierung der Graphitpartikel den Wärmetransport orthogonal zur Plattenebene. Analog hierzu verhalten sich die in der

Plattenebene (Abb. 4.20) ermittelten Wärmeleitfähigkeiten, die gegenüber den Kennwerten aus Abb. 4.19 ebenfalls deutlich abfallen. Außerdem zeigen sich Einflüsse des Graphittyps. Bei den orthogonal zur Plattenebene an unbearbeiteten Proben ermittelten Werten ist mit zunehmender spezifischer Oberfläche des Graphits (siehe Tab. 4.1) eine klare Tendenz hin zu steigenden Wärmeleitfähigkeiten zu erkennen (Abb. 4.18). Abweichend von diesem Trend verhält sich nur die Materialprobe G1@80.

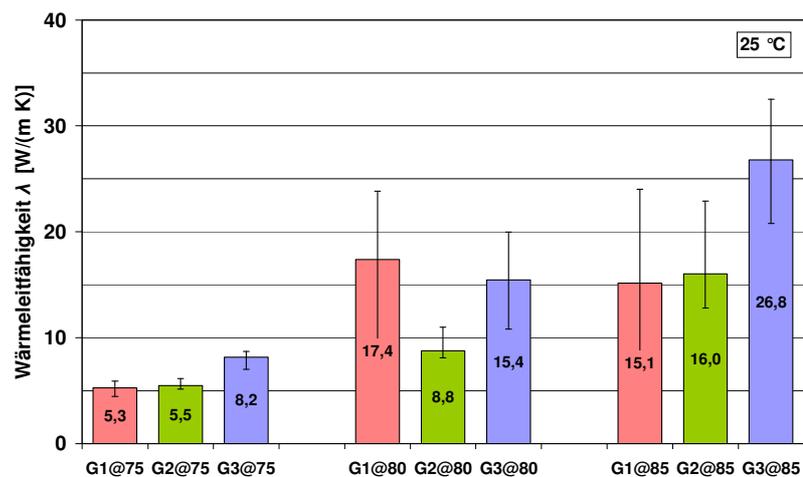


Abb. 4.18: Wärmeleitfähigkeiten der binären Compounds.

Messrichtung: through-plane (Probenoberflächen unbearbeitet).

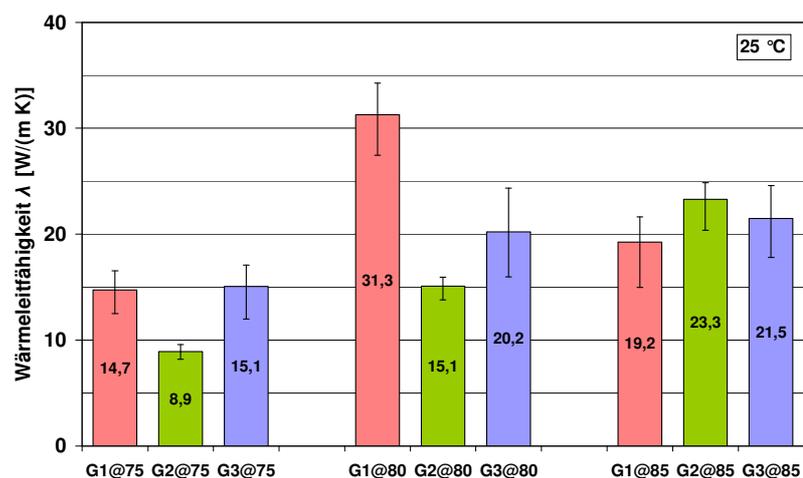


Abb. 4.19: Wärmeleitfähigkeiten der binären Compounds.

Messrichtung: through-plane (Probenoberflächen bearbeitet).

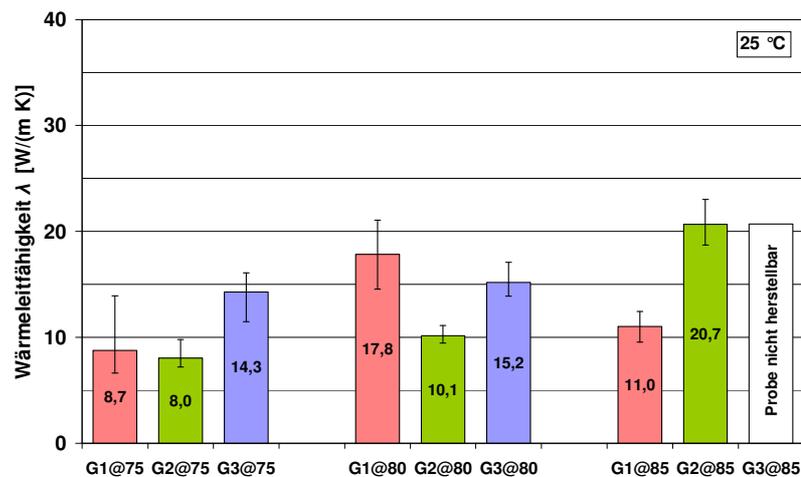


Abb. 4.20: Wärmeleitfähigkeiten der binären Compounds.
Messrichtung: *in-plane* (Probenoberflächen bearbeitet).

4.4.4 Elektrische Eigenschaften

Die an spritzgegossenen Proben ermittelten Materialwiderstände wurden zunächst an den unbehandelten Probekörpern vermessen und sind in folgender Abbildung gegenübergestellt. Wie zu erwarten war, bedingt eine Füllgradsteigerung – unabhängig von der Morphologie – eine deutliche Reduktion des Materialwiderstands. Es konnten jedoch auch zwischen den Graphitsorten große Unterschiede in der Leitfähigkeit bei gleichen Füllgradanteilen festgestellt werden. So weist der expandierte Graphit schon bei niedrigstem Füllgrad von 75 Gew.-% ähnliche Materialwiderstände wie der schieferförmige bzw. sphärische Graphit erst bei höheren Füllgraden von 85 Gew.-% auf. Wird der Anteil des expandierten Graphits im Compound erhöht, sinken die Materialwiderstände noch weiter.

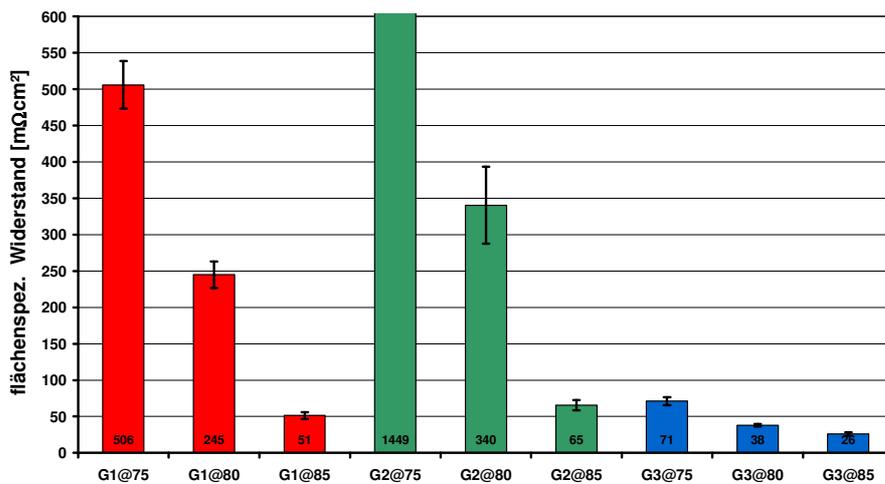


Abb. 4.21: Flächenspezifische Durchgangswiderstände der binären Compounds (unbehandelt).

In einem nachgelagerten Schritt wurden in einem Nassschleif-Verfahren beidseitig 0,1 mm der Probekörperoberfläche abgetragen und anschließend die Materialwiderstände an diesen geschliffenen Proben ermittelt. Die Entfernung der durch den Spritzgießprozess entstehenden polymeren Randschicht an der Probenoberfläche bedingt eine deutliche Reduktion des Materialwiderstands, wie nachfolgende Abbildung verdeutlicht. Die Rangfolge der Widerstandswerte der Materialien bleibt gleich, sodass auch hier der expandierte Graphit niedrigere Widerstände als der sphärische oder schieferförmige Graphit im Compound aufweist.

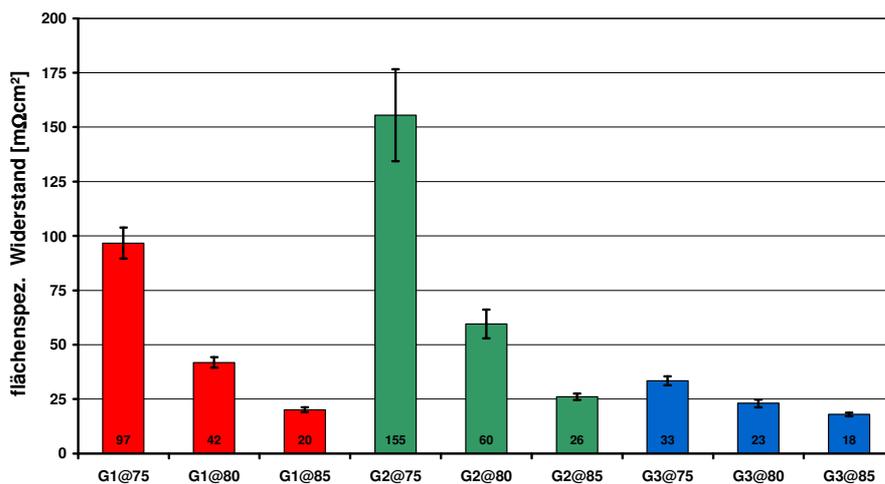


Abb. 4.22: Flächenspezifische Durchgangswiderstände der binären Compounds (geschliffen).

4.4.5 Mechanische Eigenschaften

Die im 3-Punkt-Biegeversuch ermittelten mechanischen Materialkennwerte (Biegemodul, maximale Dehnung und Biegefestigkeit) werden in der folgenden Abbildung gegenübergestellt.

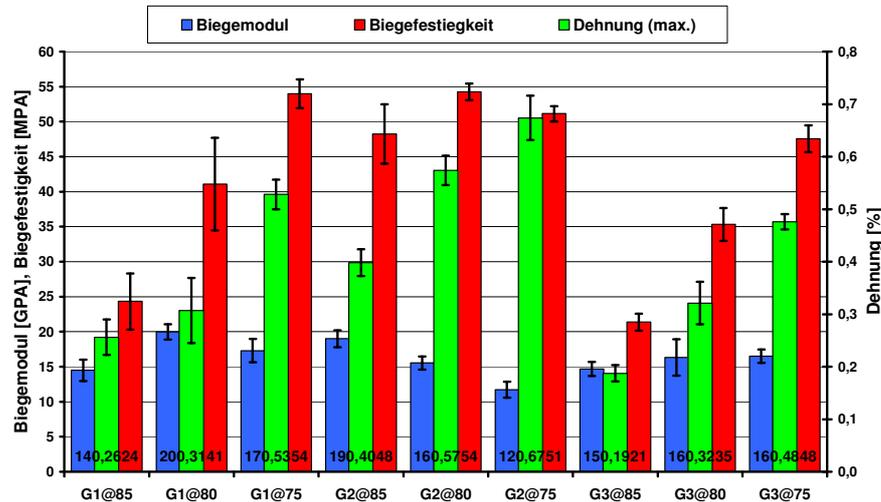


Abb. 4.23: Mechanische Materialkennwerte der binären Compounds.

Alle drei Graphitsorten zeigen ein ähnliches Verhalten bei Steigerung der Füllstoffanteile im Compound. Die maximale Dehnung nimmt generell mit steigendem Füllgrad ab und auch die Biegefestigkeiten sinken. Eine Ausnahme bildet hier der sphärische Graphit bei dem die Biegefestigkeit im Rahmen der Messabweichung ungefähr gleich bleibt. Bei den bestimmten Biegemodulen an den Probekörpern zeigt sich keine eindeutige generelle Tendenz.

4.4.6 Bewertung der Materialentwicklung Stufe 1

Nach Auswertung aller Verarbeitungsparameter und Materialkennwerte an den neun hergestellten binären Graphit-Compounds kann die folgende Bewertungsmatrix aufgestellt werden. Es werden dabei nicht die einzelnen Füllgrade betrachtet sondern die Werte der verschiedenen Füllgrade einer Graphitsorte zusammengefasst bewertet. Hierbei bedeutet xxx → x: besser → schlechter. Die für den späteren Anwendungsfall als Compoundmaterial für Bipolarplatten in Brennstoffzellen wichtigsten Werte sind hierbei eine hohe elektrische Leitfähigkeit bei gleichzeitig guter Verarbeitbarkeit (geringe Viskosität). Nach Abwägung aller Material- und Prozesseigenschaften wurde daher für den weiteren Materialoptimierungsprozess die schieferförmige Graphitsorte ausgewählt.

Auswahlkriterien	schieferförmig	sphärisch	expandiert
spezifischer Energieeintrag Extruder	xx	xxx	x
Rheologie	xxx	xx	x
Materialdichte	x	x	x
Probekörper spritzgießen	xx	xx	x
elektrische Leitwerte	xx	x	xxx
Wärmeleitfähigkeit (Spritzgießen)	xx	xx	x
Wärmeleitfähigkeit (BZ-Stack)	x	x	xx
mechanische Kennwerte	xx	xxx	x
Preis	xx	xx	x
Summe	17	17	12

Tab. 4.3: Bewertungsmatrix Materialentwicklung Stufe 1.

4.5 Binäre Compoundvarianten mit verschiedenen Graphitpartikelgrößen

Im Folgenden werden die ausgewerteten Compoundierparameter und die am Compound und an spritzgegossenen Proben ermittelten Materialkennwerte der zweiten Stufe der Materialoptimierung vergleichend gegenübergestellt. Da zeitgleich mit dem Start des Forschungsvorhabens auch die Inbetriebnahme eines Ringextruders (Extricom RE3) am ZBT stattfand, wurden die ersten Materialien, wie oben beschrieben, erfolgreich auf einem Ringextruder hergestellt. Zur Sicherstellung einer gleichbleibenden Materialqualität im Verlaufe des Projekts wurde für die weiteren Compoundierversuche auf die etablierte Doppelschneckentechnologie gewechselt. Es wurden auch hier insgesamt neun binäre Compounds mit Füllstoffgehalten von 75/80/85 Gew.-% hergestellt und drei unterschiedliche Graphitpartikelgrößen der schieferförmigen Graphitsorte eingesetzt.

Partikelgröße	D50-Wert [μm]	BET-Oberfläche [m^2/g]	Bezeichnung
klein	10,9	7,1	K
mittel	19,1	4,8	M
groß	27,2	3,6	G

Tab. 4.4: Übersicht der verwendeten Graphitpartikelgrößen.

Während der Compoundierung am Doppelschneckenextruder bei konstanter Drehzahl von 250 min^{-1} wurden das Drehmoment, der Massedruck, die Massetemperatur und der Durchsatz aufgezeichnet, sowie der spezifische Energieeintrag berechnet. Es wurden die Compoundierparameter für jedes Compound dementsprechend angepasst, dass bei möglichst hohem Durchsatz die Massetemperatur in einem nicht kritischen Verarbeitungsbereich bleibt. Das folgende Diagramm zeigt beispielhaft die Compoundierparameter der Compounds mit schieferförmigem Graphit, beginnend mit dem niedrigsten Füllgrad.

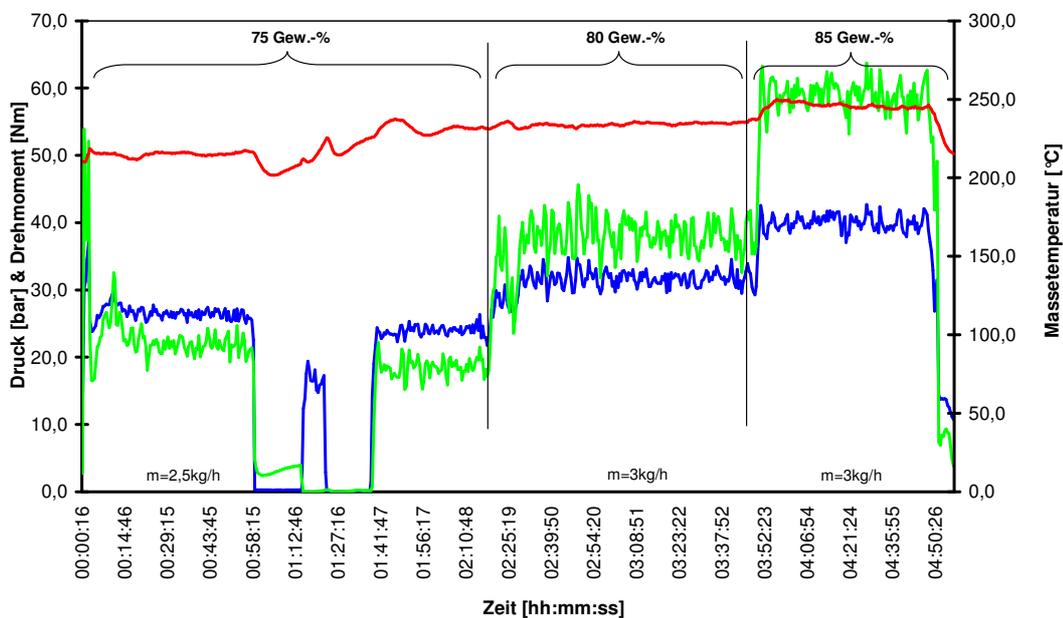


Abb. 4.24: Compoundierparameter der Compounds mit schieferförmigem Graphit (3 Füllgrade).

Partikelgröße	D50-Wert [μm]	Durchsatz [kg/h]
klein	10,9	1
mittel	19,1	2-3
groß	27,2	1-2

Tab. 4.5: Durchsätze am Doppelschneckenextruder (stabiler Produktionsprozess).

4.5.1 Dichten und Füllstoffgehalte

Die Füllstoffzugabe erfolgt auch am Doppelschneckenextruder über Gravimetrien, welche die Füllstoffe in einen Sidefeeder überführen, der diese zwangsweise in die Schmelze im Extruder fördert. Das Gravimetrieverhalten wurde über den gesamten Herstellungsprozess aufgezeichnet und zur Kontrolle der Füllstoffgehalte herangezogen.

Die folgende Abbildung zeigt Ergebnisse der am DKI durchgeführten Dichtebestimmung. Dabei ergeben sich die aus den unterschiedlichen Graphitgehalten zu erwartenden Compounddichten. Die Korngrößenverteilung des Graphits zeigt keinen signifikanten Einfluss.

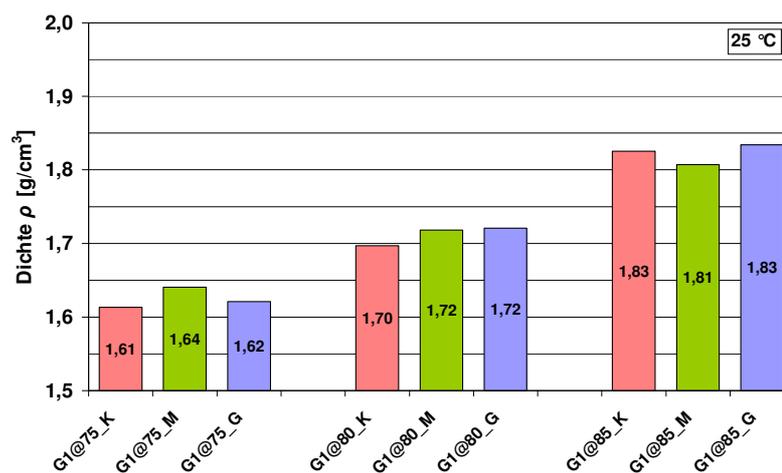


Abb. 4.25: Dichten der binären Compounds mit unterschiedlichen Graphitpartikelgrößen.

4.5.2 Rheologische Eigenschaften

In Abb. 4.26 bis Abb. 4.28 sind Ergebnisse der Viskositätsmessungen an den Compounds der Materialentwicklungsstufe 2 dargestellt. Die unterschiedlichen Partikelgrößen (K, M, G) des schieferförmigen Graphits wirken sich erst bei sehr hohen Füllstoffgehalten von 85 Gew.-% signifikant auf die Fließeigenschaften aus (Abb. 4.28). Eine Abnahme der Füllstoffpartikelgröße bzw. ein Anstieg der inneren Oberfläche führt zur Erhöhung der Viskosität. In der Zusammenchau ist der Einfluss des Graphitgehaltes ebenfalls deutlich erkennbar. Die Druckschwankungen während der Messungen waren erheblich geringer als in Materialentwicklungsstufe 1.

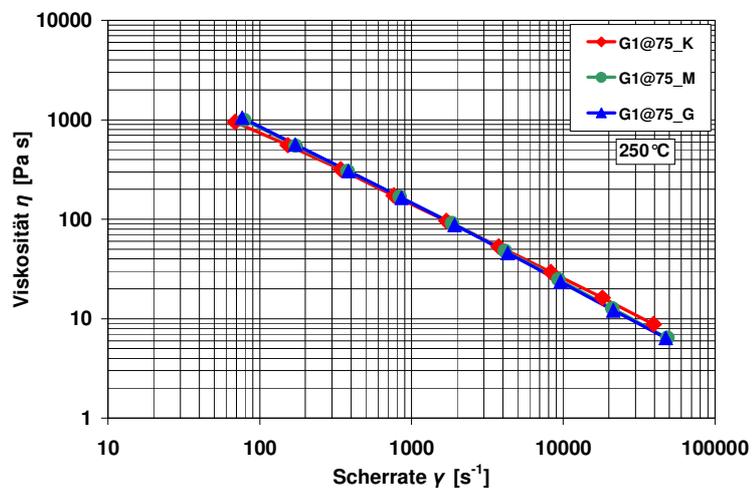


Abb. 4.26: Viskositäten der binären Compounds mit unterschiedlichen Graphitpartikelgrößen (Füllgrad 75 Gew.-%).

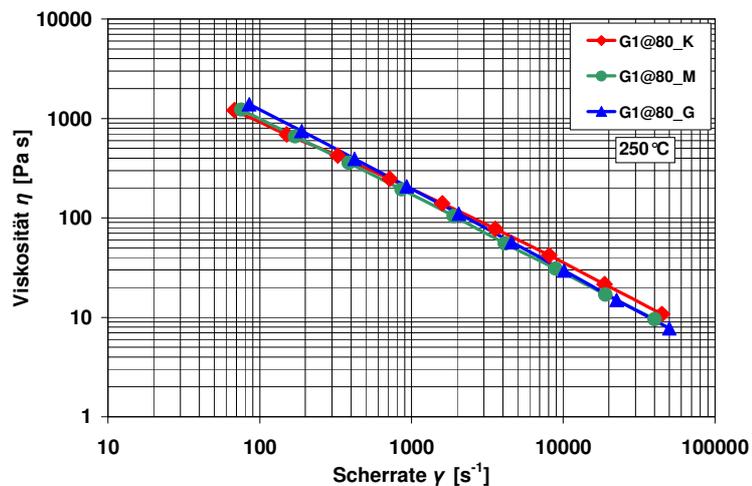


Abb. 4.27: Viskositäten der binären Compounds mit unterschiedlichen Graphitpartikelgrößen (Füllgrad 80 Gew.-%).

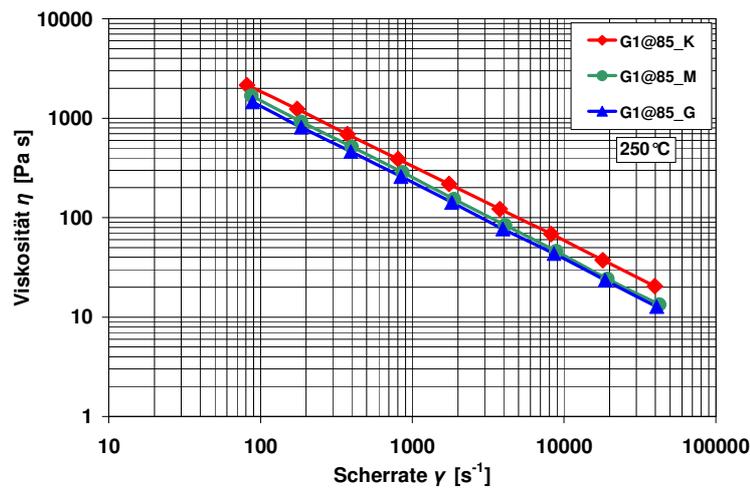


Abb. 4.28: Viskositäten der binären Compounds mit unterschiedlichen Graphitpartikelgrößen (Füllgrad 85 Gew.-%).

4.5.3 Thermische Eigenschaften

In den nachfolgenden Abbildungen sind die Wärmeleitfähigkeiten der binären Compounds mit unterschiedlichen Graphitpartikelgrößen zusammengestellt. Bei der Bewertung der Ergebnisse ist hervorzuheben, dass die Streuung der Messwerte wesentlich geringer als in der vorangegangenen Materialentwicklungsstufe ausfällt.

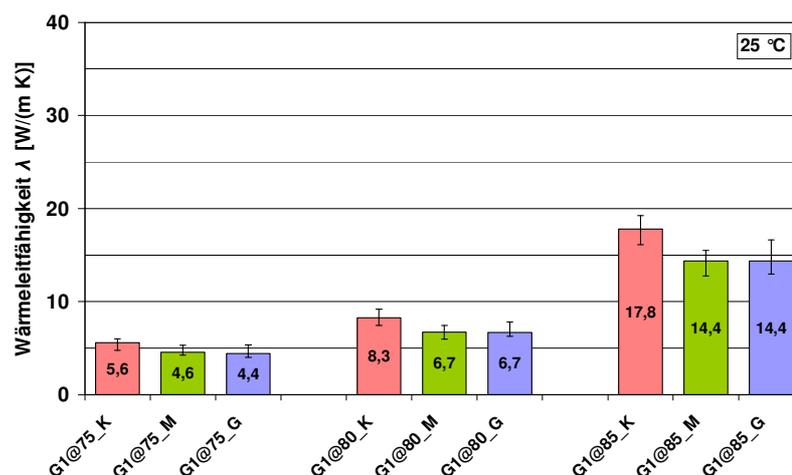


Abb. 4.29: Wärmeleitfähigkeiten der binären Compounds mit differenten Graphitpartikelgrößen. Messrichtung: through-plane (Probenoberflächen unbearbeitet).

Hinsichtlich des Einflusses von Probenpräparation, Messrichtung und Graphitgehalt auf die orientierungsabhängige Wärmeleitfähigkeit werden die in Kapitel 4.4.3 beschriebenen Zusammenhänge eindrücklich bestätigt. Anhand der orthogonal zur Plattenebene an unbearbeiteten Proben ermittelten Kennwerte wird der Einfluss der Graphitpartikelgröße deutlich. Eine Abnahme der Korngröße führt zum Anstieg der Wärmeleitfähigkeit aufgrund der anwachsenden inneren Oberfläche des thermisch gut leitenden Füllstoffs (Abb. 4.29).

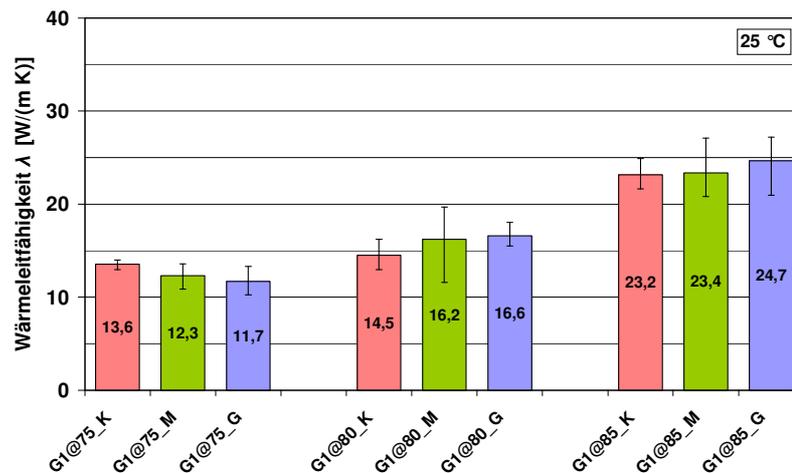


Abb. 4.30: Wärmeleitfähigkeiten der binären Compounds mit unterschiedlichen Graphitpartikelgrößen.
Messrichtung: through-plane (Probenoberflächen bearbeitet).

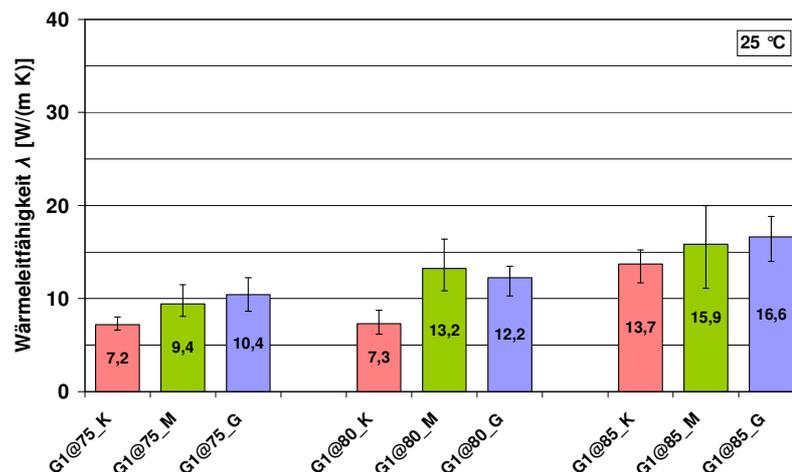


Abb. 4.31: Wärmeleitfähigkeiten der binären Compounds mit unterschiedlichen Graphitpartikelgrößen.
Messrichtung: in-plane (Probenoberflächen bearbeitet).

4.5.4 Elektrische Eigenschaften

Die an spritzgegossenen Proben ermittelten Materialwiderstände wurden zunächst an den unbehandelten Probekörpern vermessen und sind in folgender Abbildung gegenübergestellt. Wie zu erwarten war, bedingt eine Füllgradsteigerung – unabhängig von der Partikelgröße – eine deutliche Reduktion des Materialwiderstands. Es wird jedoch auch der Einfluss der Partikelgröße auf die Leitfähigkeit bei gleichen Füllgradanteilen deutlich. So weisen kleinere Graphitpartikel im Compound niedrigere Durchgangswiderstände als größere Partikel auf. Diese Tendenz zeigt sich bei allen drei untersuchten Füllgraden. Die mit kleinerer Partikelgröße wachsende spezifische Oberfläche der Partikel scheint zu einer besseren Kontaktierung der einzelnen Partikel zu führen, sodass sich vermehrt leitfähige "Brücken" zwischen den Füllstoffpartikeln ausbilden, was zu geringeren Widerständen führt.

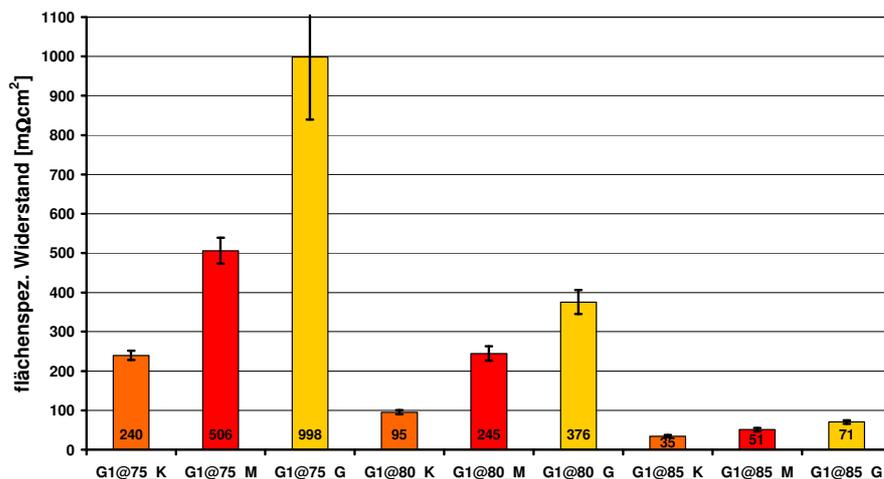


Abb. 4.32: Flächenspezifische Durchgangswiderstände der binären Compounds mit unterschiedlichen Graphitpartikelgrößen (unbehandelt).

Auch nach dem Anschleifen der Probenoberflächen bleiben diese Tendenzen erhalten und es zeigen sich deutlich niedrigere Materialwiderstände durch das Abtragen der Polymerrandschicht, wie nachfolgende Abbildung verdeutlicht.

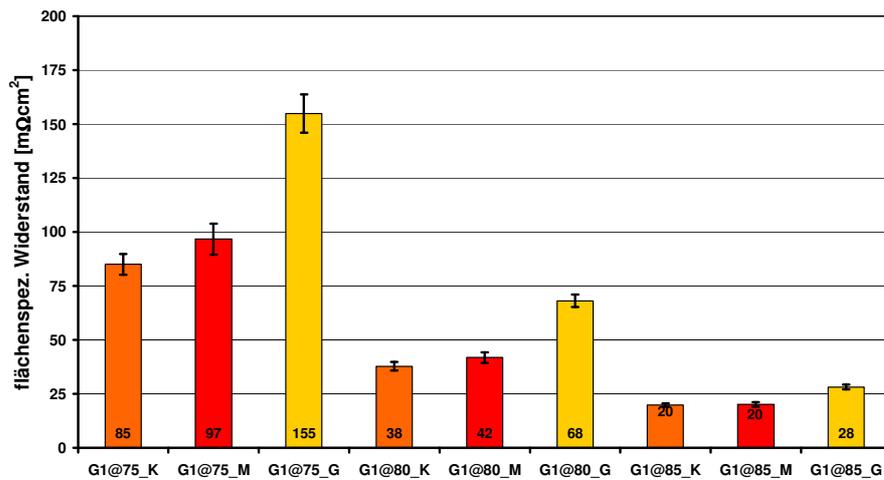


Abb. 4.33: Flächenspezifische Durchgangswiderstände der binären Compounds mit unterschiedlichen Graphitpartikelgrößen (geschliffen).

4.5.5 Mechanische Eigenschaften

Die im 3-Punkt-Biegeversuch ermittelten mechanischen Materialkennwerte (Biegemodul, maximale Dehnung und Biegefestigkeit) werden in der folgenden Abbildung gegenübergestellt.

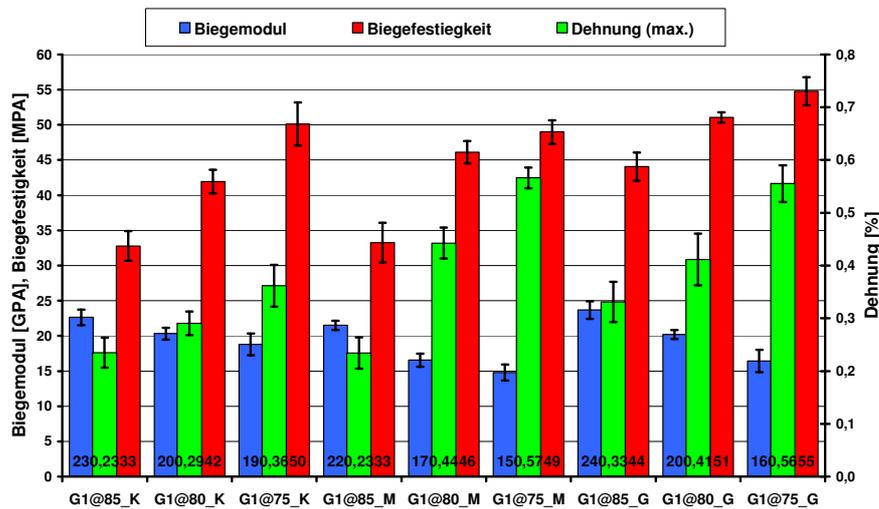


Abb. 4.34: Mechanische Materialkennwerte der binären Compounds mit unterschiedlichen Graphitpartikelgrößen.

Bei den untersuchten Compounds zeigt sich ein sehr ähnliches Verhalten der unterschiedlichen Graphitpartikelgrößen bei Steigerung der Füllstoffanteile. Die maximalen Dehnungen und die Biegefestigkeiten sinken mit steigendem Füllgrad, wohingegen das Biegemodul ansteigt. Durch die in Summe sehr große Oberfläche der Füllstoffpartikel wird viel Polymer absorbiert, was gerade bei sehr hohen Füllstoffanteilen zu einer nicht mehr 100%igen Benetzung aller Partikel führen kann und somit zu schlechteren mechanischen Eigenschaften. Es lassen sich in dieser Untersuchungsreihe keine signifikanten Einflüsse durch die Variation der Partikelgrößen feststellen.

4.5.6 Bewertung der Materialentwicklung Stufe 2

Nach Auswertung aller Verarbeitungsparameter und Materialkennwerte an den neun hergestellten binären Compounds mit unterschiedlicher Graphit-Partikelgröße kann die folgende Bewertungsmatrix aufgestellt werden. Es werden dabei nicht die einzelnen Füllgrade betrachtet, sondern die Werte der verschiedenen Füllgrade einer Graphitsorte zusammengefasst bewertet. Auch hier bedeutet xxx → x wieder: besser → schlechter. Da der Fokus der Betrachtung, wie erläutert, auf den rheologischen und elektrischen Kennwerten lag, werden diese auch jetzt besonders betrachtet. Es wurde daher für den weiteren Materialoptimierungsprozess die schieferförmige Graphitsorte mit der mittleren Partikelgröße ausgewählt.

Auswahlkriterien	klein	mittel	groß
spezifischer Energieeintrag Extruder	x	xx	x
Rheologie	x	xx	xx
Materialdichte	x	x	x
Probekörper spritzgießen	x	x	x
elektrische Leitwerte	xxx	xx	x
Wärmeleitfähigkeit (Spritzgießen)	x	xx	xx
Wärmeleitfähigkeit (BZ-Stack)	xx	x	x
mechanische Kennwerte	x	xx	xx
Preis	x	xx	xxx
Summe	12	15	14

Tab. 4.6: Bewertungsmatrix Materialentwicklung Stufe 2.

Aus den Ergebnissen der ersten und zweiten Materialentwicklungsstufe stellt sich der Füllgrad von 80 Gew.-% als am besten geeignet heraus, da die Compoundierung am Extruder einfacher als bei einem Füllgrad von 85 Gew.-% ist und die Materialviskosität deutlich geringer ausfällt. Auch bei der im dritten Schritt vorgesehenen Zugabe von Rußpartikeln, welche die Verarbeitbarkeit zusätzlich deutlich erschweren, wurde der Gesamtfüllgrad von 80 Gew.-% als sinnvoll betrachtet und für die weiteren Optimierungsversuche ausgewählt.

4.6 Ternäre Compoundvarianten unter Zugabe verschiedener Leitrußtypen

Nach der Auswahl der am besten geeigneten Graphitsorte, der mittleren Graphitpartikelgröße und der Festlegung des dafür idealen Füllstoffgehalts von 80 Gew.-% wurden sechs ternäre Compoundvarianten (Graphit/Ruß/PP) unter Zugabe verschiedener Leitfähigkeitsrußtypen und Rußgehalte von 3, 6 bzw. 9 % am Doppelschneckenextruder hergestellt. Es wurden zwei verschiedene Rußsorten eingesetzt, die sich in der Größe der spezifischen Oberfläche unterscheiden.

Morphologie	BET-Oberfläche [m ² /g]	Bezeichnung
Ruß mit großer spezifischer Oberfläche	910	R1
Ruß mit geringerer spez. Oberfläche	770	R2

Tab. 4.7: Übersicht der verwendeten Rußsorten.

Es wurde dabei der Graphit mit der entsprechenden Menge Ruß vorab in einem Mischer vermengt und anschließend über einen Sidefeeder in die Polymerschmelze zwangsweise eingebracht. Im Folgenden werden die ausgewerteten Compoundierparameter und die am Compound und an spritzgegossenen Proben ermittelten Materialkennwerte der dritten Stufe der Materialoptimierung vergleichend gegenübergestellt. Während der Compoundierung am Doppelschneckenextruder bei konstanter Drehzahl von 200 min⁻¹ und einem Durchsatz von 4 kg/h wurden das Drehmoment, der Massedruck, und die Massetemperatur aufgezeichnet, sowie

der spezifische Energieeintrag berechnet. In den folgenden Diagrammen ist vergleichend zu den hergestellten ternären Compounds (G1@80_M_R1@x bzw. G1@80_M_R2@x) immer auch ein rein binäres Compound (G1@80_M) aus der Optimierungsstufe 2 aufgetragen.

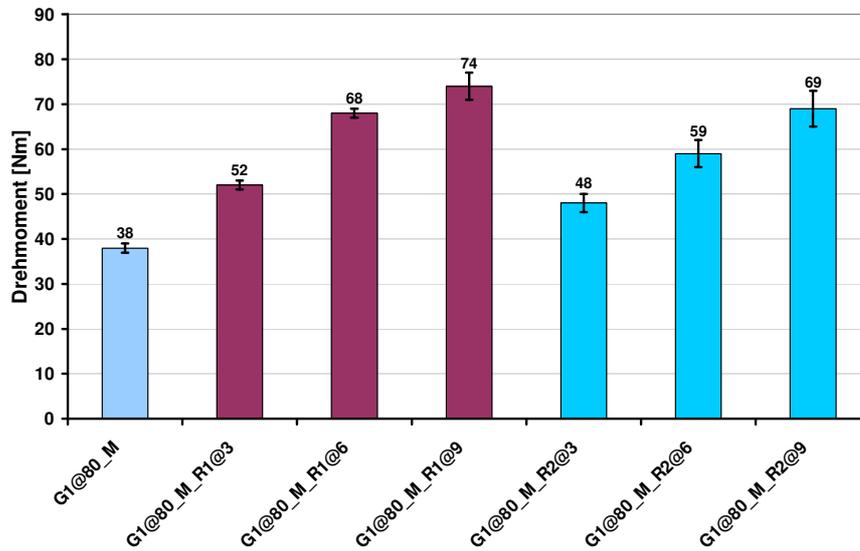


Abb. 4.35: Drehmoment.

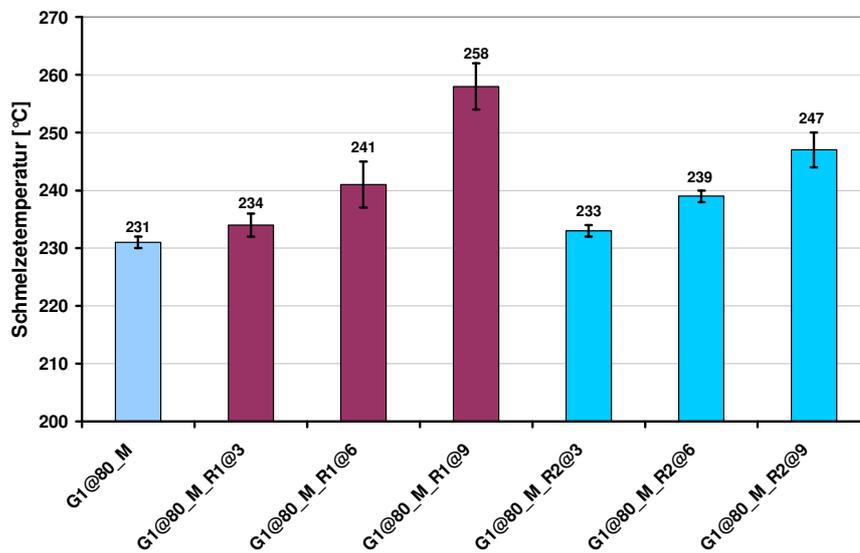


Abb. 4.36: Schmelztemperatur.

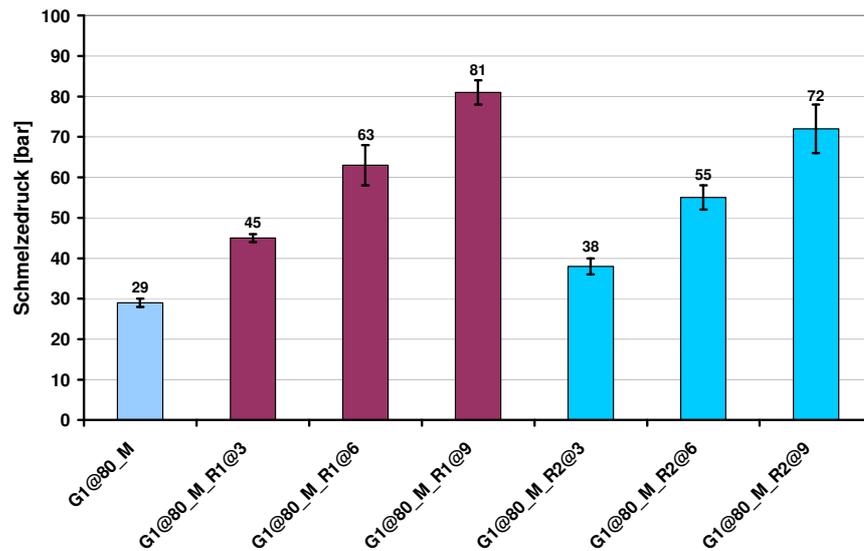


Abb. 4.37: Schmelzedruck.

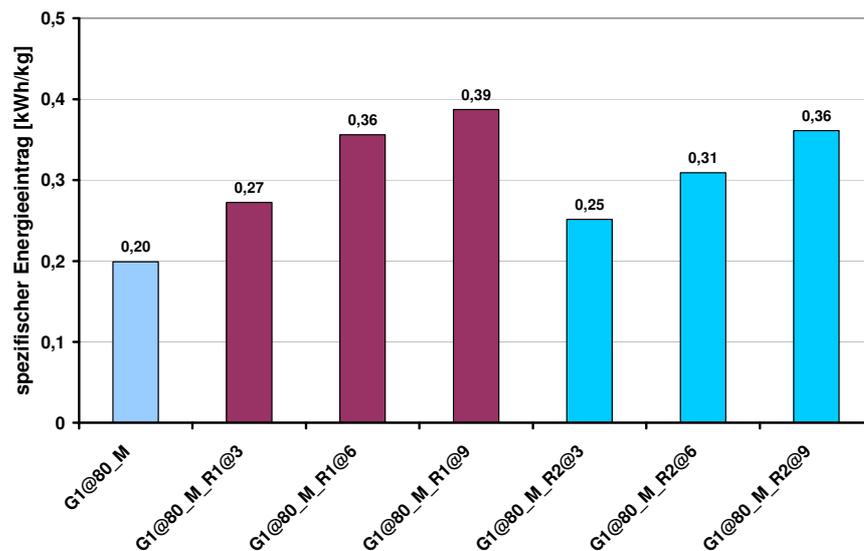


Abb. 4.38: Spezifischer Energieeintrag.

Es wird deutlich, dass die Verarbeitung durch das Einbringen der zweiten Füllstoffkomponente Ruß deutlich erschwert wird. So steigt das Drehmoment, respektive auch die Schmelztemperatur, mit steigendem Rußanteil wesentlich an. Auch der sich einstellende Schmelzedruck an der Extruderdüsenplatte erhöht sich stark. Der berechnete spezifische Energieeintrag unterstreicht die angesprochene Tendenz. Der Vergleich zum rein binären Compound macht deutlich, dass bereits kleine Anteile an Ruß (hier 3 %) zu signifikant veränderten

Verarbeitungsbedingungen während der Verarbeitung am Extruder führen. Zwischen den beiden eingesetzten Rußtypen lassen sich geringe Unterschiede feststellen. So zeigt die Rußtype 2 (mit geringerer spezifischer Oberfläche) weniger starke Anstiege beim Drehmoment, der Schmelztemperatur, dem Schmelzedruck und auch beim berechneten spezifischen Energieeintrag als die Rußtype 1.

4.6.1 Dichten und Füllstoffgehalte

Wie schon in den vorgegangen beiden Materialentwicklungsstufen wurden die Compounddichten überprüft. Die Werte lagen im erwarteten Bereich (Abb. 4.39).

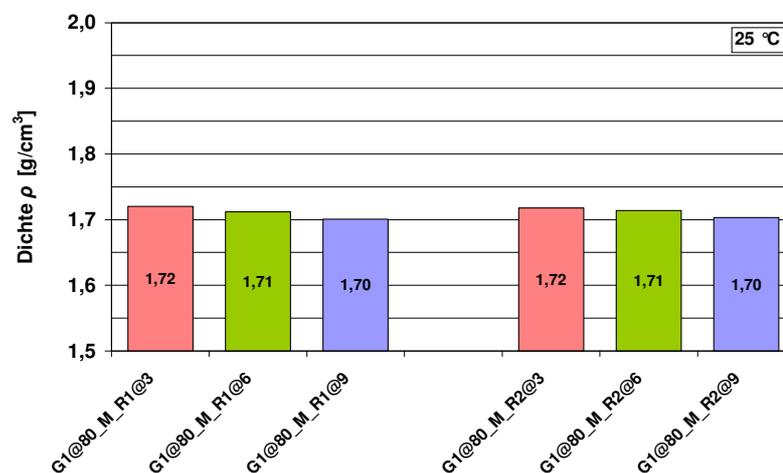


Abb. 4.39: Dichten der ternären Compounds.

4.6.2 Rheologische Eigenschaften

Die Viskositäten der ternären Compounds aus der dritten Materialentwicklungsstufe sind zusammenfassend in Abb. 4.40 dargestellt. Hier ergibt sich – bei gleich bleibendem Gesamtfüllstoffgehalt – ein deutlicher Einfluss des Rußanteils auf die rheologischen Eigenschaften der Compounds. Aufgrund der wesentlich größeren spezifischen Oberfläche des Rußes im Vergleich zum Graphit nimmt die innere Reibung mit steigendem Rußanteil drastisch zu. Auch für die beiden gewählten Rußtypen sind diese Zusammenhänge deutlich erkennbar. Der Rußtyp R1 mit der höheren spezifischen Oberfläche lässt die Viskosität des Compounds noch stärker ansteigen als der Typ R2.

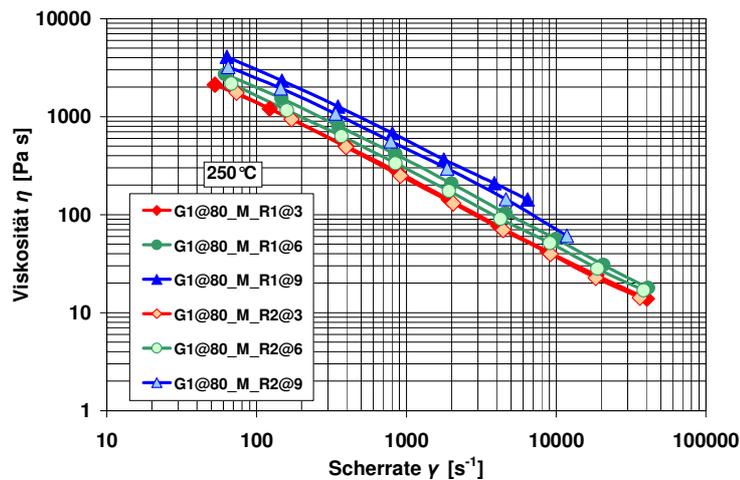


Abb. 4.40: Viskositäten der ternären Compounds.

4.6.3 Thermische Eigenschaften

In Abb. 4.41 bis Abb. 4.43 sind die Wärmeleitfähigkeiten der Compounds mit Rußanteilen im Vergleich mit der Materialvariante G1@80_M ohne Rußanteil aufgetragen. Aufgrund der großen spezifischen Oberfläche und der dem Graphit verwandten Eigenschaften des Rußes ist mit einem weiteren Anstieg der Wärmeleitfähigkeit zu rechnen, was orthogonal zur Plattenebene (through-plane) ermittelte Kennwerte auch bestätigen. Ansonsten gelten die gleichen Zusammenhänge wie in Kapitel 4.4.3 beschrieben.

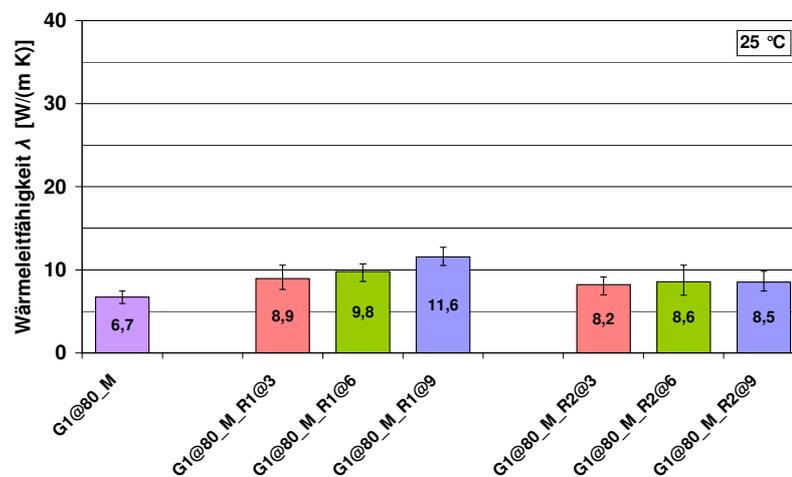


Abb. 4.41: Wärmeleitfähigkeiten der ternären Compounds.

Messrichtung: through-plane (Probenoberflächen unbearbeitet).

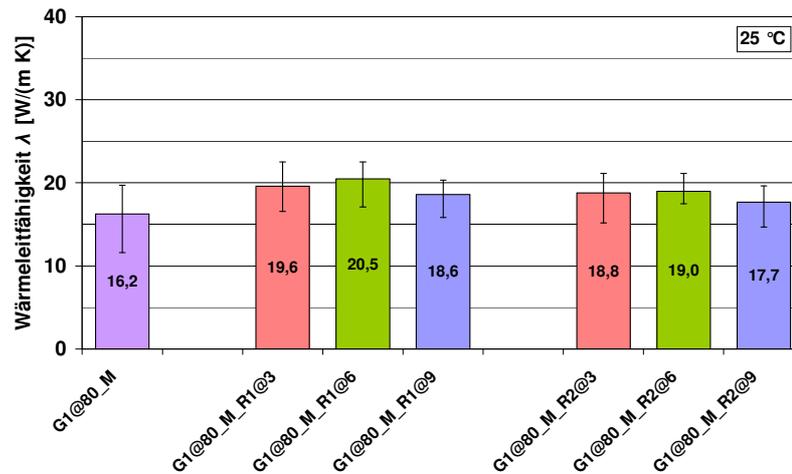


Abb. 4.42: Wärmeleitfähigkeiten der ternären Compounds.
Messrichtung: through-plane (Probenoberflächen bearbeitet).

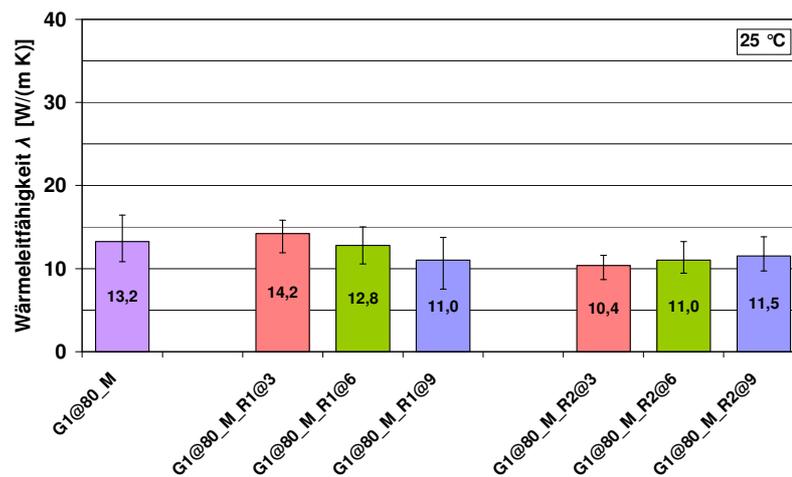


Abb. 4.43: Wärmeleitfähigkeiten der ternären Compounds.
Messrichtung: in-plane (Probenoberflächen bearbeitet).

4.6.4 Elektrische Eigenschaften

Die folgende Abbildung stellt die an spritzgegossenen Proben ermittelten Materialwiderstände der unbehandelten Probekörper gegenüber. Wie zu erwarten war, bedingt die Zugabe von Ruß eine signifikante Reduzierung des Materialwiderstands. Mit steigendem Rußanteil wird die Leitfähigkeit des Materials deutlich verbessert. Diese Tendenz ist bei beiden eingesetzten

Rußtypen zu erkennen. Im direkten Vergleich zum rein binären Compound (ohne Ruß) ist die Widerstandsabnahme besonders deutlich.

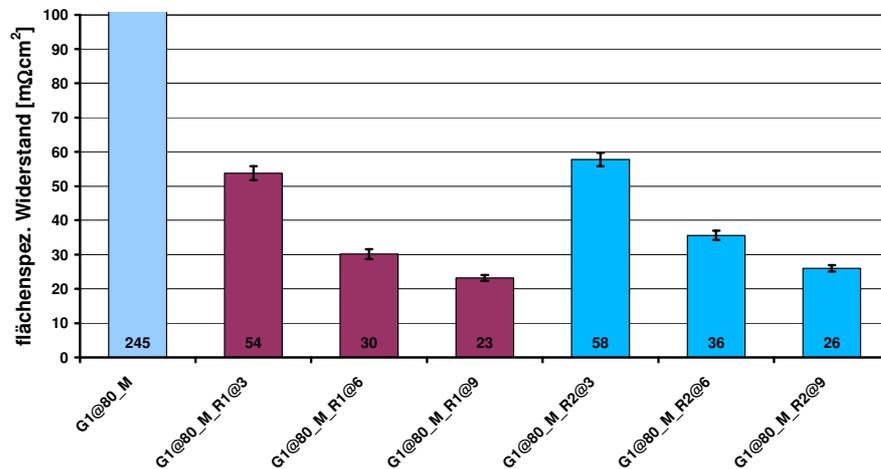


Abb. 4.44: Flächenspezifische Durchgangswiderstände der ternären Compounds (unbehandelt).

Auch nach dem Anschleifen der Probenoberflächen bleiben diese Tendenzen erhalten und es zeigen sich wiederum deutlich niedrigere Materialwiderstände durch das Abtragen der Polymerrandschicht, wie nachfolgende Abbildung verdeutlicht.

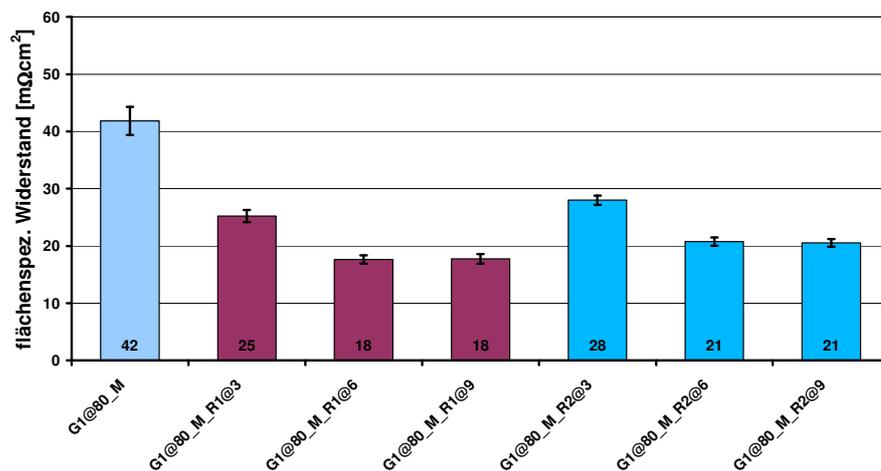


Abb. 4.45: Flächenspezifische Durchgangswiderstände der ternären Compounds (geschliffen).

4.6.5 Bewertung der Materialentwicklung Stufe 3

Nach Auswertung aller Verarbeitungsparameter und Materialkennwerte an den sechs hergestellten ternären Compounds mit zusätzlich eingebrachtem Leitfähigkeitsruß kann die folgende Bewertungsmatrix aufgestellt werden. Es werden dabei nicht die einzelnen Compounds mit unterschiedlichen Rußanteilen separat betrachtet, sondern die Werte der beiden Rußtypen zusammengefasst bewertet. Auch hier bedeutet xxx \rightarrow x wieder: besser \rightarrow schlechter. Da der Fokus der Betrachtung, wie erläutert, auf den rheologischen und elektrischen Kennwerten lag, werden diese auch jetzt besonders betrachtet.

Auswahlkriterien	Rußtyp 1	Rußtyp 2
spezifischer Energieeintrag Extruder	x	x
Rheologie	x	xx
Materialdichte	x	x
Probekörper spritzgießen	x	x
elektrische Leitwerte	xx	x
Wärmeleitfähigkeit (Spritzgießen)	x	xx
Wärmeleitfähigkeit (BZ-Stack)	xx	x
Summe	9	9

Tab. 4.8: Bewertungsmatrix Materialentwicklung Stufe 3.

Der Vergleich der beiden untersuchten Leitfähigkeitsrußtypen zeigt tendenziell sehr ähnliche Materialkennwerte im Compound, wie die obige Bewertungstabelle veranschaulicht. Aufgrund der für die Anwendung als Bipolarplatten-Material für Brennstoffzellen geforderten möglichst hohen elektrischen Leitfähigkeit wurde die Rußtype 1 für das finale Compoundmaterial ausgewählt, auch wenn die rheologischen Eigenschaften der Rußtype 2 geringfügig besser bewertet wurden. Die Dosierung wurde auf 6 % (6/80) festgelegt, da die Leitfähigkeit bei den hohen Anteilen von 6 bzw. 9 % nach dem Anschleifen der Probekörperoberflächen keine signifikante Verbesserung mehr durch den höheren Rußanteil zeigt.

Die Ergebnisse der Materialentwicklungsstufen 1, 2 und 3 ergeben zusammenfassend folgendes neu entwickelte Compoundmaterial:

- Gesamtfüllgrad von 80 Gew.-%,
- schieferförmige Graphit-Partikelmorphologie mit großem Aspektverhältnis,
- Graphitpartikelgröße von ca. 20 μm ,
- Leitfähigkeitsruß mit großer spezifischer Oberfläche,
- Anteil der sekundär Füllstoffkomponente Ruß von 6 % (6/80).

Für die nachfolgenden im Projekt vorgesehenen Untersuchungen am ZBT sowie am DKI wurden ca. 150 kg des finalen Compoundmaterials G1@80_M_R1@6 hergestellt und einzelne Produktionschargen zur Qualitätssicherung charakterisiert. Es konnten keine signifikanten Abweichungen zum in der Entwicklungsstufe 3 hergestellten Compound festgestellt werden, so dass dieses hochgefüllte Compoundmaterial in einem reproduzierbaren Produktionsprozess hergestellt werden kann. Das nachfolgende Diagramm zeigt die aufgezeichneten Extruderparameter während einer Produktionsdauer von ca. 5 Stunden. Das aufgetragene Drehmoment, der Schmelzedruck sowie die Schmelzetemperatur zeigen einen sehr konstanten Verlauf, der nur durch Nachfüllprozesse der Gravimetrien unterbrochen wird.

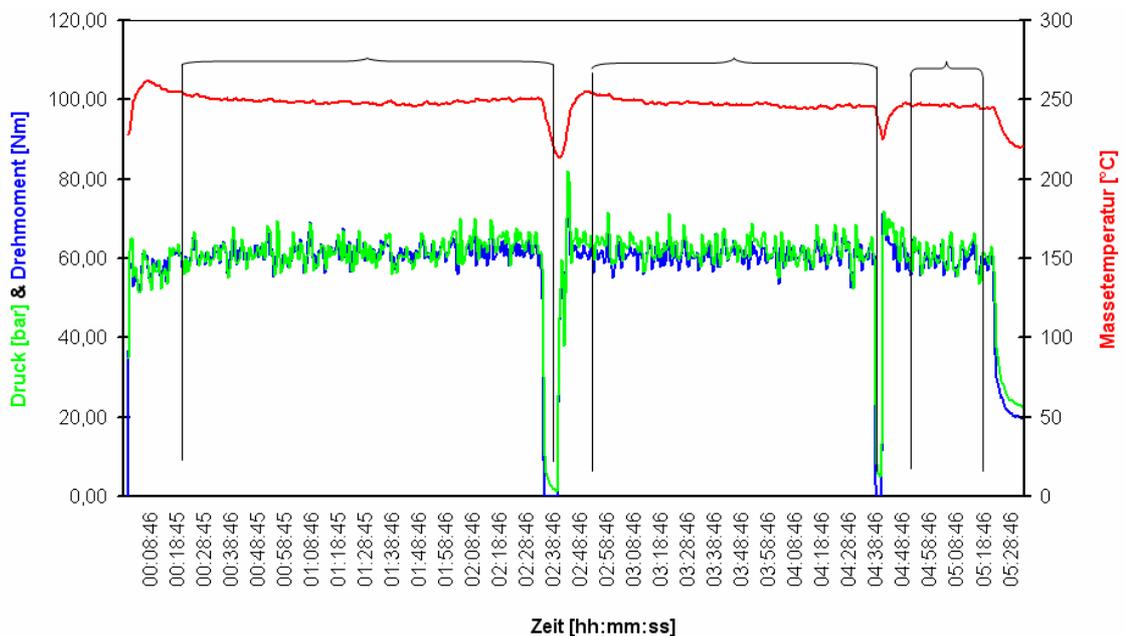


Abb. 4.46: Compoundierparameter während der Produktion des finalen Compounds.

5. Einsatz des Premonitoring-Systems und Ermittlung von Prozessfenstern

Die Entwicklung des Premonitoring-Systems dient der prozessnahen rheologischen Charakterisierung des höchstgefüllten Graphit-Compounds direkt an der Spritzgießmaschine des ZBT. Dadurch sollen unter Einfluss der beim Plastifizieren aufgeprägten Scherung rheologische Untersuchungen erfolgen. Eingesetzt als Premonitoring-System soll eine Aussage der Spritzbarkeit mit dem jeweiligen Material erfolgen können. Dafür sieht die Konstruktion eine Rechteck-Schlitzdüse in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 2546 vor, welche über entsprechende Sensorik für Massedrucke und -temperaturen verfügt.

5.1 Entwicklung des Premonitoring-Systems

Zunächst wurden Randbedingungen für die Auslegung der Rheologiemessdüse festgelegt, welche sich an der VDI-Richtlinie orientieren, aber auch spezielle Eigenschaften der hochviskosen Compoundschmelze berücksichtigen. In der Rechteck-Schlitzdüse sollen drei Drucksensoren mit identischem Abstand zueinander für die Ermittlung der Viskositäten dienen. Da die Masse aus der Spritzgießmaschine über einen kreisrunden Querschnitt zugeführt wird, muss ein Übergangsbereich von rund auf rechteckig definiert werden. Um Einlaufdruckverluste in diesem Bereich ermitteln zu können, wird ein weiterer Drucksensor vor dem Übergangsbereich positioniert.

Als ein wesentlicher Einflussfaktor auf die Viskosität ist die Massetemperatur zu nennen. Damit diese überprüft werden kann, wird ein Massetemperatursensor auf gleicher Höhe wie der Einlaufmassedrucksensor positioniert. Da alle Sensorbohrungen identische Geometrien aufweisen, können die Sensoren frei untereinander vertauscht werden, was die Möglichkeit eröffnet, auch im Schlitzkanal die Massetemperatur zu bestimmen. Damit die Massetemperaturmessung thermisch von der Düse entkoppelt ist, wird ein Infrarot-Thermometer vorgesehen. Dies bietet den zusätzlichen Vorteil von sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeiten, da zur Messung keine thermischen Massen umgeladen werden müssen. Somit soll auch bei sehr kurzen und schnellen Einspritzvorgängen eine realistische Temperaturmessung ermöglicht werden. Zur Überprüfung und Kalibrierung des IR-Thermometers erhält der Sensor zusätzlich ein Thermoelement, welches sich mit 0,5 mm Abstand sehr nah an der Schmelze befindet. Somit sollte es mit geringer zeitlicher Verzögerung realistische Massetemperaturen liefern.

Um den Schergeschwindigkeitsumfang nicht künstlich zu verkleinern, soll für die Viskositätsmessungen der volle Umfang des Druckniveaus von 0 - 3500 bar der Spritzgießmaschine genutzt werden können. Da mit Druckverlusten bis zum ersten Sensor zu rechnen ist, wird der Messbereich der Drucksensoren auf 0 - 3000 bar festgelegt. Zur Absicherung gegen eventuelle Druckstöße wird ein Überlastbereich von 20 % bis 3600 bar für alle Sensoren definiert. Da unbekannt ist, wie stark sich das Material während des Einspritzvorgangs erwärmt und in welche Richtung sich die Verarbeitungstemperaturen während des Projekts entwickeln, werden alle Sensoren und die ganze Düse auf maximale Massetemperaturen von 500°C ausgelegt. Als einziger Anbieter kann die FOS-Messtechnik GmbH die gestellten Anforderungen an die Sensorik erfüllen. Jeder der Drucksensoren verfügt zusätzlich über ein Thermoelement, um die Werkzeugtemperatur zu bestimmen und sich darüber zu kalibrieren. Diese Temperatur kann zusätzlich zur Überprüfung einer homogenen Werkzeugtemperatur herangezogen werden.

Die Messdüse wird vierteilig ausgeführt (Abb. 5.1). Der Flansch wird in die Spritzgießmaschine eingeschraubt und enthält 2 Sensorbohrungen. Zur Gewährleistung einer hohen Gestaltungsfreiheit der Schlitzgeometrie, ist die eigentliche Düse in zwei Hälften ausgeführt. Dabei enthält eine Hälfte die drei Sensoren und die andere Hälfte wird mit dem Rechteckschlitz versehen. Der Einlaufbereich zur Schlitzdüse wird als separates Teil ausgeführt, damit die Einlaufgeometrien variiert werden können und um die projizierte Fläche und somit die benötigten Verspannkkräfte der Schlitzdüse möglichst gering zu halten.

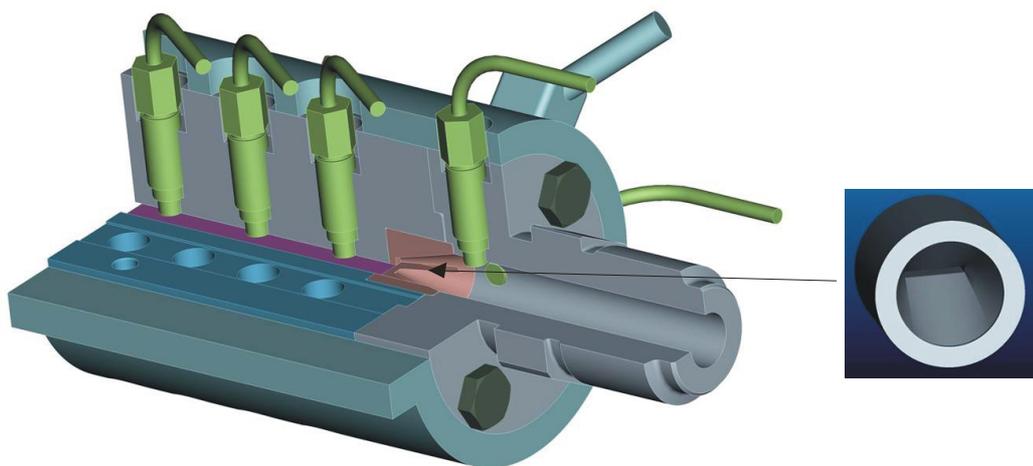


Abb. 5.1: Modell der Rheologiemessdüse und austauschbarer Düseneinlauf.

Gemäß VDI-Richtlinie soll die Rechteck-Kapillare für ungefüllte Schmelzen eine Höhe von 0,5 mm aufweisen. Aus früheren Messungen ist jedoch bekannt, dass das hochgefüllte Material sehr viel höhere Viskositäten aufweist als ungefüllte Kunststoffe. Aus diesem Grund ist neben der 0,5 mm Düse auch jeweils eine 1 und 2 mm hohe Wechseldüse vorgesehen. Neben der reduzierten Gefahr des Verstopfens der Düse kann dadurch zusätzlich der Schergeschwindigkeitsumfang wesentlich vergrößert werden. Damit der Wandeinfluss auch bei gesteigerter Düsenhöhe gering bleibt, wird die Schlitzbreite auf 15 mm festgelegt.

Die Länge des Schlitzes sollte lang genug sein zur Bestimmung eines signifikanten Druckabfalls, aber auch nicht zu lang, damit die Viskositätsmessung möglichst druckunabhängig und die Zuhaltkraft der Düsenhälften möglichst klein bleibt. Darüber hinaus sollte der Bereich vor dem ersten Sensor lang genug sein, damit am Sensor eine stationäre Strömung anliegt. Gleiches gilt für den Abstand des letzten Sensors zur Austrittsöffnung.

Aufgrund der Temperierung bis 500°C und der hohen Massedrucke kann nicht auf Standardschrauben für die Verspannung der Düsenhälften und zur Montage am Flansch zurückgegriffen werden. Es müssen Schrauben aus hochwarmfestem Material in entsprechender Dimensionierung ausgewählt werden. Für die Verspannung der Düsenhälften werden deswegen M12 Zylinderkopfschrauben aus dem hochwarmfesten Material 1.4913 verwendet. Da auch das Gegenstück zu den Schrauben aus 1.4913 sein muss, wird die ganze Düse aus diesem Material gefertigt. Außerdem können dadurch Probleme aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungsfaktoren weitestgehend vermieden werden.

Erfahrungen der letzten Jahre bei der spritzgießtechnischen Verarbeitung hochgefüllter Compounds zeigten Materialauswaschungen der Werkzeugwand. Zugleich kam es zu Lieferverzug bei der Messsensorik, so dass die dadurch bedingte Wartezeit durchaus sinnvoll zur Ausrüstung der Düsenhälften mit einer verschleißfesten Schicht genutzt werden konnte. Aufgrund der speziellen Legierung des 1.4913 erwies sich das Plasmanitrieren als geeignetes Verfahren. Hierdurch konnte eine Härte von über 1000 HV in den ersten zehntel Millimetern gegenüber dem Ausgangsniveau von etwa 300 HV erreicht werden. Um zu überprüfen inwiefern sich der Nitrierprozess auf die Oberflächenqualität und Geometrie auswirkt, wurde jede Düsenhälfte vor und nach dem Plasmanitrieren mit einem taktilen Perthometer und an einer Koordinatenmessmaschine mit einer Genauigkeit von 100 nm überprüft. Dabei konnten keine signifikanten Abweichungen vom Sollzustand festgestellt werden.

Die gesamte Düse wird über ein speziell angefertigtes Düsenheizband temperiert. Die Regelung geschieht mittels eines in der Düse verschraubten Thermoelements. Zusätzlich wird die Frontfläche isoliert, um Abstrahlverluste zu reduzieren. Die fertig gestellte Rheologiemessdüse ist in der folgenden Abbildung zu sehen.



Abb. 5.2: Einsatzbereite Rheologiemessdüse mit allen Sensoren und Heizband.

Zur Messwerterfassung wurde ein LabVIEW-Programm entwickelt, welches die Werte für Schneckenposition (zur Bestimmung der Spritzgeschwindigkeit), Massedruck (Hydraulikdruck Spritzgießmaschine), 4 x Massedrucksensor mit 4 x Werkzeugtemperatur sowie Infrarot- und Thermoelement-Massetemperatur im Millisekundentakt aufzeichnen kann (Abb. 5.3). Es wurden zwei Betriebsmodi vorgesehen, Automatik und manuell. Im Automatikmodus steuert die Spritzgießmaschine den Spritzvorgang. Dadurch können in einem Messvorgang unterschiedliche Geschwindigkeiten, auch größer als die maximale Einrichtungsgeschwindigkeit, definiert werden, was im manuellen Betrieb nicht möglich ist. Im manuellen Modus sind hingegen einfache Messungen im Tippbetrieb möglich.

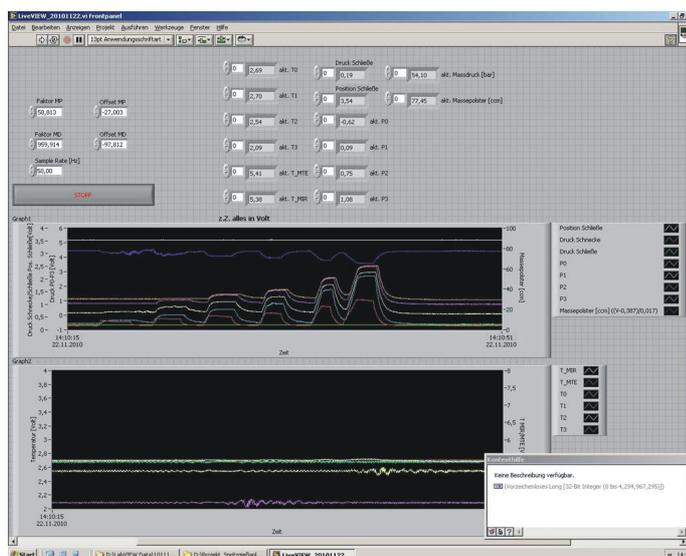


Abb. 5.3: Messwertaufzeichnung und Visualisierung mit LabVIEW.

5.2 Verifizierung des Premonitoring-Systems und Ermittlung verarbeitungsspezifischer Einflüsse

Erste Versuche mit der aufgebauten Rheologiemessdüse zeigten, dass die Drucksensoren untereinander abweichende Ergebnisse liefern. Wie in Abb. 5.3 zu sehen ist, unterscheiden sich die Sensoren in Offset (Nullwert) und Steigung. Die Steigung ist sensorspezifisch, hängt aber auch von der Temperatur ab. Da die Sensoren herstellerseitig ausschließlich bei der maximalen Betriebstemperatur von 500°C kalibriert wurden, die real genutzte Temperatur jedoch weitaus geringer ist, war eine weitere Kalibrierung notwendig. Um parallel zusätzliche Messungen durchführen zu können, wurde nur ein einziger Sensor eingeschickt und in einer feinen Rasterung des Drucks bei 250, 310 und 360°C kalibriert. Die Temperaturen wurden so festgelegt, weil ein Großteil der Rheologiemessungen am DKI bei 250°C erfolgte und 360°C eine mögliche Verarbeitungstemperatur zur Herstellung von Bipolarplatten am ZBT ist. Als Zwischenstufe wurde 310°C gewählt, da für eine vollständige Rheologiemessung drei Temperaturen angefahren werden sollten. Durch die Kalibrierdaten und die Erstellung dazugehöriger Korrekturgeraden konnte der maximale Fehler des Sensors von 45 auf 8 bar reduziert werden.

Da zur Ermittlung von Rheologiekurven nicht die Absolutwerte des Drucks, sondern die Druckdifferenzen entscheidend sind, war es ausreichend, einen Sensor beim Hersteller zu kalibrieren und die Abweichungen der anderen Sensoren auf den kalibrierten Sensor zu bestimmen. Dies erfolgte bei geschlossener Düse, um ein großes Druckspektrum anfahren zu können ohne Material zu verschwenden. Die beiden zueinander zu kalibrierenden Sensoren befanden sich dazu in identischem Abstand zur Schnecke im Flansch der Rheodüse montiert. Dabei wurden abhängig vom Temperaturniveau Abweichungen zwischen 6 und 14 Prozent in der Steigung festgestellt und somit als Korrekturfaktoren festgelegt.

Während der Messungen stellte sich heraus, dass der Offset (Nullwert) aller Drucksensoren von der Temperatur, dem Spannungszustand und dem Relaxationsverhalten abhängig ist. Der Sensoroffset kann zwar an jedem Sensor manuell eingestellt werden, dies ist jedoch nicht zweckmäßig, da dies bei jeder neuen Messreihe erfolgen müsste. Stattdessen wird der Offset jedes Sensors zu Beginn und Ende jeder Messreihe erst im Zuge der Auswertung bestimmt. Alle ermittelten Korrekturfaktoren und Offsets werden in der Auswertung berücksichtigt und regelmäßig überprüft.

Während der ersten Messungen zeigte sich, dass das Infrarot-Massethermometer zum Teil erheblich von den eingestellten Massetemperaturen abweicht. Aufgrund dessen erfolgte auch hier eine Kalibrierung auf die mit dem Thermoelement ermittelte Massetemperatur (T_{MTE} blau). Dazu wurden 7 Temperaturen zwischen 250 und 400°C angefahren (Abb. 5.4 und Abb. 5.5).

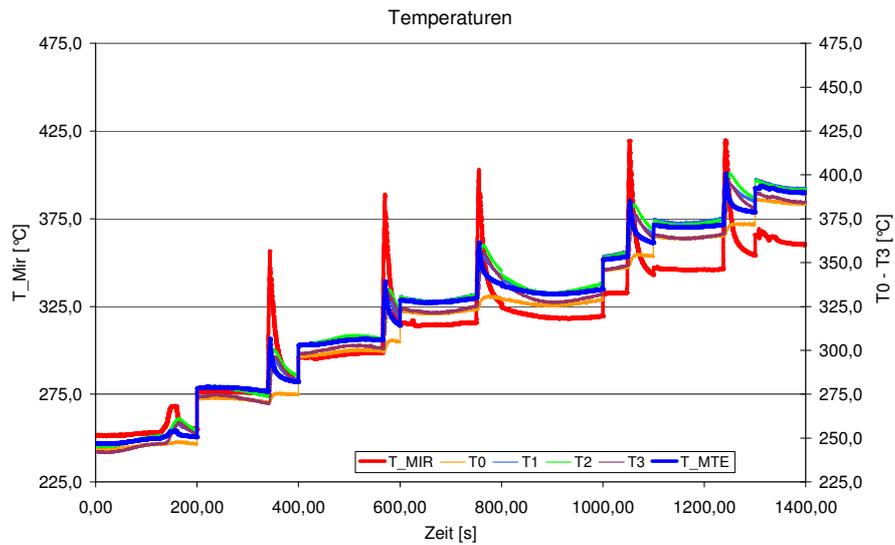


Abb. 5.4: Messwerte des IR-Thermometers vor der Kalibrierung.

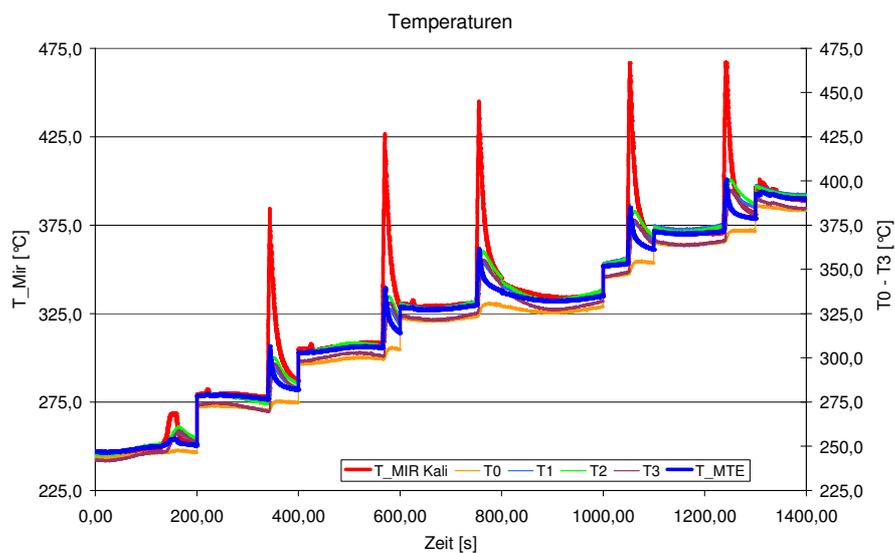


Abb. 5.5: Messwerte des IR-Thermometers nach der Kalibrierung.

Bei 275°C Massetemperatur zeigt das IR-Thermometer (T_MIR rot) geringfügig zu hohe Temperaturen an und bei 380°C zu niedrige. Durch Ermittlung einer Korrekturgeraden konnte dieser Messfehler beseitigt werden (Abb. 5.5).

Zusätzlich wurde ab 275°C jeweils einmal das volle Dosiervolumen von 520 ccm bei der höchsten Geschwindigkeit durch die 1 mm Düse geschoben, um Aussagen über den Temperaturanstieg unter diesen Bedingungen treffen zu können. Die mit dem IR-Thermometer

ermittelten Temperaturdifferenzen lagen bei ca. 125 K, wobei das Thermoelement nur Änderungen von ca. 30 K anzeigte. Unter der Annahme die Messung des IR-Thermometers ist korrekt, müssen die Geschwindigkeiten zur Ermittlung von Rheologiekurven deutlich reduziert werden oder die Aussagekraft der Kurven relativiert werden. Die deutliche Erhöhung der Temperatur während des Durchspritzvorgangs lässt sich mit dem hohen Feststoffgehalt der Schmelze erklären, wodurch die Scherung der vielen sich kontaktierenden Partikel in Wärme umgesetzt wird. Die Obergrenze der aufgezeichneten Temperatur lag bei 472°C, weswegen die beiden letzten Peaks trotz unterschiedlichem Ausgangsniveau identisch sind. Durch Verschieben des Offsets wäre dieser Bereich noch mindestens bis zum Messbereichsende von 500°C zu erweitern. Um näheres über die wahren Massetemperaturen während des Einspritzvorgangs beim Herstellen von Bipolarplatten zu erfahren, wäre es zweckmäßig, eine Düse zu entwickeln, welche dies ermöglicht. Dadurch ließen sich Simulationen noch verfeinern.

Zur Durchführung von Rheologiemessungen müssen die Messbedingungen definiert werden. Zunächst ist es erforderlich den minimalen Volumenstrom an der Spritzgießmaschine zu ermitteln, um die übrigen Messpunkte festlegen zu können. Der minimale Volumenstrom liegt bei 0,8 ccm/s und wird als erster Messpunkt definiert. Um den nächsten Messpunkt zu erhalten, wird mit dem Faktor 1,5 multipliziert. Aufgrund der doppellogarithmischen Skalierung der Rheologiekurven ergeben sich somit identische Schergeschwindigkeitsabstände. Als Obergrenze wird 98 ccm/s definiert, obwohl bereits bekannt ist, dass die Massetemperatur an diesem Messpunkt deutlich von der Vorgabe abweichen wird. Die zu untersuchenden Temperaturen werden auf die bereits bei der Kalibrierung verwendeten 250, 310 und 360°C festgelegt. Da die Untersuchungen große Materialmengen verlangen, werden die zu untersuchenden Materialien auf das ZBT-Material PP-GR82/5 (siehe Kapitel 6.1) und das neuentwickelte finale Material G1@80_M_R1@6 festgelegt. Aufgrund des in Vorversuchen festgestellten sehr geringen Schergeschwindigkeitsumfangs der 0,5 mm Düse wird diese nicht verwendet. Bei niedriger viskosem Material wäre der Einsatz jedoch sinnvoll. Um prozessrealistische Bedingungen zu erhalten, wird mit demselben Dosiervolumen und Massepolster wie beim Spritzgießen gearbeitet. Darüber hinaus soll die Zykluszeit möglichst prozessrealistische 18 Sekunden betragen, um identische Verweilzeiten wie beim Spritzgießen von Bipolarplatten zu realisieren. Für die höheren Spritzgeschwindigkeiten wird das Dosiervolumen sukzessive auf 520 ccm und auch die Zykluszeit erhöht, um das Material vollständig durchzuheizen. Zur statistischen Absicherung wird jeder Messpunkt fünfmal angefahren. Abb. 5.6 zeigt exemplarisch einen Ausschnitt aus dem Messprotokoll, das zur Auswertung herangezogen wird. Das Excel basierte Auswertetool ist so modular aufgebaut, dass bis zu 30 Messpunkte mit bis zu 10 Wiederholungen verarbeitet werden können.

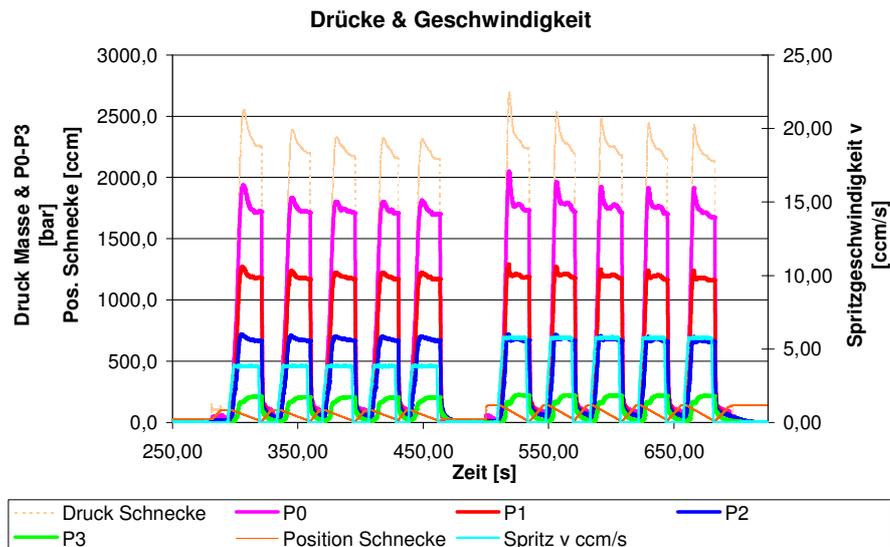


Abb. 5.6: Ausschnitt Messprotokoll.

Abb. 5.7 zeigt ermittelte Rheologiekurven vom G1@80_M_R1@6-Material mit der 1 & 2 mm Düse zwischen P1 und P3 im Vergleich zu den Messungen am DKI. Die mit der Rheologiemessdüse ermittelten Viskositäten sind grundsätzlich höher als die am DKI ermittelten, laufen aber weitestgehend parallel dazu. Von verarbeitungsspezifischen Einflüssen, die zu höheren Viskositäten führen, ist nicht auszugehen, da die aufgeprägte Scherung beim Dosieren in der Spritzgießmaschine höher ist als bei konventionellen Viskositätsmessungen. Es ist somit von systematischen Unterschieden zwischen den Messmethoden auszugehen. Des Weiteren ist auffällig, dass mit der 2 mm Düse höhere Viskositäten gemessen wurden als mit der 1 mm Düse. Ursächlich dafür kann sein, dass die Seitenwandungen bei der 2 mm Düse bereits erheblichen Einfluss auf das Strömungsverhalten haben oder dass Wandgleiteneffekte auftreten. Dies kann sinnvoll nur mit einer größeren Anzahl an Düsengeometrien untersucht werden.

Positiv hervorzuheben ist, dass die Standardabweichungen sehr gering sind, was für eine sehr gute Reproduzierbarkeit des Verfahrens spricht. Darüber hinaus konnte ein sehr großer Schergeschwindigkeitsumfang untersucht werden, was bei früheren Messungen am ZBT nicht möglich war. Der bereits zu erwartende Effekt, dass bei höheren Schergeschwindigkeiten aufgrund der steigenden Massetemperatur die Viskosität sinkt, ist eingetreten. Die letzten drei Punkte entsprechen somit Viskositäten bei höheren Temperaturen.

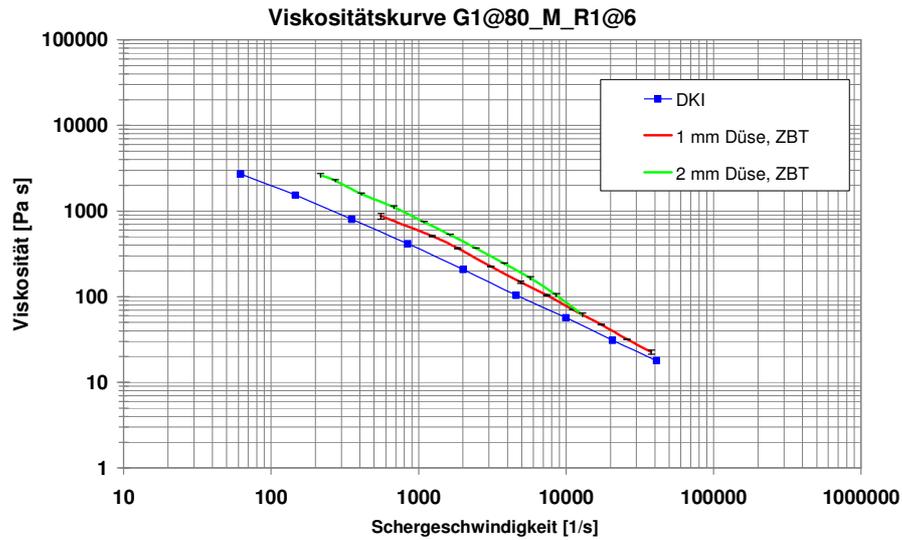


Abb. 5.7: Vergleich Rheologie G1@80_M_R1@6 DKI & ZBT mit 1 & 2 mm Düse bei 250°C.

Die Viskositätsmessungen des Materials bei 310°C liefern erwartungsgemäß geringere Viskositäten als bei 250°C. Die Kurve mit der 1 mm Düse läuft auf der DKI-Messung bei 250°C, somit bestätigt sich die Tendenz, dass mit der neuentwickelten Rheologiemessdüse bei identischen Temperaturen höhere Viskositäten gemessen werden als am DKI. Aufgrund der nicht vorhandenen Referenzmessung und bereits sehr guten Fließfähigkeit bei 310°C, welche sich auch beim Spritzgießen zeigte, wurde die 360°C Stufe ausgelassen.

Zur Ermittlung der Viskositäten wird nur die Differenz zwischen P3 und P1 herangezogen. P2 dient dabei der Kontrolle, ob ein linearer Druckgradient vorliegt, was mit einer druckunabhängigen Viskosität gleichzusetzen ist. Um die Druckunabhängigkeit zu visualisieren werden die Viskositätskurven aus P1-P3, P1-P2 und P2-P3 ermittelt und gegenübergestellt. Abb. 5.8 zeigt die Verläufe mit der 1 mm Düse bei 250°C im Vergleich zur DKI-Messung. Die drei Kurven überdecken sich sehr gut, weshalb von einer druckunabhängigen Viskosität auszugehen ist. P2 wird allerdings nach wie vor zur Kontrolle mitgemessen, um die Druckunabhängigkeit zu überprüfen und Messungenauigkeiten besser feststellen zu können.

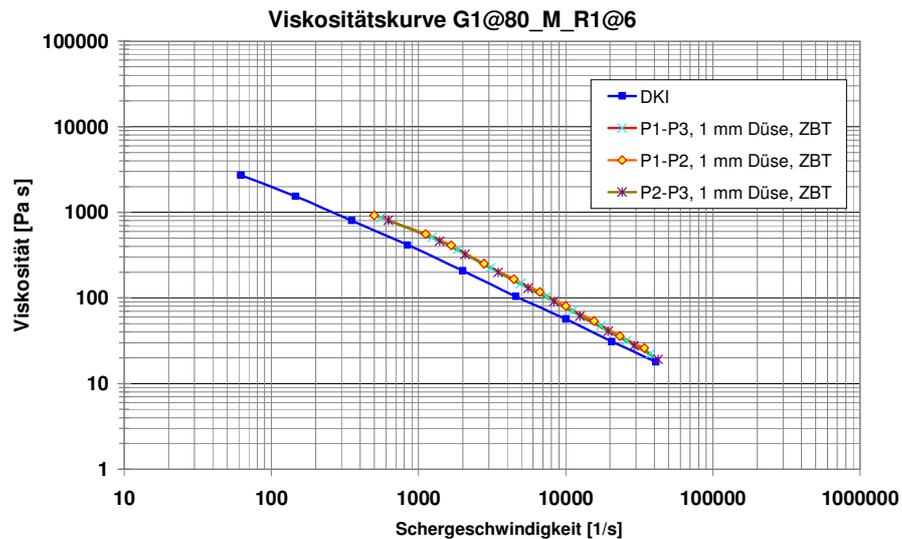


Abb. 5.8: Überprüfung der Druckabhängigkeit der Viskosität.

Als Referenzmaterial lief das PP-GR82/5 bei allen Messungen mit. So auch bei den Rheologiemessungen. Es wurden wieder beide Düsen, diesmal jedoch neben 250 und 310°C auch bei 360°C, genutzt. Die Kurven bei 250°C überdecken sich recht gut mit denen des DKI bei 260°C, abgesehen von dem etwas steileren Verlauf (Abb. 5.9). Auch zeigt die 2 mm Düse nur geringe Abweichungen zur 1 mm Düse.

Bei 310°C überdeckt sich die DKI-Messung sehr gut mit der 1 mm Düse (Abb. 5.10). Die 2 mm Düse zeigt wiederholt höhere Viskositäten an, weshalb diese Düse zunächst für weitere Messungen ausgeschlossen wird.

Bei 360°C liegt bei niedrigen Schergeschwindigkeiten ein Messfehler vor, der sich durch einen unstetigen Verlauf mit zu geringen Viskositäten zeigt (Abb. 5.11). Als Ursache hierfür sind vermutlich Verluste über die Rückstromsperre zu nennen, die bei den geringen Durchspritzgeschwindigkeiten in Zusammenhang mit der angelegten Temperatur nicht richtig abdichtet. Bei höheren Schergeschwindigkeiten deckt sich der Verlauf mit der Messung bei 310°C. Insofern könnte auch hier ein Fehler vorliegen, da mit geringeren Viskositäten zu rechnen wäre.

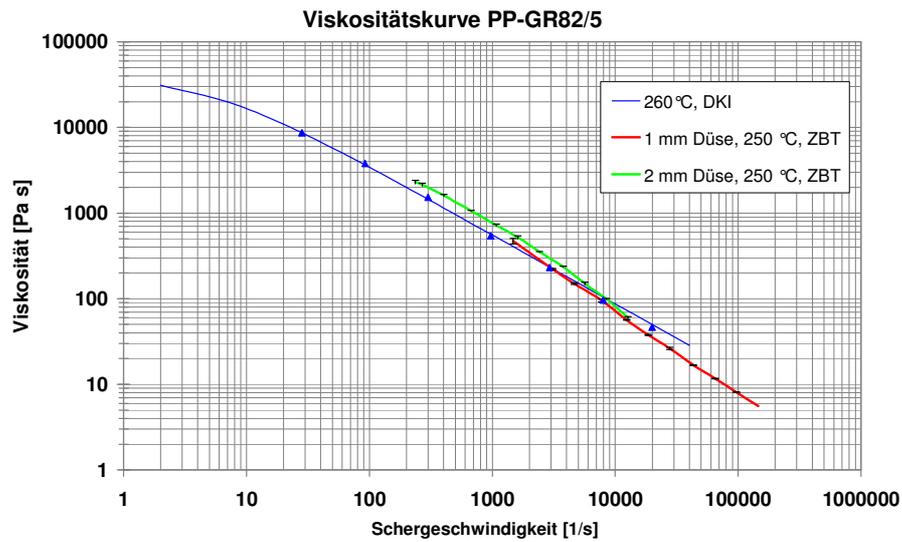


Abb. 5.9: Vergleich Rheologiekurven PP-GR82/5 DKI & ZBT mit 1 & 2 mm Düse bei 250°C.

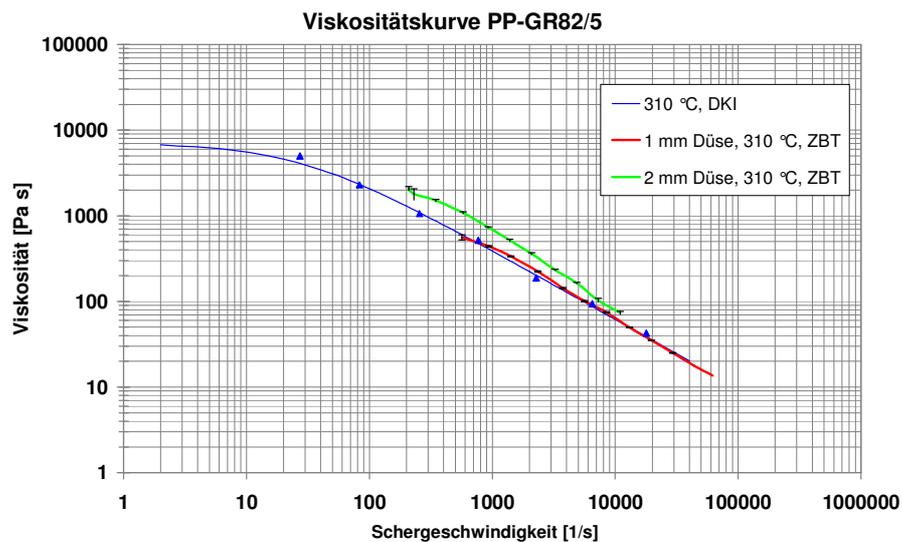


Abb. 5.10: Vergleich Rheologiekurven PP-GR82/5 DKI & ZBT mit 1 & 2 mm Düse bei 310°C.

Abb. 5.11 zeigt die Messungen mit der 1 mm Düse bei den drei Temperaturen im Vergleich zu den am DKI ermittelten Werten mit dem Material PP-GR82/5. Die Messung bei 310°C ist deckungsgleich mit der Messung am DKI. Bei 250°C liegt ein steilerer Verlauf vor, so dass bei höheren Schergeschwindigkeiten sich der Verlauf der Kurve mit der bei 310°C überdeckt. Als wahrscheinliche Ursache hierfür ist die dissipative Erwärmung des Materials zu nennen, wodurch sich die Temperaturniveaus, trotz unterschiedlichem Ausgangsniveau, mit zunehmender

Schergeschwindigkeit angleichen. Die Kurve bei 360°C ist deckungsgleich mit der bei 310°C, was vermutlich auf Messungenauigkeiten zurückzuführen ist, zumal bereits im unteren Schergeschwindigkeitsbereich Messungenauigkeiten festgestellt werden konnten.

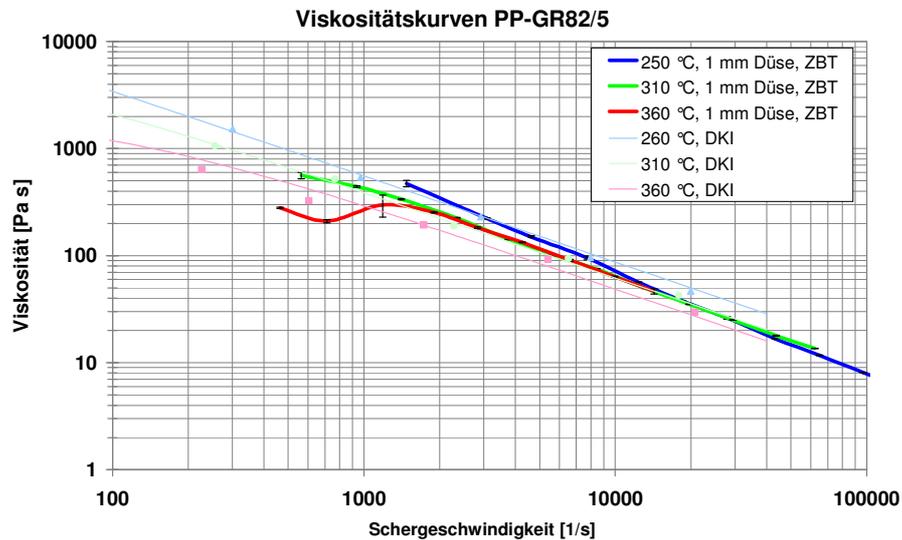


Abb. 5.11: Vergleich Rheologiekurven PP-GR82/5 DKI & ZBT mit 1 mm Düse bei 250 - 360°C.

Letztlich konnte mit der Rheologiemessdüse ein Verfahren aufgebaut werden, mit dem sich in einem großen Temperatur- und Schergeschwindigkeitsbereich reproduzierbare Rheologiekurven ermitteln lassen. Beim Material G1@80_M_R1@6 wurden höhere Viskositäten als beim DKI festgestellt. Die Viskositäten beim Material PP-GR82/5 stimmen weitestgehend überein.

Aufgrund von Verzögerungen während der Fertigung der Messdüse und langen Lieferzeiten bei der Sensorik, kam die Messdüse erst zum Ende der Projektlaufzeit zu Einsatz. Deswegen konnte nicht allen möglichen Fehlerursachen vollends nachgegangen werden. Ein denkbarer verarbeitungsspezifischer Einfluss konnte nicht nachgewiesen werden. Bemerkenswert war jedoch die starke dissipative Erwärmung beim Durchschieben des Materials. Dem sollte in folgenden Forschungsvorhaben nachgegangen werden.

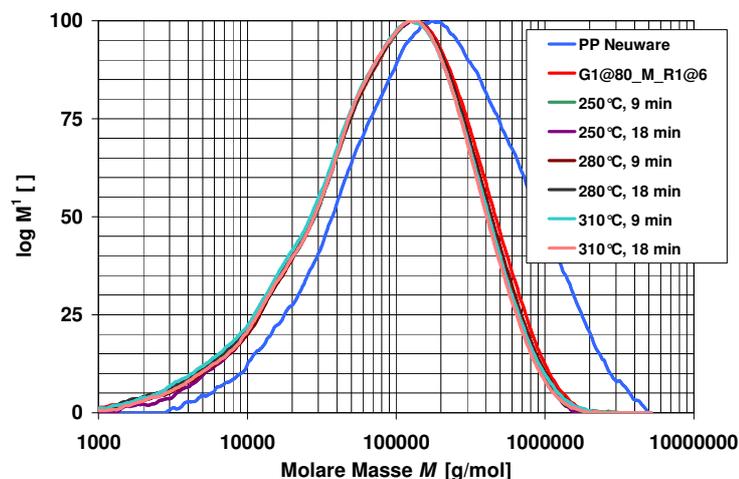
5.3 Untersuchung des thermischen Abbaus

Bei der Aufbereitung und Verarbeitung hochgefüllter Graphit-Compounds kommt es aufgrund der großen inneren Reibung zu starker Wärmeentwicklung und zu erhöhten Massetemperaturen. Dies führt zu einem vermehrten thermischem Abbau der Polymerketten und zur Abnahme der

molekularen Masse. Im Rahmen des Forschungsprojekts wurde der verarbeitungsbedingte thermische Abbau am Beispiel des neu entwickelten Compounds G1@80_M_R1@6 untersucht. Hierzu wurden am Deutschen Kunststoff-Institut die Molekulargewichtsverteilungen der Polypropylen-Neuware und der PP-Matrizes des Materials G1@80_M_R1@6 nach dem Compoundieren und nach der rheologischen Prüfung am Kapillarrheometer analysiert.

Die wichtigste Methode zur Bestimmung der molaren Masse von Polymeren ist die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC). Bei dieser Art der Flüssigchromatographie findet die Trennung wechselwirkungsfrei aufgrund des hydrodynamischen Volumens der Moleküle statt. Für die chromatographischen Untersuchungen wurde am DKI eine GPC PL 220 der Firma Polymer Laboratories eingesetzt. Als Detektor wurde ein Brechungsindexdetektor verwendet. Die Konzentration der Probe betrug 1 mg/ml. Als Laufmittel diente ein 1,2,4-Trichlorbenzol. Dieses wurde durch Vakuumdestillation gereinigt und vor der Chromatographie mit Butylhydroxytoluol (BHT, 200 mg/l) stabilisiert. Die Flussrate betrug 1 ml/min. Die stationäre Phase bestand aus drei Linearsäulen vom Typ „Olexis“ von Polymer Laboratories (300 x 8 mm I.D.). Die Temperatur bei der Chromatographie betrug 150°C. Die Kalibration erfolgte gegen eng verteilte Polystyrol-Standards.

Die Ergebnisse der GPC-Untersuchungen sind in Abb. 5.12 dargestellt. Ein Vergleich der Molmassenverteilungen von Polypropylen-Neuware und finalem Projektmaterial G1@80_M_R1@6 veranschaulicht den verarbeitungsbedingten Polymerkettenabbau. Er äußert sich in einer signifikanten Verschiebung der Molmassenverteilung hin zu kleineren Molekulargewichten. Die rheologischen Untersuchungen am Kapillarrheometer und die damit verbundenen thermischen Belastungen indes bewirken keinen weiteren Polymerkettenabbau.



¹ normiert

Abb. 5.12: Molmassenverteilung.

6. Modellierung der Materialeigenschaften von Polypropylen-Graphit-Compounds

6.1 Erweiterung der Materialdatenbasis

Ein wesentliches Projektziel war die umfassende Charakterisierung aller für die Spritzgießsimulation relevanten Materialeigenschaften der untersuchten Polypropylen-Graphit-Compounds. Im Verlauf der am Deutschen Kunststoff-Institut durchgeführten Forschungsarbeiten wurde die im Antragstext formulierte Aufgabenstellung um wesentliche Inhalte erweitert. Ergänzend zur Charakterisierung und Aufbereitung der Materialdaten für die Simulation wurde am DKI schon in einer frühen Projektphase die Zielsetzung verfolgt, eine umfangreiche Modellentwicklung zur Beschreibung verschiedenster Compouneigenschaften zu realisieren. Ziel dieser Modellentwicklung war es, die thermischen und rheologischen Eigenschaften von Polypropylen-Graphit-Compounds mit unterschiedlichsten Füllstoffgehalten auf der Basis von Matrix- und Füllstoffdaten zu berechnen. Da die im Rahmen der Compoundentwicklung (Kapitel 4) hergestellten Materialien ausschließlich hohe, für Bipolarplatten-Anwendungen relevante Füllstoffgehalte aufweisen, mussten für die Modellentwicklung weitere Compoundvarianten mit niedrigerem Füllstoffgehalt hergestellt werden, die im Folgenden als "Modell-Compounds" bezeichnet werden.

Die Materialbasis der Modell-Compounds bildete ein kommerzielles Polypropylen-Graphit-Compound, das am Zentrum für BrennstoffzellenTechnik entwickelt wurde und nachfolgend die Bezeichnung "Compound 82/5" trägt (Kurzzeichen: PP-GR82/5). Das Material wurde für die spritzgießtechnische Herstellung von Bipolarplatten entwickelt und weist bei einem Füllstoffgehalt von 82 Gew.-% einen Graphitgehalt von 77,9 Gew.-% und einen Leitrußgehalt von 4,1 Gew.-% auf.

Bei der Herstellung der Modell-Compounds musste der Füllstoffgehalt des Basismaterials Compound 82/5 durch Zugabe von Polypropylen im Compoundierverfahren auf Werte von 60, 40 und 20 Gew.-% reduziert werden. Die Compoundierarbeiten wurden im Technikum des Deutschen Kunststoff-Instituts durchgeführt. Dabei kamen ein gleichlaufender Doppelschnecken-Extruder, gravimetrische Dosiergeräte sowie ein Stranggranulator zum Einsatz (Abb. 6.1). Beim Compoundieren der Materialien mit 20 und 40 Gew.-% Füllstoffgehalt erfolgte die Kühlung der Schmelzestränge in einem Wasserbad. Bei der Herstellung des Compounds mit 60 Gew.-% Graphit- und Rußgehalt konnte ein Förderband mit Luftkühlung eingesetzt werden. Die Füllstoffmassenanteile der Compounds wurden abschließend mittels Thermogravimetrie überprüft.



Abb. 6.1: Herstellung der Modell-Compounds am DKI.

Für viele Untersuchungen und Berechnungen sind Kenntnisse der einzelnen Füllstoffvolumenanteile von besonderer Bedeutung. Die Graphit- und Rußvolumenanteile Φ_g bzw. Φ_r können mit Hilfe der Massenanteile ω und der Dichten ρ der einzelnen Materialkomponenten berechnet werden:

$$\Phi_g = \frac{\frac{\omega_g}{\rho_g}}{\frac{\omega_g}{\rho_g} + \frac{\omega_r}{\rho_r} + \frac{\omega_m}{\rho_m}} \quad \text{bzw.} \quad \Phi_r = \frac{\frac{\omega_r}{\rho_r}}{\frac{\omega_g}{\rho_g} + \frac{\omega_r}{\rho_r} + \frac{\omega_m}{\rho_m}} \quad (6.1)$$

In Tab. 6.1 sind die Graphit- und Rußgehalte der Modell-Compounds als prozentuale Größen angegeben (Gew.-% = $\omega \cdot 100 \%$ bzw. Vol.-% = $\Phi \cdot 100 \%$). Die bei der Berechnung der Volumenanteile angesetzten Graphit- und Rußdichten sind in Tab. 6.2 aufgeführt. Die Dichte der Polypropylen-Matrix betrug $0,916 \text{ g/cm}^3$.

Materialbezeichnung	Kurzzeichen	Graphitgehalt [Gew.-%]	Graphitgehalt [Vol.-%]	Rußgehalt [Gew.-%]	Rußgehalt [Vol.-%]
Compound 20/5	PP-GR20/5	19,0	9,0	1,0	0,5
Compound 40/5	PP-GR40/5	38,0	20,7	2,0	1,3
Compound 60/5	PP-GR60/5	57,0	36,5	3,0	2,2
Compound 82/5	PP-GR82/5	77,9	62,0	4,1	3,8

Tab. 6.1: Graphit- und Rußgehalte der Modell-Compounds.

6.1.1 Viskosität der Modell-Compounds

Die rheologischen Eigenschaften der Modell-Compounds wurden unter Anwendung der bereits in Kapitel 4.3.2 beschriebenen Prüfmethodik ermittelt. Abweichend von der im Rahmen der Materialentwicklung gewählten Vorgehensweise wurde jedoch die Anzahl der Prüftemperaturen erhöht, um den Temperatureinfluss auf die Viskosität zu erfassen.

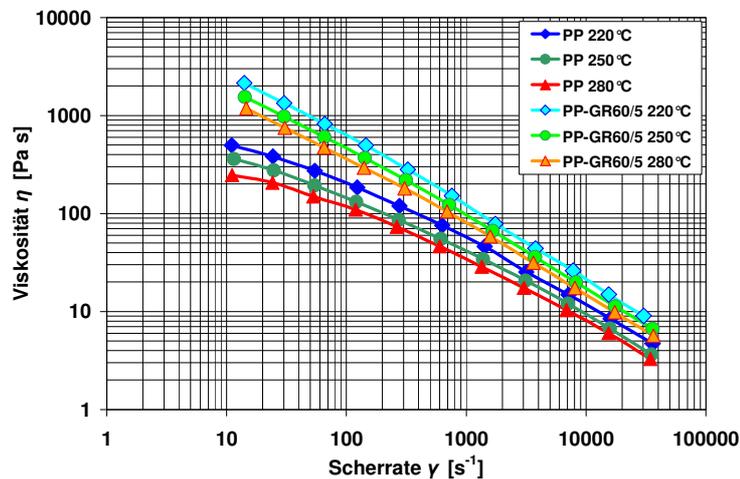


Abb. 6.2: Scherratenabhängige Viskosität (PP – PP-GR60/5).

In Abb. 6.2 sind als beispielhaftes Ergebnis dieser Untersuchungen Fließkurven des hochgefüllten Modell-Compounds PP-GR60/5 und der ungefüllten Polypropylen-Matrix bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Das ungefüllte Polypropylen zeigt ein für Polymerschmelzen typisches

strukturviskoses Fließverhalten, d.h. bei steigender Scherbeanspruchung reduziert sich die Viskosität. Dieses Verhalten beruht auf einer Strukturänderung der Molekülketten, die sich bei zunehmender Schubspannung in Scherrichtung orientieren und dabei entschlaufen. Dadurch sinkt die innere Reibung und somit der Fließwiderstand. Mit steigender Temperatur verringert sich die Viskosität aufgrund einer erhöhten Beweglichkeit der Molekülketten.

Ein hoher Füllstoffanteil aus Graphit- und Rußpartikeln führt zu einem Anstieg der Viskosität aufgrund der vermehrten inneren Reibung. Die Fließkurven des Modell-Compounds PP-GR60/5 zeigen zudem eine erhöhte Intensität der Strukturviskosität, da insbesondere bei geringen Scherraten eine starke Fließbehinderung durch Füllstoffpartikel auftritt.

Weitere experimentelle Viskositätsdaten der Modell-Compounds können dem Kapitel 6.2 entnommen werden.

6.1.2 Wärmeleitfähigkeit der Modell-Compounds

Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Modell-Compounds wurde zunächst die in Kapitel 4.3.3 beschriebene Flash-Methode eingesetzt. Die Prüfungen erfolgten im Temperaturbereich von 25 bis 100°C an spritzgegossenen scheibenförmigen Proben, die am ZBT hergestellt wurden. Im Hinblick auf den in der Praxis dominierenden Wärmeübergang zur Werkzeugwand hin wurden die Messungen ausschließlich senkrecht zur Fließrichtung durchgeführt. Die Oberflächen der Modell-Compound-Proben blieben dabei unbearbeitet, um die beim Spritzgießen ausgebildete Schichtenstruktur und die Orientierung der Graphitpartikel vollständig zu erhalten.

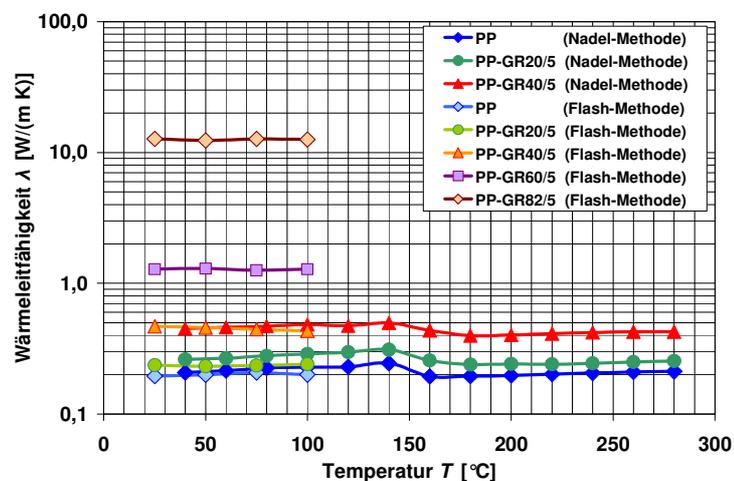


Abb. 6.3: Temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit der Modell-Compounds.

Die in Abb. 6.3 dargestellten Untersuchungsergebnisse verdeutlichen den Einfluss unterschiedlicher Füllstoffgehalte auf die Wärmeleitfähigkeit der Compound-Proben. So weisen Proben mit einem Graphit- und Rußgehalt von 60 Gew.-% (PP-GR60/5) aufgrund der guten thermischen Leitfähigkeit der Füllstoffe eine sechsfach höhere Wärmeleitfähigkeit auf als diejenigen aus reinem Polypropylen. Bei einem Graphit- und Rußgehalt von 82 Gew.-% (PP-GR82/5) erhöht sich die Wärmeleitfähigkeit in Dickenrichtung sogar um mehr als das sechzigfache. Die mit Hilfe der Flash-Methode ermittelten Wärmeleitfähigkeiten der Modell-Compound-Proben zeigen im Bereich von 25 bis 100°C keine signifikante Temperaturabhängigkeit.

Bei der Berechnung des Spritzgießprozesses mit Simulationsprogrammen müssen die thermischen Stoffdaten der untersuchten Polymerwerkstoffe für den gesamten Temperaturbereich von Verarbeitungstemperatur bis Raumtemperatur bekannt sein. Die Flash-Methode eignet sich hervorragend zur Bestimmung der thermischen Eigenschaften von Feststoffproben. Für die Analyse von Polymerschmelzen hingegen müssen alternative Messverfahren wie z.B. die ebenfalls am DKI vorhandene Heizdraht-Methode angewendet werden.

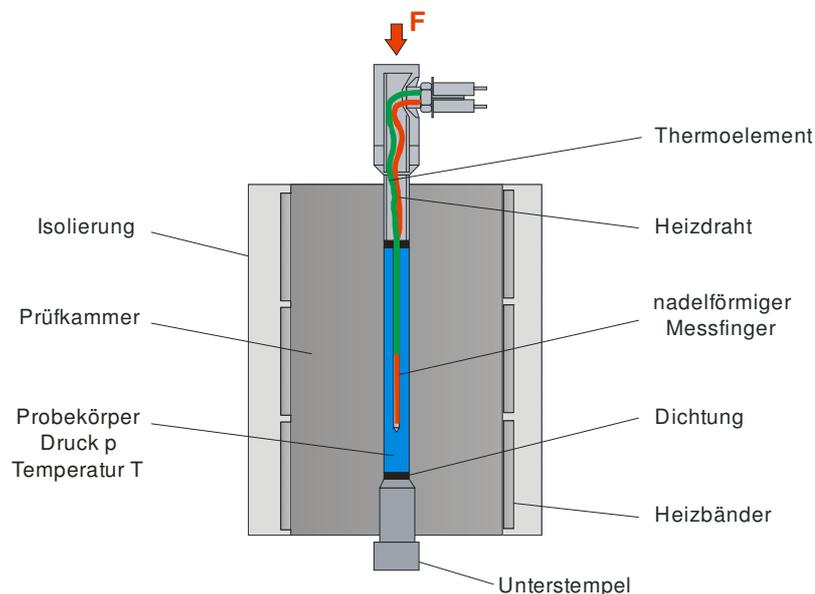


Abb. 6.4: Heizdraht-Methode (Messprinzip).

Die Wärmeleitfähigkeit von Polymerschmelzen wird am DKI mit einem Gerät der Firma SWO Polymertechnik GmbH gemessen (pvT 100). Die Messmethodik beruht auf der Annahme, dass eine unendliche lange und dünne linienförmige Wärmequelle in einem unendlich ausgedehnten

Material liegt, dessen Wärmeleitfähigkeit bestimmt werden soll [CAR96]. Als Wärmequelle dient ein Heizdraht, durch den für eine begrenzte Zeit ein elektrischer Strom fließt. Die hierdurch erzeugte Wärmemenge wird an das umgebende Material abgegeben und erzeugt eine Temperaturverteilung. An jedem Ort hängen die Temperaturen logarithmisch von der Zeit ab. Der zu analysierende Temperaturverlauf wird mit einem Miniaturthermoelement gemessen. Heizdraht und Thermoelement befinden sich in einem nadelförmigen Messfinger in der Mitte der zylindrischen Probe. Diese befindet sich in einem Stahlzylinder, dessen Temperatur T über Heizbänder kontrolliert werden kann. Zusätzlich kann durch einen Stempel eine Kraft F aufgebracht werden, die in der Probe einen Druck p erzeugt (siehe Abb. 6.4).

Für die Wärmeleitfähigkeitsmessung an Thermoplasten muss die Polymerprobe zunächst auf Schmelztemperatur erwärmt werden. Danach wird der Messfinger in die Polymerschmelze eingebracht und ein konstanter Druck von 20 MPa aufgebaut. Anschließend wird die Probe auf vorher eingestellte Temperaturen abgekühlt, bei denen jeweils mehrere Prüfzyklen durchgeführt werden. Anhand der gemessenen Temperaturverläufe kann die Wärmeleitfähigkeit λ der Probe nach Gleichung (6.2) berechnet werden:

$$\lambda = \frac{C \dot{Q}}{4\pi} \frac{\ln(t_2/t_1)}{T_2 - T_1} . \quad (6.2)$$

Mit: \dot{Q} : Wärmezufuhr je Länge,
 T : Temperatur,
 t : Zeit.

Die Konstante C berücksichtigt, dass der gemessene Temperaturanstieg nicht nur von dem zu analysierenden Probenmaterial, sondern auch von der Wärmeleitfähigkeit des Sensors selbst abhängt. Die Konstante C wird durch Kalibriermessungen an einer Probe, deren Wärmeleitfähigkeit bekannt ist, ermittelt.

Das am DKI eingesetzte Heizdraht-Verfahren ist für Untersuchungen an Materialien mit geringer thermischer Leitfähigkeit ausgelegt. Der Messbereich des Geräts reicht von 0,1 bis 0,8 W/(m K). Das Verfahren eignet sich somit hervorragend für die Analyse von Polymerwerkstoffen mit konventionellen Füllstoffen und Füllstoffgehalten. Ungeeignet hingegen ist es für gut wärmeleitende Materialien, wie z.B. Compounds mit Graphit- und Rußgehalten von 60 Gew.-% und mehr.

Aufgrund des begrenzten Messbereichs konnten nur Modell-Compounds mit niedrigem Füllstoffgehalt mit der Heizdraht-Methode untersucht werden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind Abb. 6.3 zu entnehmen.

Beim Abkühlen teilkristalliner Polymerwerkstoffe werden drei Bereiche durchlaufen: der Schmelze-, der Übergangs- und der Feststoffbereich. Sowohl beim ungefüllten Polypropylen als auch bei den Modell-Compounds mit niedrigem Füllstoffgehalt sinkt die Wärmeleitfähigkeit in der Schmelze und im Feststoffbereich geringfügig mit abnehmender Temperatur, im Übergangsbereich jedoch steigt sie an. In elektrischen Isolatoren, wie Polymere es sind, wird die Wärmeenergie in Form von Phononen transportiert. Aus der DEBYESchen Theorie ergibt sich eine Proportionalität der Wärmeleitfähigkeit λ in einem Polymer zu dessen Wärmekapazität c_p , zur Dichte ρ , zur mittleren freien Weglänge l eines Phonons und zur Schallgeschwindigkeit c_s , mit der sich elastische Wellen im Festkörper bewegen [KNA71]:

$$\lambda \approx c_p \cdot \rho \cdot c_s \cdot l. \quad (6.3)$$

Die mittlere freie Weglänge l entspricht dem Abstand der Moleküle. Hiernach kann man erwarten, dass die Wärmeleitfähigkeit mit steigender Dichte zunimmt. Besonders deutlich wird dies beim Kristallisieren [MON01]. Allerdings muss in derartige Betrachtungen auch der Temperatureinfluss auf die spezifische Wärmekapazität c_p einbezogen werden (siehe Kapitel 6.1.3).

Ein Vergleich der mit dem Heizdraht-Verfahren ermittelten Wärmeleitfähigkeiten mit Ergebnissen der Flash-Methode zeigt eine gute Übereinstimmung trotz unterschiedlicher Probenpräparation und Messmethodik (Abb. 6.3). Daher sind die Einflüsse der Füllstofforientierung auf die Wärmeleitfähigkeit bei niedrigen Graphitgehalten als eher gering einzuschätzen.

6.1.3 Spezifische Wärmekapazität der Modell-Compounds

Die spezifische Wärmekapazität wurde mit Hilfe eines Differenzialkalorimeters (DSC 7, PerkinElmer) nach dem Leistungskompensationsprinzip ermittelt. In der Messkammer des Geräts befinden sich zwei thermisch voneinander getrennte Ofenzellen in einer auf konstanter Temperatur gehaltenen Umgebung (Abb. 6.5). Die Ofenzellen sind jeweils mit Heizelementen und Temperatursensoren ausgestattet. In beide Zellen werden Aluminiumtiegel mit Deckel eingesetzt, wobei einer der Tiegel die zu untersuchende Probe enthält. Bei einer Messung werden die Probe und die Referenz (Leertiegel) unter Umgebungsdruck gleichzeitig mit konstanter Rate β von einer Starttemperatur bis zum Erreichen der Endtemperatur geheizt oder gekühlt. Dabei werden die Heiz- bzw. Kühlleistungen der beiden Zellen miteinander verglichen. Zur Korrektur von Geräte- und Tiegelschwankungen wird eine Basislinie, die zuvor mit Leertiegeln

aufgenommen wurde, von der Messkurve subtrahiert. Die Leistung der Probenzelle ist gegenüber der der leeren Zelle um den Betrag $C \cdot \beta$ der Wärmekapazität der Probe erhöht. Damit liefert das Differenzsignal nach Division durch die Heiz- bzw. Kühlrate direkt die Wärmekapazität C .

Um genauere Messwerte der Wärmekapazität zu erhalten, wird die Temperaturrampe oftmals mit einer Temperaturmodulation überlagert. Die Modulation ist bei PerkinElmer-Geräten dreieckförmig. Durch ein mathematisches Verfahren werden die gemessenen Wärmeströme dann mit der vorgegebenen Modulation korreliert und hieraus die Wärmekapazität bzw. nach Division durch die Probenmasse m die spezifische Wärmekapazität c_p errechnet.

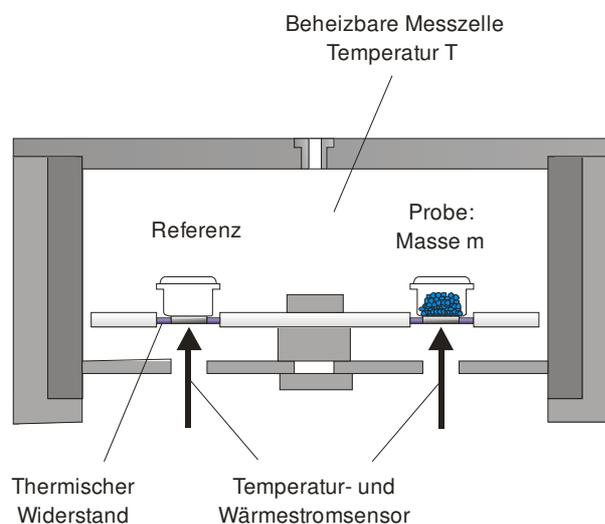


Abb. 6.5: Messprinzip der Differentialkalorimetrie.

Die Messungen zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität wurden im Abkühlmodus bei einer Kühlrate von 1 K/min durchgeführt. Neben den Modell-Compounds wurden auch das Matrixmaterial und das aus Graphit und Ruß bestehende Füllstoffgemisch untersucht. Letzteres konnte mit Hilfe eines Pyrolyseverfahrens aus dem Compoundmaterial separiert werden.

In Abb. 6.6 sind die spezifischen Wärmekapazitäten der untersuchten Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Werte der Modell-Compounds nehmen mit zunehmendem Füllstoffgehalt ab, da das Füllstoffgemisch eine wesentlich geringere spezifische Wärmekapazität als die Polymermatrix aufweist. Generell erniedrigt sich die Wärmekapazität mit sinkender Temperatur. Das ungefüllte Polypropylen kristallisiert beim Abkühlen ab einer Temperatur von 142°C, sodass es in der Folge aufgrund der frei werdenden Kristallisationswärme zu einem Maximum im Wärmefluss kommt. Im Fall der mit Graphit und Ruß gefüllten Modell-Compounds setzt die Kristallisation beim Abkühlen bei einer um ca. 8 K höheren

Temperatur ein, da die Füllstoffe als Keimbildner wirken und die Kristallisationsgeschwindigkeit beschleunigen.

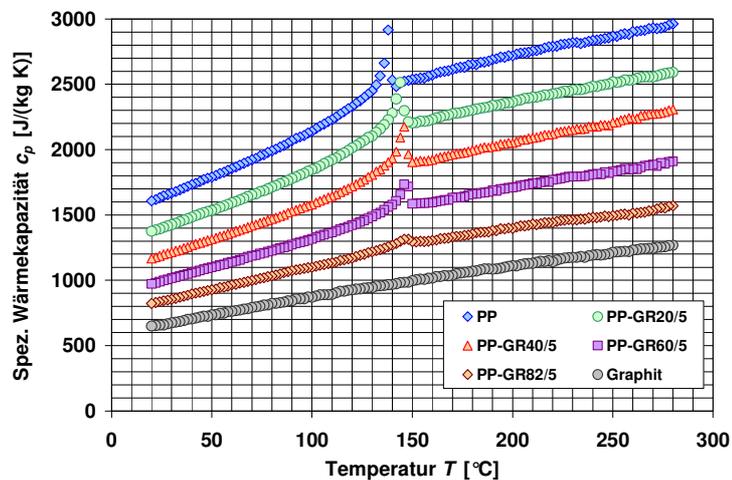


Abb. 6.6: Temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität der Modell-Compounds.

6.1.4 Spezifisches Volumen der Modell-Compounds

Mit Hilfe von Hochdruck-Dilatometern kann das spezifische Volumen einer Polymerprobe in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (pvT-Daten) gemessen werden. Das Deutsche Kunststoff-Institut verfügt über eine Kolben-pvT-Anlage (pvT 100, SWO Polymertechnik GmbH), die nach dem in Abb. 6.7 dargestellten Messprinzip arbeitet. Während der Messung befindet sich die Polymerprobe in einem beheiz- und kühlbaren Stahlzylinder mit bekanntem Innendurchmesser D . Über einen Messstempel wird eine Kraft F aufgebracht, die in der Probe einen hydrostatischen Druck p erzeugt. Bei Änderung der Parameter Temperatur T und Druck p oder bei Phasenumwandlungen ändert sich das Volumen V , das eine Probe mit der Masse m einnimmt. Die Volumenänderung wird durch eine Stempelbewegung ausgeglichen und der dazu benötigte Verfahrensweg des Stempels gemessen. Das spezifische Volumen v der Probe kann über das Verhältnis von Volumen zu Masse ermittelt werden.

Im Rahmen der Untersuchungen zur Materialcharakterisierung wurde das spezifische Volumen der Modell-Compounds und der Polymermatrix druck- und temperaturabhängig mit der Kolben-pvT-Anlage gemessen. Hierfür wurden die Polymerproben zunächst bei Verarbeitungstemperaturen aufgeschmolzen und kurzzeitig vorkomprimiert. Anschließend konnte das spezifische Volumen der Proben während des isobaren Abkühlens auf Raumtemperatur ermittelt

werden. Die Kühlrate betrug 2,5 K/min. Im Verlauf der Messung wurde der Prüfdruck schrittweise von 20 MPa (Minimaldruck) bis 160 MPa erhöht. Die Materialdaten für Normaldruck (0,1 MPa) konnten extrapoliert werden.

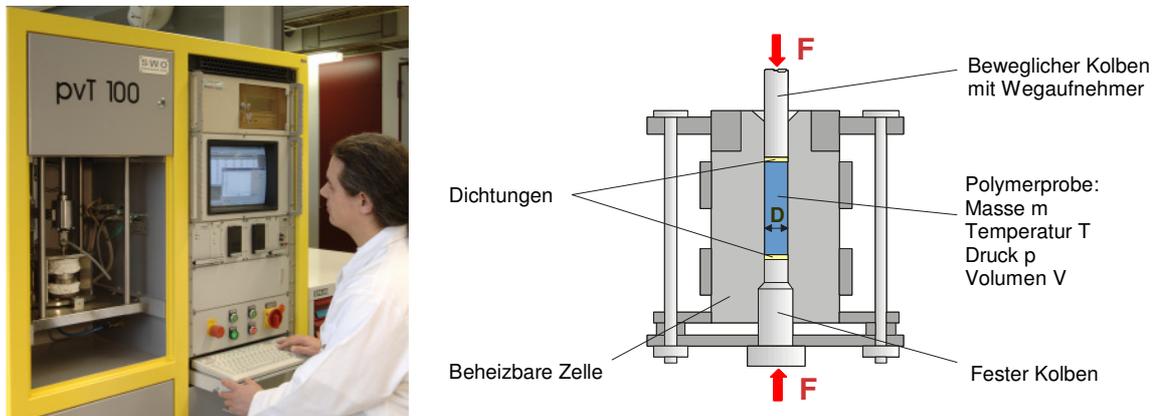


Abb. 6.7: PvT-Anlage (links) mit schematischer Darstellung des Messprinzips (rechts).

In Abb. 6.8 sind experimentell ermittelte pvT-Diagramme eines hochgefüllten Modell-Compounds (PP-GR60/5) und der ungefüllten Polypropylen-Matrix gegenübergestellt. Bei einem reinen Polymeren steigt das spezifische Volumen im Schmelzbereich bei konstantem Druck linear mit steigender Temperatur an, d.h. der thermische Ausdehnungskoeffizient ist in diesem Temperaturbereich eine positive Konstante. Dieses Verhalten wird von der Theorie der freien Volumina erklärt, nach der sich das Gesamtvolumen der Schmelze aus dem Partialvolumen der Moleküle, das diese auf Grund der Molekülschwingungen beanspruchen, und dem Volumen der Leerstellen zwischen den Molekülen zusammensetzt [WAN98]. Beide Volumina nehmen beim Erwärmen einer Schmelze linear mit steigender Temperatur zu. Bei höherem Druck sinkt aufgrund der Kompressibilität beider Partialvolumen das spezifische Volumen der Schmelze. Außerdem führt die größere Kompressibilität des freien Volumens im Vergleich zum Partialvolumen der Moleküle zu einer geringeren thermischen Ausdehnung der Schmelze und damit zu einer geringeren Steigung.

Beim Abkühlen der Polypropylen-Schmelze kristallisiert ein Teil des Polymers. Da Kristalle ein kleineres spezifisches Volumen als die Schmelze haben, sinkt das spezifische Volumen des semikristallinen Materials im Übergangsbereich. Der Druck beeinflusst die Kristallisation derart, dass die Phasenumwandlung mit zunehmendem Druck bei höheren Temperaturen stattfindet. Im Feststoffbereich sind die Kompressibilität und die thermische Ausdehnung der Kristalle kleiner

als in der Schmelze. Daher sind die Steigung und der Abstand der Isobaren in diesem Bereich geringer als im Schmelzbereich.

Das hochgefüllte Compound PP-GR60/5 zeigt prinzipiell ein ähnliches temperatur- und druckabhängiges Materialverhalten wie das ungefüllte Polypropylen, da sich die spezifischen Volumina der Füllstoffe und der Polymermatrix entsprechend ihrer Massenanteile addieren. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Naturgraphit ist mit einem Wert von $1 \cdot 10^{-6}$ bis $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [SUT62] äußerst niedrig und der Kompressionsmodul mit ca. 40 GPa [KIM04] im Vergleich zur Polymermatrix hoch. Daher kann das spezifische Volumen der Füllstoffe im untersuchten Temperatur- und Druckbereich als annähernd konstant betrachtet werden. Da Graphit und Ruß eine höhere Dichte als Polypropylen haben, ist das spezifische Volumen des hochgefüllten Compounds PP-GR60/5 generell kleiner als das des Matrixmaterials. Aufgrund des höheren Füllstoff-Kompressionsmoduls verringert sich auch die Kompressibilität des Compounds.

Im gefüllten Modell-Compound kristallisiert das Polymer während des Abkühlens aus der Schmelze wegen der großen Zahl heterogener Keime bei ca. 8 K höheren Temperaturen (siehe Kapitel 6.1.3). Auf die Druckabhängigkeit der Kristallisation, also die Verschiebung des Übergangsbereiches zu höheren Temperaturen mit steigendem Druck, haben die Füllstoffe keinen signifikanten Einfluss.

Im Kapitel 6.5 sind weitere experimentell ermittelte pvT-Daten der Modell-Compounds aufgeführt.

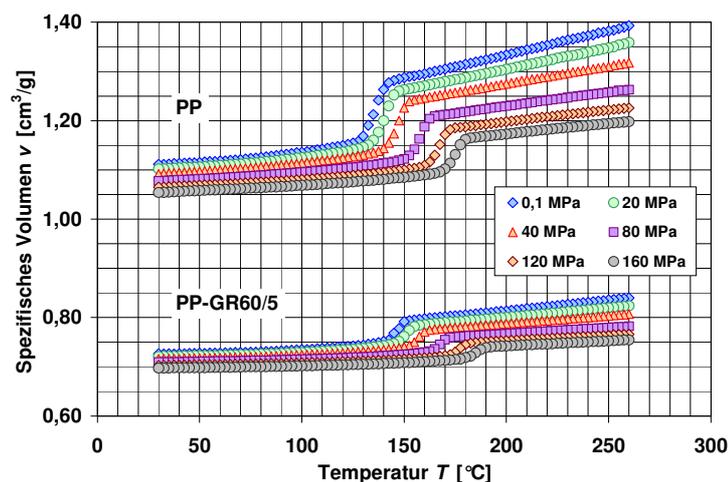


Abb. 6.8: Druck- und temperaturabhängiges spezifisches Volumen (PP – PP-GR60/5).

6.2 Viskositätsmodell

Die Viskosität ungefüllter Kunststoffe ergibt sich aus der zeitabhängigen, viskosen Verformung der Schmelze und der hierfür erforderlichen Spannung. Der Bestimmung der Viskosität liegt dabei eine angenommene Wandhaftung der Schmelze zugrunde. Für eine Scherbelastung sind Grundbegriffe der Rheologie sowie die mathematische Beschreibung der Viskosität η in Abb. 6.9 dargestellt [DRU04].

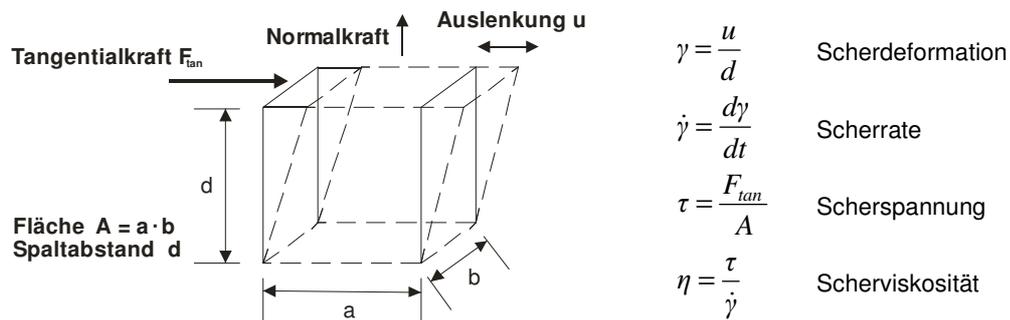


Abb. 6.9: Grundbegriffe der Rheologie für Scherbelastung der Schmelze.

Zur theoretischen Beschreibung der Scherviskosität hochgefüllter Kunststoffe wird häufig die sogenannte Suspensionsrheologie herangezogen [EHR02, PAH83]. Suspensionen sind Fest-Flüssig-Gemische, bei denen feste Partikel in einer Flüssigkeit dispergiert sind. Die Flüssigkeit ist im Zusammenhang mit graphitgefüllten Compounds die Polymermatrix, welche die kontinuierliche Phase im System darstellt. Die Fließeigenschaft der Suspension wird durch die Fließfunktion der Träger- bzw. Matrixflüssigkeit sowie durch die Eigenschaften und Konzentration der suspendierten Partikel (Füllstoffe) beeinflusst [DRU04].

Bei Suspensionen wird üblicherweise die Viskosität des Gemisches η_c auf die Viskosität der Matrix η_m bezogen. Die relative Viskosität η_{rel} ergibt sich zu:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_c}{\eta_m}. \quad (6.4)$$

Die relative Viskosität hängt im Allgemeinen vom Füllstoffgehalt und der Füllstoffform sowie von der mittleren Partikelgröße und der Partikelgrößenverteilung ab. Außerdem wird sie von der Scherrate und von den Wechselwirkungen zwischen den Partikeln selbst und den Partikeln mit der Matrix beeinflusst [BOS05, EHR02].

Eine mathematische Beschreibung der Zusammenhänge zwischen Füllstoffanteil und Viskosität ist für verschiedene Füllstoff-Matrix-Systeme in [EHR02, TEI01] angegeben. Allerdings berücksichtigen diese Modelle nicht, dass die Viskosität gefüllter Systeme auch von der Scherrate abhängt. Dies führt insbesondere bei niedrigen Scherraten, wo hohe Füllstoffgehalte eine starke Fließbehinderung hervorrufen können, zu fehlerhaften Modellprognosen. Zur Beschreibung des Fließverhaltens graphitgefüllter Compounds erscheint daher zunächst das Modell der schubspannungsäquivalenten Schergeschwindigkeit als besser geeignet [DRU04]. Dieses Modell geht von der Annahme aus, dass in einer Polymermatrix entsprechend dem Füllstoffvolumenanteil Φ_f gleichmäßig verteilte Feststoffschichten der Anzahl n und Höhe h als Füllstoffäquivalent vorliegen (Abb. 6.10). Die Spaltweite für das Polymer verringert sich hierdurch um $n \cdot h$, die Scherrate erhöht sich entsprechend Gleichung (6.5) bis (6.7) [EHR02].

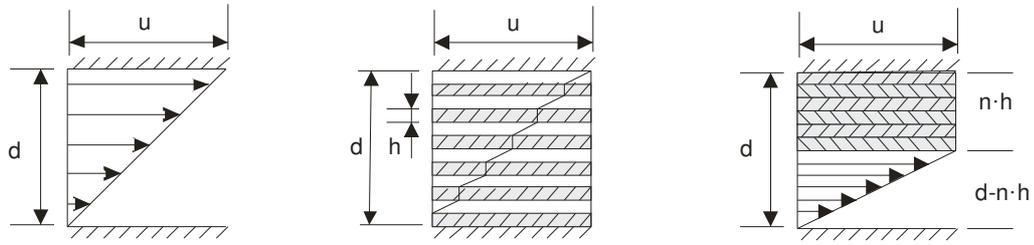


Abb. 6.10: Einfluss starrer Körper auf das Geschwindigkeitsprofil zwischen zwei ebenen Platten.

$$\Phi_f = \frac{n \cdot h}{d} \quad (6.5)$$

$$\gamma_c = \frac{u}{d - n \cdot h} \quad (6.6)$$

$$\dot{\gamma}_c = \frac{d\gamma_c}{dt} \quad (6.7)$$

Bezieht man die Scherung des gefüllten Systems $\dot{\gamma}_c$ auf die der ungefüllten Polymermatrix $\dot{\gamma}_m$, so erhält man den sogenannten Verschiebungsfaktor B , der im Modell die relative Erhöhung der inneren Scherrate des Kunststoffes durch die Füllstoffzugabe angibt (6.8) [DRU04, MAR08].

$$B = \frac{\dot{\gamma}_c}{\dot{\gamma}_m} \quad (6.8)$$

Für die Bestimmung des Verschiebungsfaktors müssen die Fließkurven gefüllter Polymere bei konstanter Schubspannung und konstanter Temperatur betrachtet werden. Zur Überprüfung des Modells wurden daher zunächst experimentell ermittelte Viskositätskurven der Modell-Compounds mit Hilfe des CARREAU-WLF-Ansatzes approximiert, um Messabweichungen auszugleichen [CAR68, WIL55]. In Abb. 6.11 sind Ergebnisse einer solchen Glättung am Beispiel des Compounds PP-GR60/5 dargestellt.

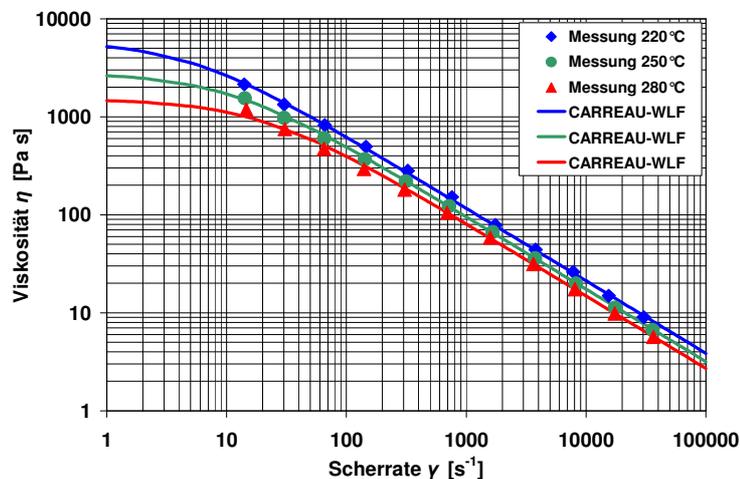


Abb. 6.11: Scherratenabhängige Viskosität (PP-GR60/5, Messung - CARREAU-WLF-Modell).

Anschließend konnte auf Basis der approximierten Viskositätsdaten die Schubspannung τ für beliebige Scherraten $\dot{\gamma}$ nach Gleichung (6.9) ermittelt werden.

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (6.9)$$

Auszüge dieser Berechnungen sind in Form von Fließkurven in Abb. 6.12 zusammengefasst.

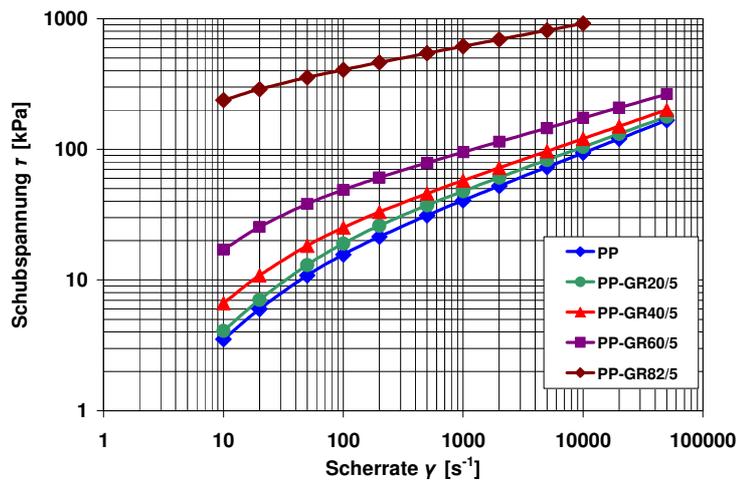


Abb. 6.12: Scherratenabhängige Schubspannung (250°C).

Anhand der Schubspannungsfunktionen wurde der Verschiebungsfaktor B nach Gleichung (6.8) für eine konstante Schubspannung von 100 kPa berechnet. Hierbei mussten die Daten des Compounds PP-GR82/5 extrapoliert werden, da bei diesem Material die messtechnisch realisierbaren Schubspannungen oberhalb des betrachteten Größenwerts liegen. In Abb. 6.13 sind die anhand von Fließkurven ermittelten Verschiebungsfaktoren in Abhängigkeit vom Füllstoffvolumengehalt dargestellt. Analog hierzu zeigt Abb. 6.14 die nach Gleichung (6.4) berechnete relative Viskosität der Modell-Compounds bei einer konstanten Scherrate von 1000 s⁻¹. Die Abhängigkeiten des Verschiebungsfaktors und der relativen Viskosität vom Füllstoffvolumengehalt sind nicht linear.

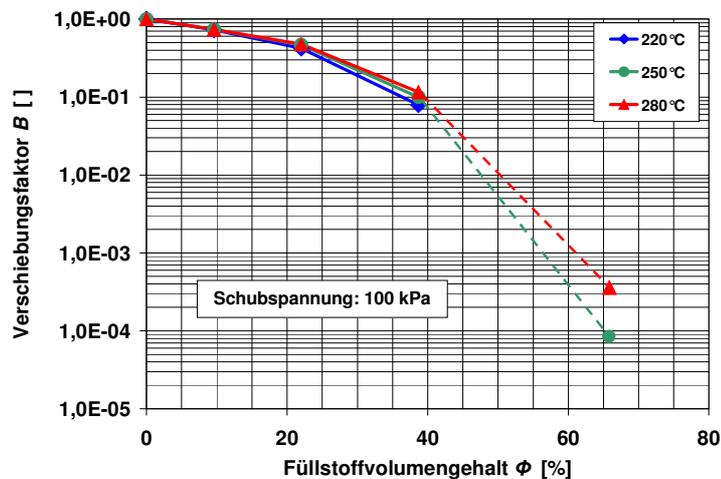


Abb. 6.13: Verschiebungsfaktoren in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt der Modell-Compounds.

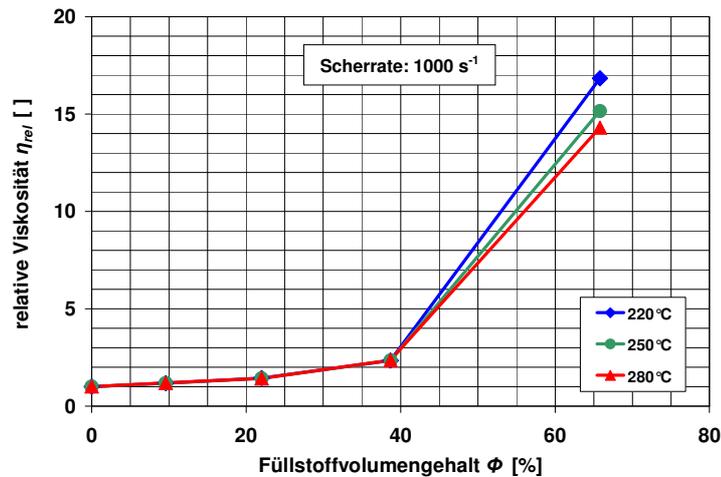


Abb. 6.14: Relative Viskosität in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt der Modell-Compounds.

Die bisherigen Analysen an den Modell-Compounds zeigen, dass die Wechselwirkungen im System „Füllstoff-Füllstoff“ einen wesentlichen Einfluss auf die Ausprägung des Viskositätsanstiegs haben. Füllstoffwechselwirkungen können z.B. durch sehr hohe Füllstoffgehalte, ungünstige Füllstoffformen oder durch sehr kleine Partikel hervorgerufen werden. Aufgrund ihrer großen spezifischen Oberfläche beeinflussen letztere schon in geringer Konzentration die innere Reibung und somit die Fließeigenschaften von gefüllten Polymeren. Im Modell der schubspannungsäquivalenten Schergeschwindigkeit bleiben diese Zusammenhänge unberücksichtigt. Das Modell eignet sich daher nicht zur Berechnung der Viskosität hochgefüllter Graphit-Compounds [DRU04, MAR08].

Im Rahmen des Forschungsprojekts wurde am Deutschen Kunststoff-Institut ein neues empirisches Modell entwickelt, das den Einfluss von Füllstoffwechselwirkungen auf die Viskosität graphit- und rußgefüllter Polymere anhand der spezifischen Oberflächen der Füllstoffe erfasst.

Die spezifische Oberfläche ist die Gesamtheit aller Oberflächen S eines Teilchenkollektivs bezogen auf die Masse m oder auf das Volumen V . Zur Ermittlung der massenbezogenen spezifischen Oberfläche von porösen oder körnigen Feststoffen werden häufig Sorptionsverfahren wie das sogenannte BET-Verfahren eingesetzt [BRU38]. Zwischen der massenbezogenen spezifischen Oberfläche S_m und der volumenbezogenen spezifischen Oberfläche S_V besteht folgende Beziehung:

$$S_V = \rho S_m. \quad (6.10)$$

Mit: ρ : Reindichte der Stoffteilchen.

Die BET-Oberflächen S_m und die berechneten volumenbezogenen Oberflächen S_v aller im Rahmen der Materialentwicklung verwendeten Graphit- und Rußtypen sind in Tab. 6.2 zusammengefasst. Die genaue Rezeptur des Compound 82/5, das als Basismaterial der Modell-Compounds diente, unterliegt der Geheimhaltung. Die spezifischen Oberflächen der hier verwendeten Graphit- und Rußtypen sind daher nicht in der nachfolgenden Tabelle enthalten. Die BET-Oberflächen dieser Füllstoffe liegen jedoch dem DKI vor und wurden bei der Modellbildung berücksichtigt.

Bezeichnung	Reindichte [g/cm ³]	spezifische Oberfläche S_m [m ² /g]	spezifische Oberfläche S_v [10 ⁶ cm ² / cm ³]
G1@ x _K	2,19	7,1	0,155
G1@ x _M	2,19	4,8	0,105
G1@ x _G	2,19	3,6	0,079
G2@ x _M	2,19	6,6	0,145
G3@ x _M	2,19	27,0	0,591
R1	1,90	910	17,29
R2	1,90	770	14,63

Tab. 6.2: Spezifische Oberflächen der verwendeten Graphit- und Rußtypen.

Entscheidende Einflussgrößen für die rheologischen Eigenschaften von graphit- und rußgefüllten Compounds sind Füllstoffgehalte, Partikelgrößen, Scherraten und Fließfähigkeit der Polymermatrix. In das DKI-Modell zur Berechnung der Compoundviskosität η_c gehen daher neben den Graphit- und Rußvolumenanteilen Φ_g und Φ_r auch die jeweiligen volumenbezogenen spezifischen Oberflächen $S_{v,g}$ und $S_{v,r}$ sowie die Scherrate $\dot{\gamma}$ und die Viskosität η_m des Polymermaterials ein (Gleichung (6.11) bis (6.13)).

$$\eta_c = \eta_m \left(100 + \frac{100000}{\dot{\gamma}} \right)^{\xi_c} \quad (6.11)$$

$$\zeta = 0,5 e^{\Phi_f} \left(0,066 S_{V,g}^{(1/6)} \Phi_g + 0,009 S_{V,r}^{(1/3)} \Phi_r e^{6\Phi_r} \right) \quad (6.12)$$

$$\Phi_f = \Phi_g + \Phi_r \quad (6.13)$$

Die Güte des neuen Modells wurde anhand von experimentellen Viskositätsdaten überprüft. Auszüge dieser Analysen sind in Abb. 6.15 bis Abb. 6.18 zusammengefasst.

In Abb. 6.15 und Abb. 6.16 werden die Auswirkungen des Graphit- und Rußgehalts auf das strukturviskose Fließverhalten der Modell-Compounds bei verschiedenen Temperaturen betrachtet. Dabei zeigt sich eine gute Übereinstimmung von Messergebnis und Modellrechnung. Der Temperatureinfluss wird im Modell ausschließlich über die Viskosität der Polymermatrix berücksichtigt.

Abb. 6.17 zeigt den Einfluss verschiedener Graphittypen auf die Viskosität. Bei konstantem Füllstoffgehalt wirken sich unterschiedliche Füllstoffpartikelgrößen bzw. spezifische Oberflächen signifikant auf die Fließeigenschaften aus. Diese Zusammenhänge werden vom DKI-Modell realitätsnah beschrieben.

In hochgefüllten Compounds verursachen schon wenige Volumenanteile sehr kleiner Füllstoffpartikel einen erheblichen Anstieg der Viskosität aufgrund der großen inneren Reibung. In Abb. 6.18 wird dies anschaulich dokumentiert. Sowohl im Experiment als auch im DKI-Modell führt eine Substitution geringer Graphitanteile durch nanoskaligen Leitruß zu einer drastischen Viskositätssteigerung.

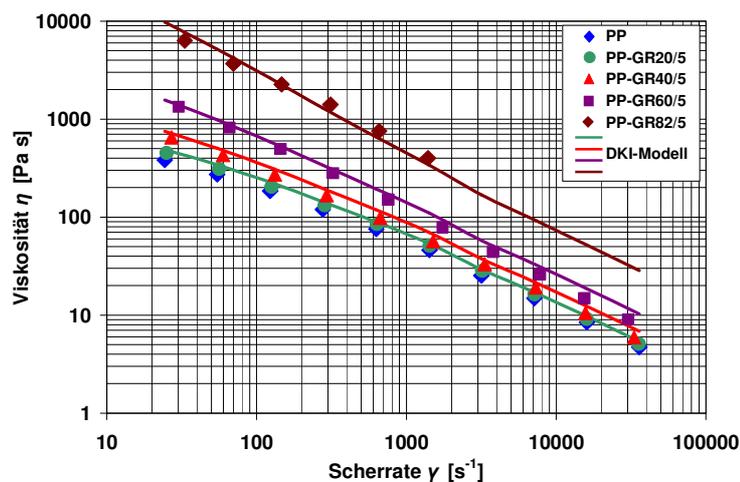


Abb. 6.15: Einfluss des Füllstoffgehalts auf die Viskosität (220°C, Messung – DKI-Modell).

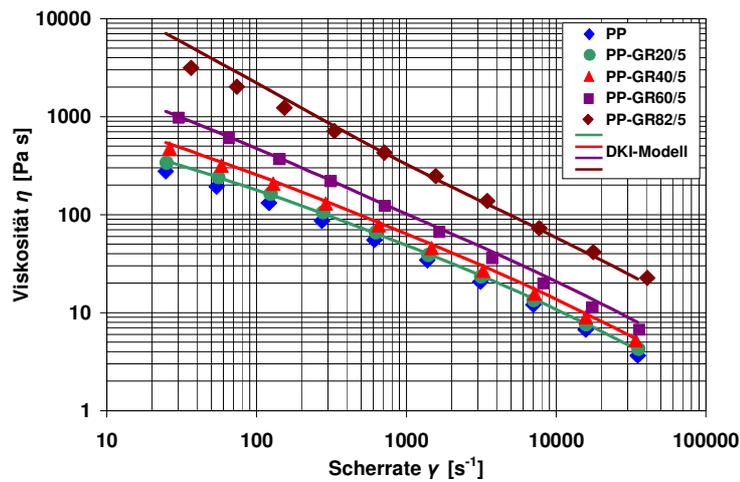


Abb. 6.16: Einfluss des Füllstoffgehalts auf die Viskosität (250°C, Messung – DKI-Modell).

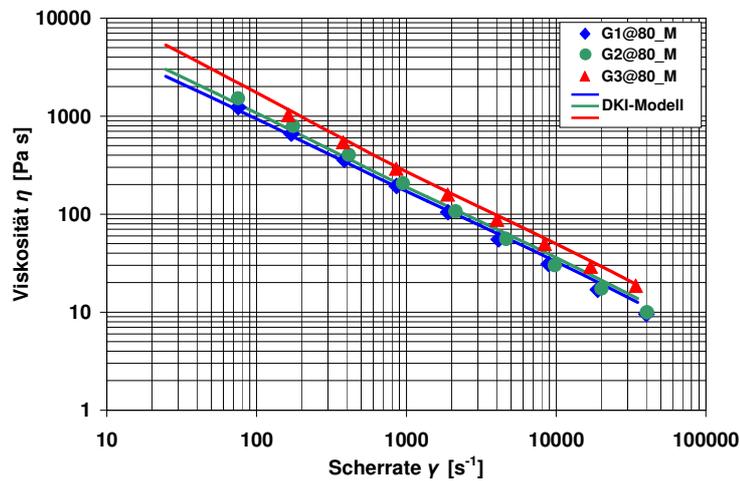


Abb. 6.17: Einfluss des Graphittyps auf die Viskosität (250°C, Messung – DKI-Modell).

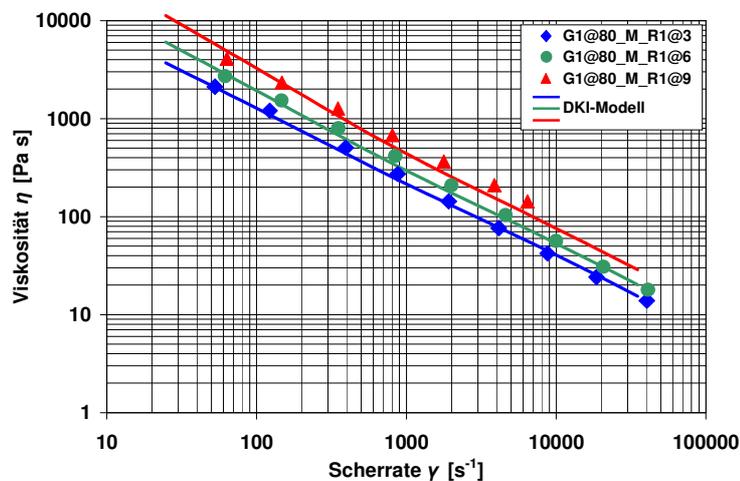


Abb. 6.18: Einfluss des Rußgehalts auf die Viskosität (250°C, Messung – DKI-Modell).

6.3 Wärmeleitfähigkeitsmodell

Hochgefüllte Compounds, die aus anorganischen, partikulären Füllstoffen und einem matrixbildenden Polymeren bestehen, werden maßgeblich von den spezifischen Eigenschaften der Füllstoffe geprägt. Ein umfassendes Modell zur Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit hochgefüllter Graphit-Compounds müsste daher auch die richtungsabhängigen thermischen Eigenschaften der Graphitpartikel berücksichtigen. In kommerziellen Spritzgießsimulationsprogrammen wird die Wärmeleitfähigkeit jedoch gegenwärtig noch als isotrop und somit unabhängig von der Füllstofforientierung betrachtet. Diesem Sachverhalt muss eine Modellentwicklung, die das Ziel verfolgt, Materialkennwerte für die Spritzgießsimulation abzuschätzen, Rechnung tragen.

Im Hinblick auf eine praxisnahe Beschreibung gilt es daher vorrangig, die Wärmeleitung in spritzgegossenen graphitgefüllten Formteilen zur Werkzeugwand hin zu betrachten (through-plane). Für die Modellbildung wurden experimentelle Daten herangezogen, die an flächigen Proben mit typischen Orientierungszuständen ermittelt wurden (siehe Kapitel 4.4.3, 4.5.3, 4.6.3 und 6.1.2). Die Anwendung von einfachen Mischungsregeln zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von Verbundwerkstoffen [MON01, MEN02] erwies sich für hochgefüllte Graphit-Compounds als ungeeignet. Am Deutschen Kunststoff-Institut wurde daher ein neuartiger empirischer Modellansatz entwickelt, der die Wärmeleitfähigkeit graphit- und rußgefüllter Formteile in Dickenrichtung abschätzt (Gleichung (6.14) bis (6.18)).

Das DKI-Modell basiert auf Gleichungen, die HALPIN und TSAI im Jahre 1969 zur Berechnung der elastischen Eigenschaften faserverstärkter Verbundwerkstoffe veröffentlichten [HAL76]. Für die Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit von Graphit-Compounds λ_c wird im DKI-Ansatz ein Strukturfaktor ζ eingeführt, der die volumenbezogenen spezifischen Oberflächen S_V der Füllstoffe berücksichtigt. Weitere Eingangsgrößen des DKI-Modells sind die Wärmeleitfähigkeiten der Polymermatrix λ_m und des Füllstoffs λ_f sowie der Füllstoffvolumenanteil Φ_f . Letzterer teilt sich wieder in einen Graphitanteil Φ_g und einen Rußanteil Φ_r auf. Die Füllstoffe werden als isotrop betrachtet und ihre Wärmeleitfähigkeit mit 150 W/(m K) angesetzt, was annähernd dem Mittelwert entspricht, der experimentell an gepressten Graphitproben mit hohem Aspektverhältnis ermittelt wurde (siehe Abb. 4.16).

Die Abb. 6.19 und Abb. 6.20 zeigen Vergleiche der mit dem DKI-Modell für verschiedene Füllstofftypen und Füllstoffvolumenanteile berechneten Wärmeleitfähigkeiten mit experimentell ermittelten Daten. Zumeist kann eine sehr gute Übereinstimmung von Modellprognose und Messwert konstatiert werden.

$$\lambda_c = \lambda_m \frac{1 + \zeta \eta \Phi_f}{1 - \eta \Phi_f} \quad (6.14)$$

$$\eta = \frac{M - 1}{M + \zeta} \quad (6.15)$$

$$M = \frac{\lambda_f}{\lambda_m} \quad (6.16)$$

$$\zeta = \frac{0,33 S_{V,g}^{(1/3)} \Phi_g + 0,17 S_{V,r}^{(1/3)} \Phi_r}{1,01 - \Phi_f} \quad (6.17)$$

$$\Phi_f = \Phi_g + \Phi_r \quad (6.18)$$

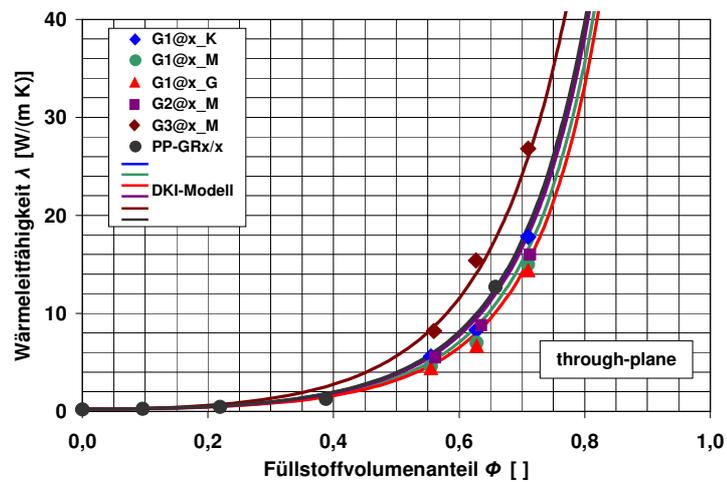


Abb. 6.19: Wärmeleitfähigkeit (25°C, Messung – DKI-Modell).

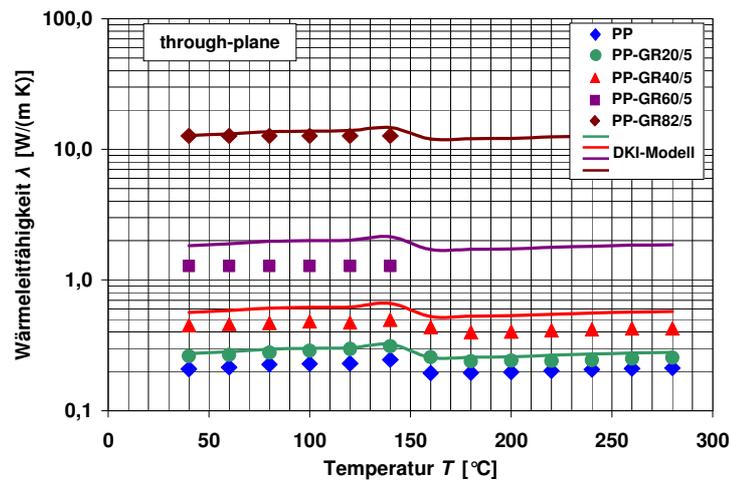


Abb. 6.20: Temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit (Messung – DKI-Modell).

6.4 Berechnung der spezifischen Wärmekapazität

Die Wärmekapazität eines gefüllten Polymeren kann durch eine Addition der Wärmekapazitäten der einzelnen Komponenten entsprechend ihrer Massenanteile beschrieben werden [MON01]. Die in Kapitel 6.1.3 vorgestellte spezifische Wärmekapazität der graphit- und rußgefüllten Modell-Compounds $c_{p,c}$ lässt sich also anhand einer Mischungsregel wie folgt berechnen:

$$c_{p,c} = c_{p,m} \omega_m + c_{p,f} \omega_f, \quad (6.19)$$

$$\omega_f = \omega_g + \omega_r. \quad (6.20)$$

Hierbei stellen $c_{p,m}$ und $c_{p,f}$ die spezifischen Wärmekapazitäten von Polymermatrix und Füllstoff sowie ω_m und ω_f deren jeweilige Massenanteile dar. Der Füllstoffmassenanteil setzt sich aus einem Graphitanteil ω_g und einem Rußanteil ω_r zusammen.

In Abb. 6.21 wird anschaulich dargestellt, dass die mit einer Mischungsregel berechneten Wärmekapazitäten nahezu identisch mit den experimentell ermittelten Daten der Modell-Compounds sind. Lediglich im Bereich des Phasenübergangs treten größere Abweichungen aufgrund der Verschiebung der Kristallisationstemperatur auf (siehe Kapitel 6.1.3).

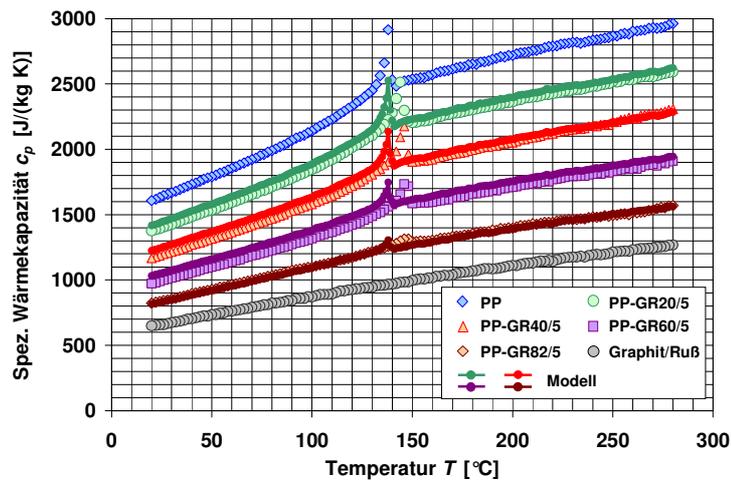


Abb. 6.21: Temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität (Messung - Modell).

6.5 Berechnung der pvT-Daten

Auch die pvT-Daten eines gefüllten Polymeren können mit Hilfe einer Mischungsregel ermittelt werden. Analog zur Wärmekapazität berechnet sich das spezifische Volumen der Modell-Compounds v_c anhand der Polymer- und Füllstoffeigenschaften v_m und v_f sowie der jeweiligen Massenanteile ω nach folgenden Gleichungen:

$$v_c = v_m \omega_m + v_f \omega_f, \quad (6.21)$$

$$\omega_f = \omega_g + \omega_r. \quad (6.22)$$

Im untersuchten Temperatur- und Druckbereich kann das spezifische Volumen der Füllstoffe mit $0,46 \text{ cm}^3/\text{g}$ als konstant betrachtet werden (siehe Kapitel 6.1.4).

Die Abb. 6.22 und Abb. 6.23 zeigen eine Gegenüberstellung von experimentell ermittelten pvT-Daten und berechneten Kennwerten der Modell-Compounds. Signifikante Divergenzen zwischen Modell und Experiment entstehen wiederum nur beim Phasenübergang, kongruent zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazität.

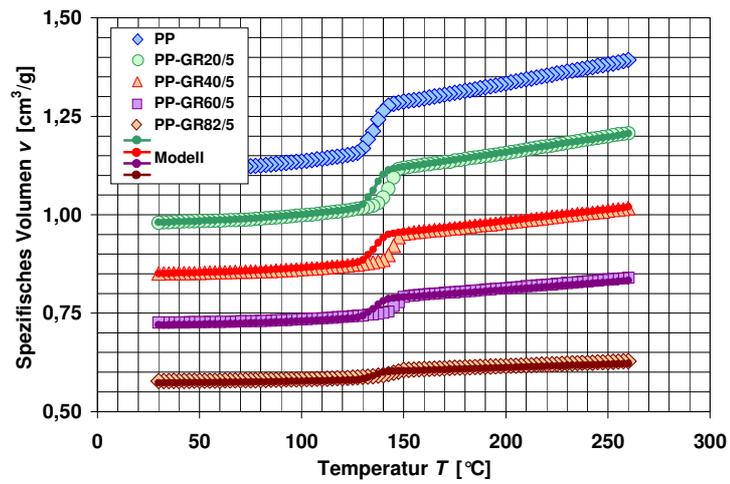


Abb. 6.22: Spezifisches Volumen (0,1 MPa, Messung - Modell).

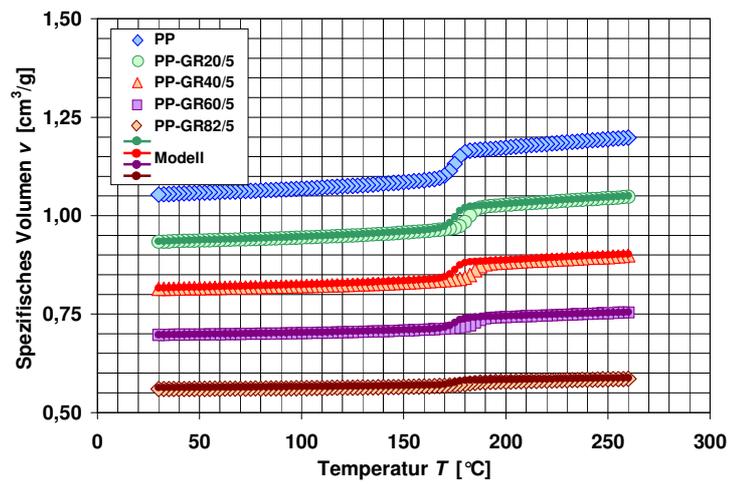


Abb. 6.23: Spezifisches Volumen (160 MPa, Messung - Modell).

7. Spritzgießen und Spritzgießsimulation

7.1 Untersuchungen zum Wärmeübergang beim Spritzgießen

Beim Thermoplast-Spritzgießen wird der heißen Kunststoffschmelze im Spritzgießwerkzeug Wärme durch das kalte Werkzeug entzogen. Hierzu muss die Wärme durch Wärmeleitung über den Kunststoff und den Werkzeugstahl zu den Kühlkanälen gelangen. Das hieraus resultierende Temperaturprofil im Formteil kann mit Hilfe der thermischen Stoffgrößen Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität sowie der Dichte berechnet werden. Zur vollständigen Betrachtung der Wärmetransportvorgänge beim Spritzgießen muss außerdem der Wärmeübergang vom Kunststoff in das Werkzeug definiert werden [BLU96].

Üblicherweise wird der Wärmeübergang zwischen zwei Stoffen mit Hilfe eines Kontaktwiderstands bzw. eines Wärmeübergangskoeffizienten α beschrieben. Bei der Simulation des Spritzgießprozesses wird häufig davon ausgegangen, dass dieser Koeffizient sehr hoch ist. So beträgt der Standardwert für den Wärmeübergangskoeffizienten im Simulationsprogramm *Moldflow* 25.000 W/(m² K) und geht als Konstante in die Berechnung ein. Dieser hohe Wert wird damit begründet, dass der Wärmeübergang beim Spritzgießen aufgrund der hohen Drücke nahezu ideal sei und somit keine Relevanz für die Berechnung hat [BRU06]. Da der reale Werkzeuginnendruck jedoch über der Zykluszeit abnimmt und gegen Ende auf Umgebungsdruck abfällt, ist mit einer deutlichen Änderung des Wärmeübergangskoeffizienten zu rechnen.

Das Hauptproblem bei der messtechnischen Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten stellt die Erfassung der Formteiloberflächentemperatur während des Spritzgießzyklus dar. Dies dürfte der Grund dafür sein, dass bisher nur von wenigen Autoren experimentell ermittelte Werte für den Wärmeübergangskoeffizienten beim Spritzgießen veröffentlicht wurden. Erste Messergebnisse wurden von YU et al. im Jahre 1990 publiziert [YU90]. Bei den an einem ABS durchgeführten Untersuchungen wurden ausschließlich Standard-Mantelthermoelemente eingesetzt, die durch ihr relativ träges Ansprechverhalten und durch Wärmeableitfehler eine exakte Ermittlung der Formteiloberflächentemperatur erschweren oder verhindern. Aus diesen Gründen verwendete BLUHM einen IR-Sensor bei der Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten [BLU96]. BLUHM führte die Experimente an Polypropylen durch, dem eine geringe Menge Ruß zur Reduzierung der Eindringtiefe im nahen Infrarot zugegeben wurde. Die höchsten Werte für den Wärmeübergangskoeffizienten erzielte er mit ca. 2.500 W/(m² K) zu Beginn der Nachdruckphase. Im weiteren Verlauf der Abkühlphase sank der Koeffizient rasch ab. Jüngere Untersuchungen von BRUNOTTE zeigten gänzlich abweichende Resultate [BRU06]. Zur Ermittlung des Wärmestroms wurde hier eine mit Thermoelementen bestückte Messplatte eingesetzt. Es ergaben sich durchweg

niedrige Wärmeübergangskoeffizienten ($<1.000 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$), deren Verläufe über den gesamten Zyklus hinweg eher inkonsistent erscheinen.

Aus der geringen Anzahl experimenteller Daten zum Wärmeübergangskoeffizienten beim Spritzgießen ergibt sich somit bisher ein sehr uneinheitliches Bild.

7.1.1 Entwicklung des Versuchswerkzeugs

Für die Untersuchung der Wärmetransportvorgänge beim Spritzgießen wurde auf ein am DKI vorhandenes 2-Platten-Werkzeug zurückgegriffen. Das Werkzeug verfügt über auswechselbare Einsätze, die zur Herstellung von plattenförmigen Probekörpern mit den Grundabmessungen 80 x 80 mm dienen. Ein optimiertes Angussystem mit abgestuften Verteiler- und Anschnittdicken ermöglicht einen nahezu parallelen Fließfrontenverlauf in der Plattenkavität, was durch experimentelle Füllstudien belegt wurde [BMB00]. Das Spritzgießwerkzeug ist mit umfangreicher Sensorik zur optimalen Prozessüberwachung ausgestattet. Mehrere Mantelthermoelemente in den düsen- und auswerferseitigen Formteilplatten ermöglichen eine genaue Kontrolle der Werkzeugtemperatur. Die Druckverläufe im Angusskanal und im Formnest können mit Hilfe von piezoelektrischen Werkzeuginnendrucksensoren ermittelt werden.

Im Rahmen des aktuellen Forschungsprojekts wurde das Spritzgießwerkzeug modifiziert und mit einem neu konstruierten Wärmestromeinsatz ausgestattet (Abb. 7.1). Der Einsatz ist mit einem IR-Werkzeuginnenthermometer Typ MTS 408 und einem Gradiententhermometer Typ MGT 408 der Firma FOS Messtechnik GmbH bestückt (Abb. 7.2). Außerdem verfügt er über zwei Mantelthermoelemente ($\varnothing 1,00 \text{ mm}$) und ein massearmes Miniatur-Mantelthermoelement ($\varnothing 0,25 \text{ mm}$). Die Wärmestromsensoren wurden in Höhe des angussfernen Werkzeuginnendruckensors linear und damit parallel zum Fließfrontverlauf der Schmelze angeordnet. Das Gradiententhermometer und die Mantelthermoelemente dienen zur Erfassung der Werkzeugoberflächentemperatur sowie lokaler Werkzeugtemperaturen in definierten Abständen zur Oberfläche der Plattenkavität. Mit Hilfe des IR-Werkzeuginnenthermometers soll die Oberflächentemperatur des Formteils ermittelt werden. Das Miniatur-Mantelthermoelement wird zur Messung der Schmelze- bzw. Formteilstemperatur eingesetzt. Mittels Stütz- und Klemmelementen kann es in der Mitte oder am Rand der 3,2 mm tiefen Kavität positioniert werden (Abb. 7.3). Durch die parallele Lage zu den Formteilibisothermen werden Wärmeableitfehler minimiert. Die Positionierung in der Randschicht ermöglicht eine näherungsweise Ermittlung der Formteiloberflächentemperatur und stellt eine Alternative zum IR-Werkzeuginnenthermometer dar. Die Messdaten werden mit Hilfe eines CQC-Messwerterfassungssystems aufgezeichnet und analysiert.

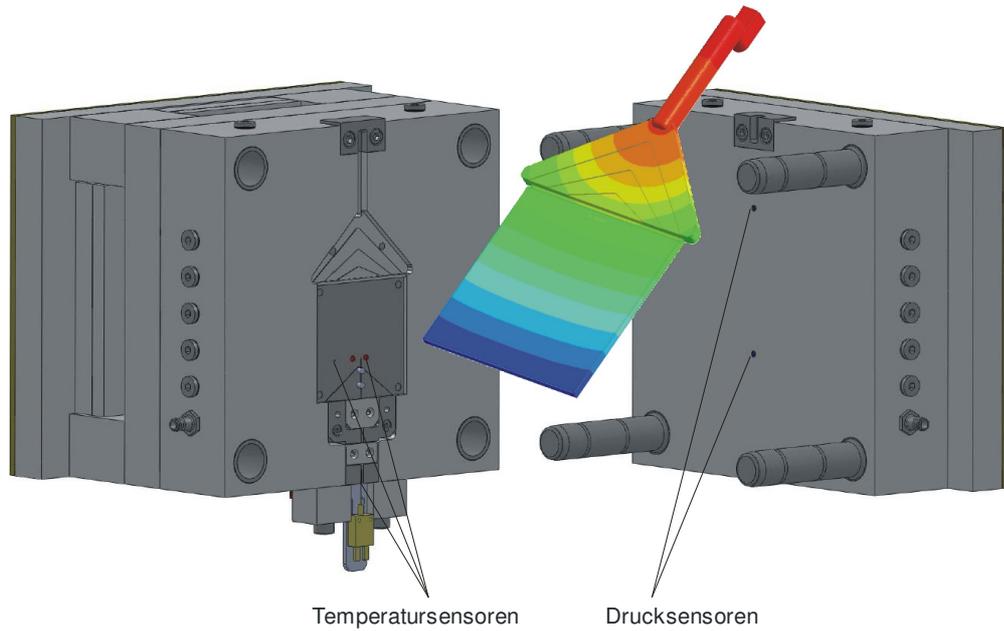
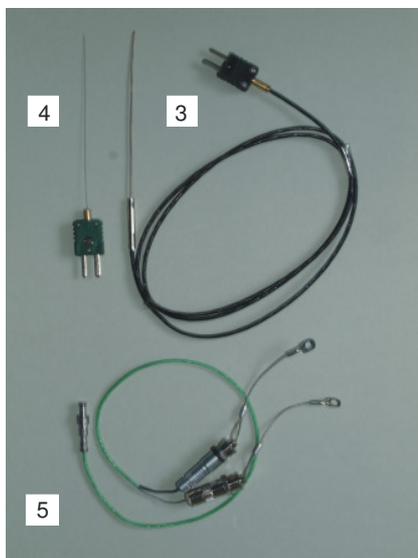


Abb. 7.1: Spritzgießwerkzeug mit Wärmestromeinsatz.



- 1 IR-Werkzeuginnenthermometer
- 2 Gradiententhermometer
- 3 Mantelthermoelement (Ø 1,00 mm)
- 4 Miniatur-Mantelthermoelement (Ø 0,25 mm)
- 5 Werkzeuginnendrucksensor

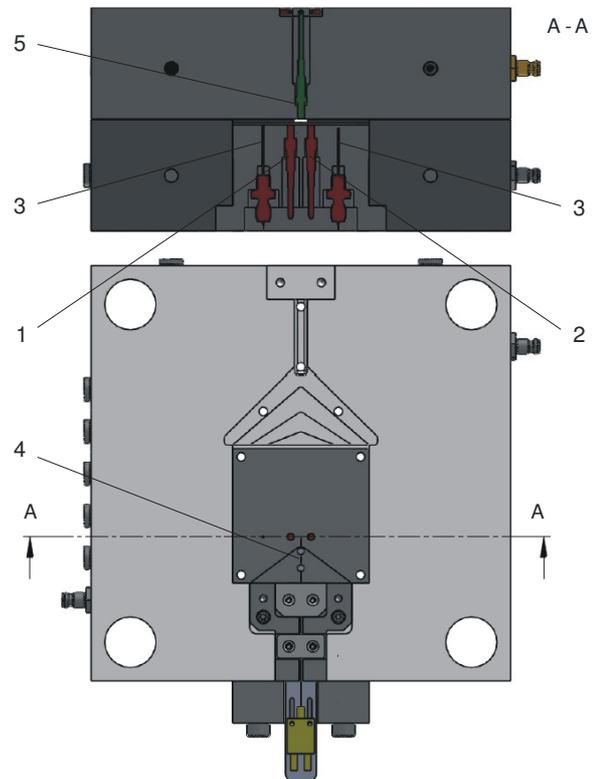


Abb. 7.2: Wärmestromeinsatz mit Sensorik.

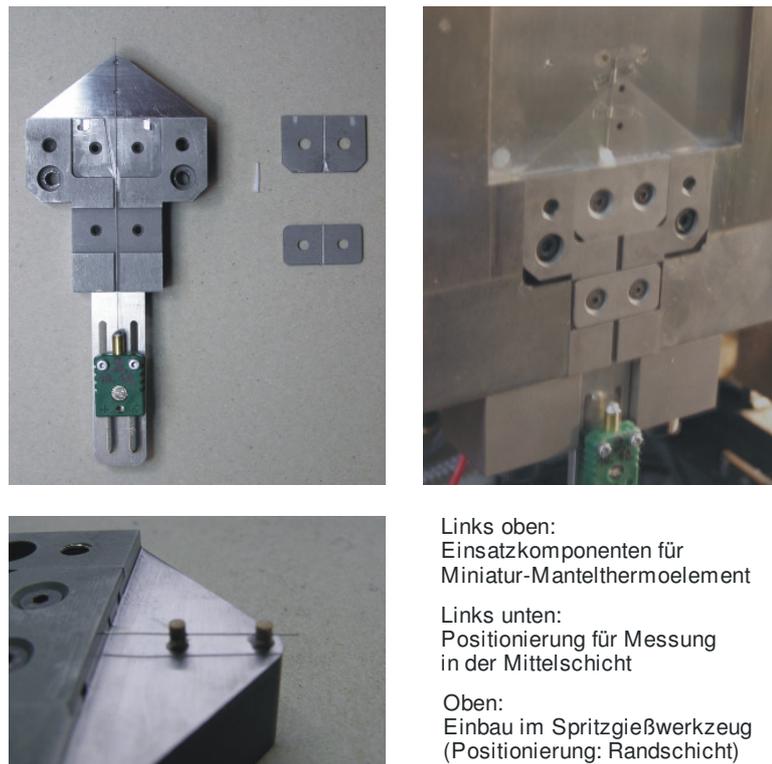


Abb. 7.3: Einsatz zur Messung der Schmelzetemperatur.

7.1.2 Experimentelle Ermittlung der Wärmeübergangskoeffizienten

Die Untersuchungen zum Wärmeübergang zwischen Formteil und Werkzeug wurden mit einer Zweikomponenten-Spritzgießmaschine der Firma Klöckner Ferromatik Desma FX 75-2F auf der Materialbasis der Modell-Compounds durchgeführt. Dabei musste der Volumenstrom in der Füllphase auf $20 \text{ cm}^3/\text{s}$ begrenzt werden, um die eingesetzten Miniatur-Mantelthermoelemente nicht zu zerstören. Das Fließ- und Einfrierverhalten der hochgefüllten Modell-Compounds ist in Abb. 7.4 anhand exemplarischer Füllstudien dokumentiert. Die hierbei verwendeten Verarbeitungsparameter sind ebenfalls in der Abbildung aufgelistet. Beim Spritzgießen des Materials PP-GR82/5 konnte die Kavität des Werkzeugs trotz einer Spritzdruckbegrenzung von 200 MPa aufgrund extrem kurzer Einfrierzeiten und hohem Druckbedarf nicht vollständig gefüllt werden. Das Compound PP-GR60/5 hingegen konnte wegen seines geringeren Graphit- und Rußgehalts bei ansonsten gleichen Prozessbedingungen problemlos verarbeitet werden. Die Studie in Abb. 7.4 zeigt jedoch auch hier deutliche Einflüsse der thermisch gut leitenden Füllstoffe auf das Fließ- und Einfrierverhalten der Schmelze.

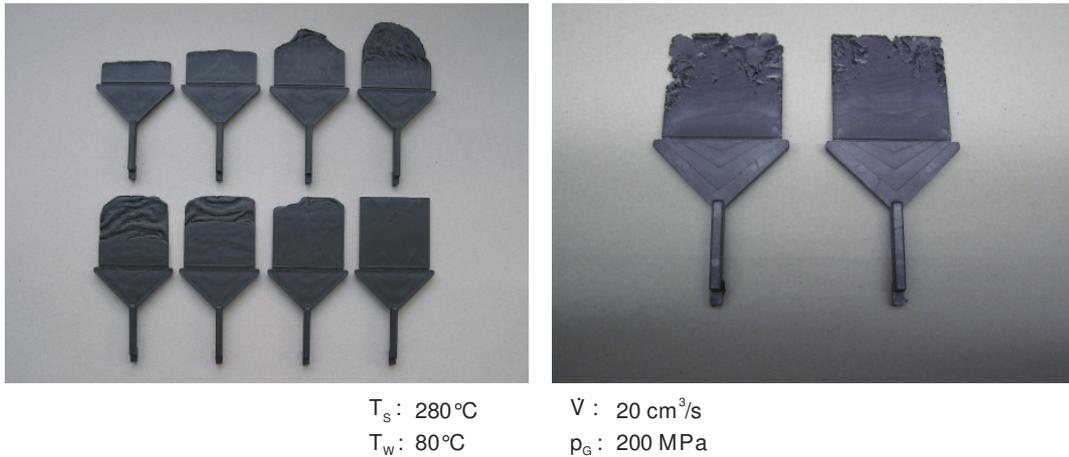


Abb. 7.4: Spritzgegossene Platten (links: Füllstudie PP-GR60/5, rechts: PP-GR82/5).

Erste Versuche mit dem Infrarot-Werkzeuginnenthermometer der Firma FOS Messtechnik GmbH zeigten schnell, dass der Sensor im Gegensatz zu den Herstellerangaben keine Oberflächentemperaturen erfassen kann. Er ermittelt vielmehr einen integralen Temperaturwert über eine nicht näher zu definierende Formteildicke (Abb. 7.5). Dieser Effekt konnte auch durch die Zugabe von Ruß nicht verhindert werden. Zur Messung der Formteiloberflächentemperatur musste daher auf das ebenfalls im Wärmestromeinsatz integrierte Miniatur-Mantelthermoelement zurückgegriffen werden. In der Folge konnten mit diesem massearmen und schnellen Thermoelement lokale Formteitemperaturen wahlweise in der Mittel- oder in der Randschicht erfasst werden.

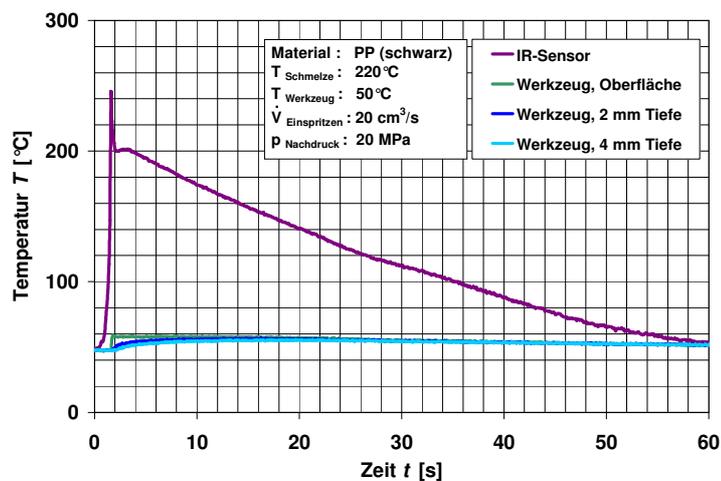


Abb. 7.5: IR-Temperaturmessung (PP schwarz).

In Abb. 7.6 und Abb. 7.7 sind Auszüge der Temperaturmessungen mit dem neu entwickelten Wärmestromeinsatz zusammengefasst. Bei einem vorgegebenen Volumenstrom von $20 \text{ cm}^3/\text{s}$ erreicht die Schmelzefront nach 1,8 s der Füllphase die Messstelle. Mit Hilfe der schnell ansprechenden Miniatur-Mantelthermoelemente konnte die lokale Formteilstemperatur präzise ermittelt werden. Während die Temperatur der Randschicht sich rasch der Werkzeugtemperatur nähert, kühlt die Mittelschicht wesentlich langsamer ab. Beim Spritzgießen der Formteile aus ungefülltem Polypropylen kommt es im Verlauf der Nachdruck- und Abkühlphase in den mittleren Formteilschichten zu einer signifikanten Verzögerung des Temperaturabfalls durch frei werdende Kristallisationswärme (Abb. 7.6). Ein hoher Gehalt an thermisch gut leitenden Füllstoffen bewirkt eine beschleunigte Wärmeübertragung ins Werkzeug und somit deutlich verkürzte Einfrierzeiten (Abb. 7.7).

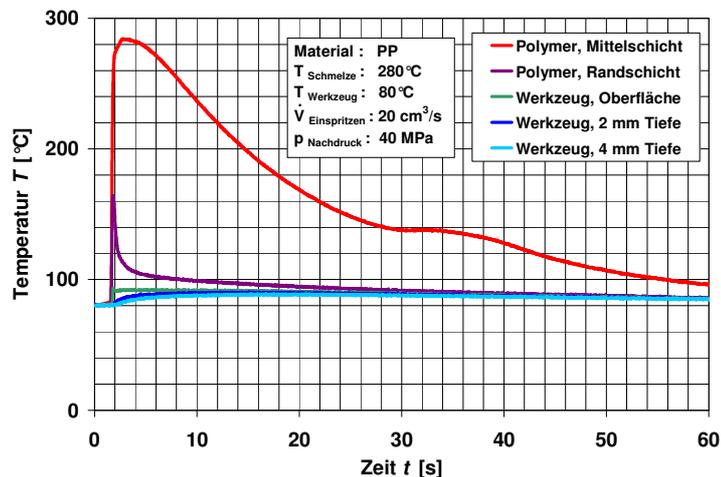


Abb. 7.6: Gemessene Temperaturverläufe im Formteil und Werkzeug (PP).

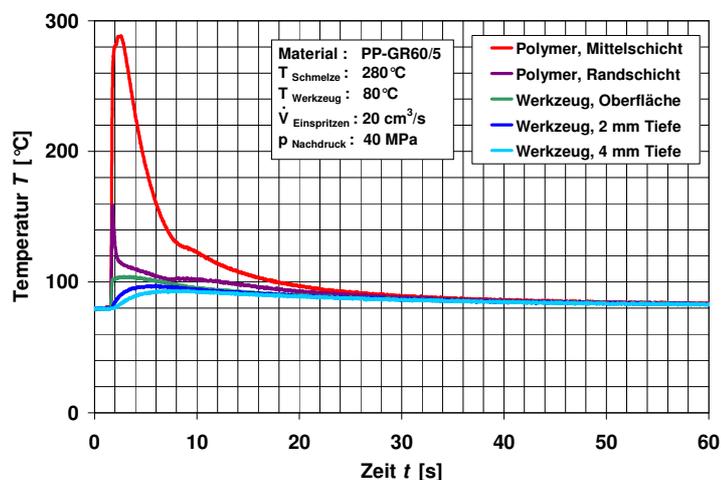


Abb. 7.7: Gemessene Temperaturverläufe im Formteil und Werkzeug (PP-GR60/5).

Zur Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten muss der Wärmestrom zwischen Formteil und Spritzgießwerkzeug bekannt sein. Da dieser nicht direkt gemessen werden kann, muss er anhand einer Wärmestrombilanz ermittelt werden [BLU96]. Unter der Voraussetzung quasistationärer Bedingungen können die Wärmeströme zwischen den Thermoelementen im Werkzeug und zwischen Formteil- und Werkzeugoberfläche gleichgesetzt werden:

$$\alpha (T_{FO} - T_{WO}) = \frac{\lambda_W}{s} (T_{WO} - T_W). \quad (7.1)$$

- Mit: α : Wärmeübergangskoeffizient,
 s : Thermoelementabstand im Werkzeug,
 λ_W : Wärmeleitfähigkeit Werkzeug,
 T_{WO} : Oberflächentemperatur Werkzeug,
 T_{FO} : Oberflächentemperatur Formteil,
 T_W : Werkzeugtemperatur im Abstand s zur Oberfläche.

Probleme treten bei dieser Betrachtungsweise vor allem in der Einspritz- und Kompressionsphase auf, da sich hier die Temperaturen noch sehr schnell ändern und keine stationären Verhältnisse vorliegen. Schon in der frühen Nachdruckphase treten jedoch nur noch geringe Differenzen auf, sodass die Annahme quasistationärer Bedingungen als Voraussetzung für Gleichung (7.1) gerechtfertigt ist.

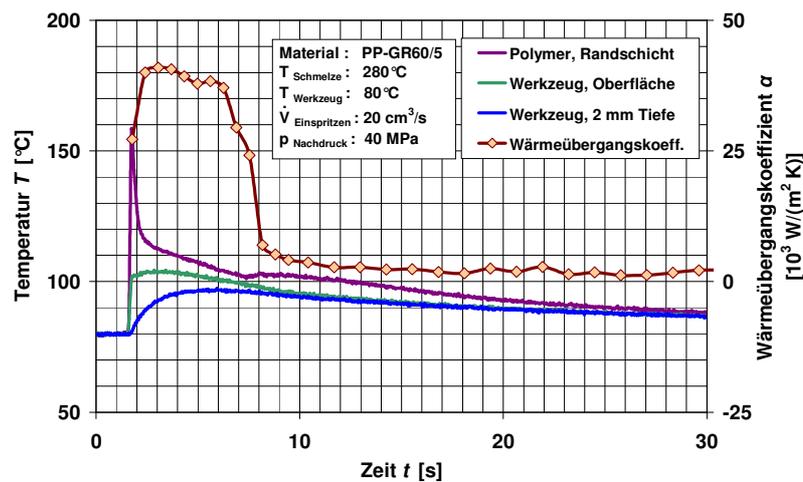


Abb. 7.8: Temperaturverläufe und Wärmeübergangskoeffizient (PP-GR60/5).

Zur Veranschaulichung der Zusammenhänge sind in Abb. 7.8 die für die Wärmestromberechnung relevanten Werkzeug- und Formteilmperaturen eines hochgefüllten Modell-Compounds und der aus Gleichung (7.1) resultierende Wärmeübergangskoeffizient gegenübergestellt. Gegen Ende der Einspritz- und Kompressionsphase ergibt sich für das Compound PP-GR60/5 ein maximaler Wärmeübergangskoeffizient von ca. 40.000 W/(m² K), der über einige Sekunden hinweg annähernd konstant bleibt und dann rasch auf einen Wert von nur noch 2.000 W/(m² K) fällt. Dabei korreliert der Verlauf des Wärmeübergangskoeffizienten über der Zykluszeit mit der in Abb. 7.9 dargestellten Werkzeuginnendruckkurve des entsprechenden Modell-Compounds. Bei den in den Abbildungen aufgeführten Prozessbedingungen wird der Siegelzeitpunkt bereits kurz nach Beendigung der Kompressionsphase erreicht. Nach Ablauf von 8 s sinkt der Werkzeuginnendruck an der Messstelle aufgrund zunehmender Schwindung auf Umgebungsdruck. Zu diesem Zeitpunkt geht der gute Kontakt zwischen Formteil und Werkzeug verloren. Dies äußert sich in einem temporären Anstieg der Formteiloberflächentemperatur und einem drastischen Abfall des Wärmeübergangskoeffizienten.

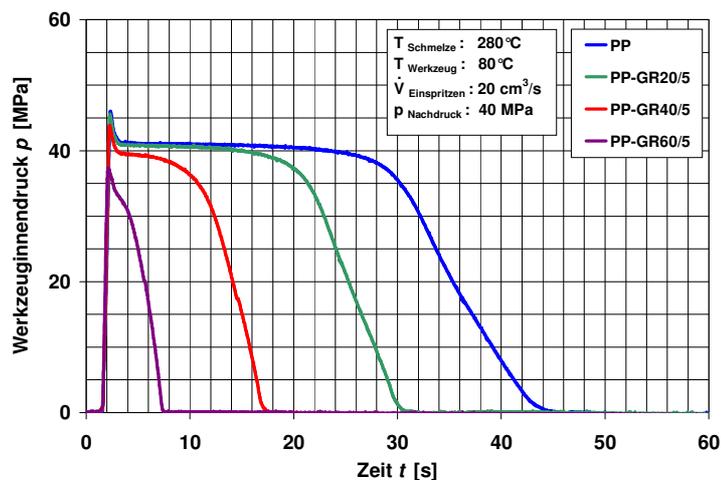


Abb. 7.9: Gemessene Druckverläufe (Modell-Compounds).

Ein Vergleich der Diagramme in Abb. 7.9 und Abb. 7.10 zeigt, dass bei allen Experimenten der Einfluss der wirksamen Nachdruckzeit auf den Wärmeübergang nachgewiesen werden konnte. Darüber hinaus ergab sich eine eindeutige Korrelation zwischen dem Betrag des Wärmeübergangskoeffizienten und dem Füllstoffgehalt bzw. der Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Modell-Compounds. Bei den Spritzgießversuchen mit ungefülltem Polypropylen wurde über die gesamte wirksame Nachdruckzeit hinweg ein nahezu konstanter Wärmeübergangskoeffizient von 5.000 - 6.000 W/(m² K) ermittelt. Durch die Zugabe thermisch gut

leitender Füllstoffe konnte der Wärmeübergang zwischen Formteil und Werkzeug deutlich verbessert werden. So erhöhte sich der Maximalwert des Wärmeübergangskoeffizienten bei einem Füllstoffgehalt von 20 Gew.-% Graphit und Ruß auf ca. 8.000 W/(m² K). Die Untersuchungen an den Modell-Compounds mit 40 und 60 Gew.-% Graphit- und Rußgehalt ergaben sogar Werte von 12.000 bzw. 40.000 W/(m² K). Hieraus lässt sich der in Abb. 7.11 dargestellte Zusammenhang zwischen Wärmeübergangskoeffizient und Wärmeleitfähigkeit des Formteils ableiten, der Rückschlüsse auf den Wärmeübergang beim Spritzgießen von Bipolarplatten aus hochgefüllten Graphit-Compounds ermöglicht.

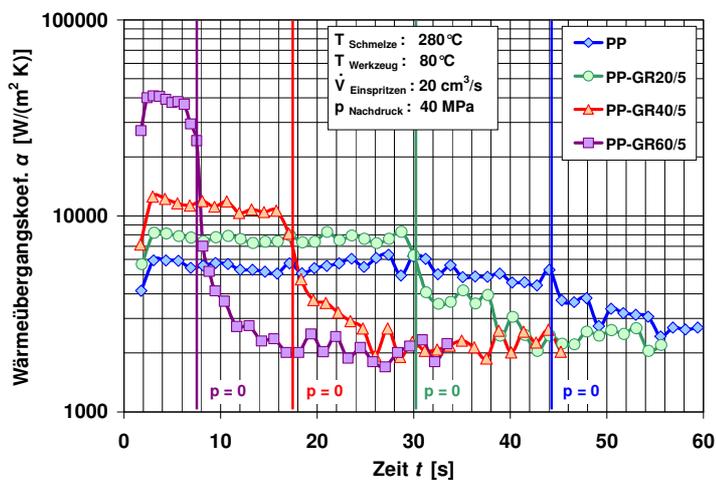


Abb. 7.10: Wärmeübergangskoeffizienten (Modell-Compounds).

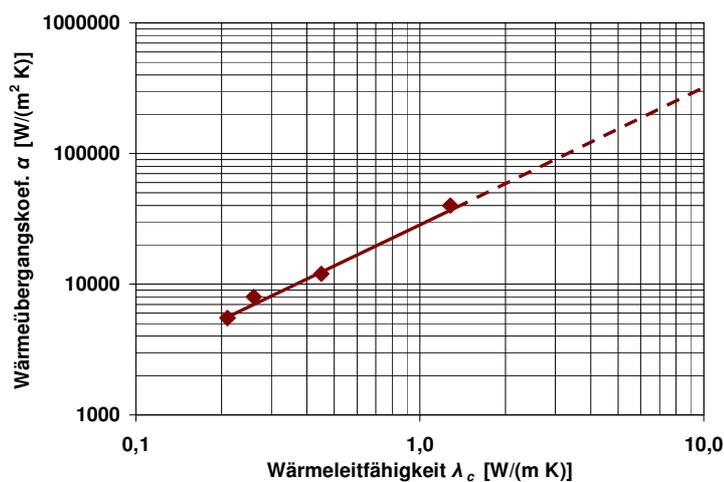


Abb. 7.11: Korrelation Wärmeübergangskoeff. - Wärmeleitfähigkeit (Modell-Compounds).

7.1.3 Webapplikation

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurde am Deutschen Kunststoff-Institut eine Webapplikation zur Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten entwickelt. Das Programm basiert auf der in Kapitel 7.1.2 vorgestellten Wärmestromberechnung. Es verfügt über eine graphische Benutzeroberfläche mit Eingabemaske und Importfunktion zum Laden der für die Berechnung relevanten Temperaturdaten. Die Ergebnisse werden in Diagrammform dargestellt und können als CSV-Datei exportiert werden (Abb. 7.12). Auf das Programm kann über das Internet unter <http://www.dki-online.de> ► Technologie ► Methoden ► Wärmeübergangskoeffizient zugegriffen werden.

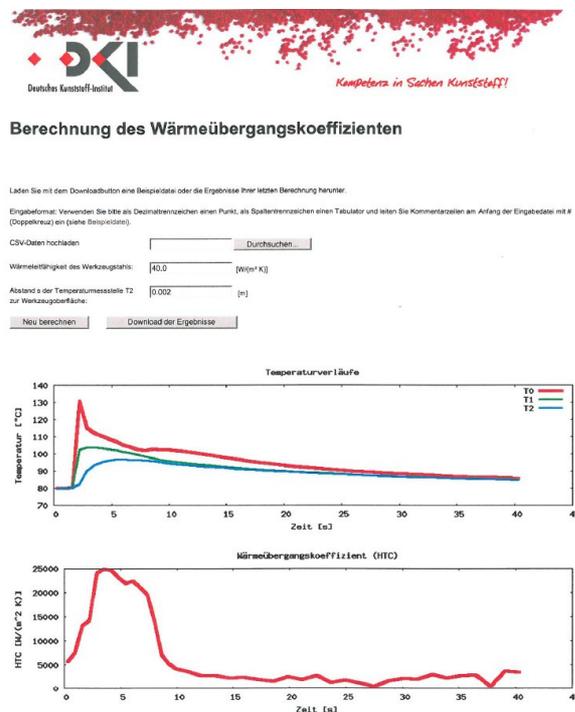


Abb. 7.12: Webapplikation.

7.2 Spritzgießen von Formteilen aus Polypropylen-Graphit-Compounds

Im Projektverlauf wurden umfangreiche Spritzgießversuche an graphit- und rußgefüllten Polypropylen-Compounds durchgeführt. Dabei sollte der Einfluss von Füllstofftyp und Füllstoffgehalt auf das Fließ- und Einfrierverhalten während der Füll- und Nachdruckphase untersucht werden. Am Zentrum für BrennstoffzellenTechnik wurden komplexe Bipolarplatten

unter Variation von Verfahrensparametern spritzgegossen, während das Deutsche Kunststoff-Institut den Schwerpunkt der Untersuchungen auf einfache Formteilgeometrien legte. Die Spritzgießversuche bildeten eine experimentelle Basis zur Überprüfung und Verifizierung der im Kapitel 7.3 vorgestellten Simulationsrechnungen.

7.2.1 Fließspiralen

Die Fließfähigkeit von Polymermassen beim Spritzgießen wird am DKI üblicherweise mit Hilfe eines Fließspiralenwerkzeugs untersucht. Mit seiner spiralförmigen Kavität ermöglicht dieses Werkzeug das Spritzgießen von großen Fließweglängen bei relativ kleinen Werkzeugabmessungen (Abb. 7.13). Die maximal zu erzielende Fließweglänge beträgt 172 cm, wobei 10 cm auf den Stangenanguss des Formteils entfallen.

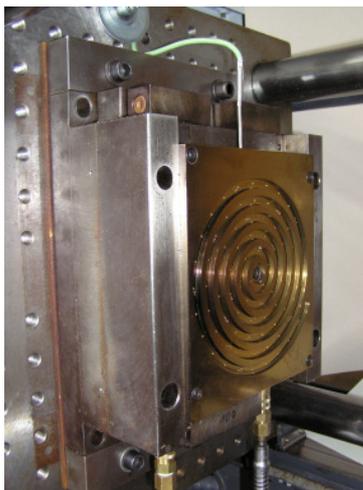


Abb. 7.13: Spritzgießwerkzeug "Fließspirale".

Durch die Zugabe von Füllstoffen, die eine große spezifische Oberfläche aufweisen und thermisch gut leiten, wird die Spritzgießfähigkeit von Polymerschmelzen stark beeinträchtigt. Dies kann eindrucksvoll anhand der in Abb. 7.14 dargestellten Füllstudien von Fließspiralen veranschaulicht werden, die auf Basis der Modell-Compounds hergestellt wurden. Beim Spritzgießen der ungefüllten Polypropylenmasse werden Fließweglängen von annähernd 160 cm unter den in Abb. 7.14 aufgeführten Verfahrensparametern erreicht. Mit steigendem Graphit- und Rußgehalt verkürzt sich die Fließweglänge dramatisch. Das zur Herstellung von Bipolarplatten eingesetzte Compound PP-GR82/5 friert bereits im Angusskanal des Spritzgießwerkzeugs ein.

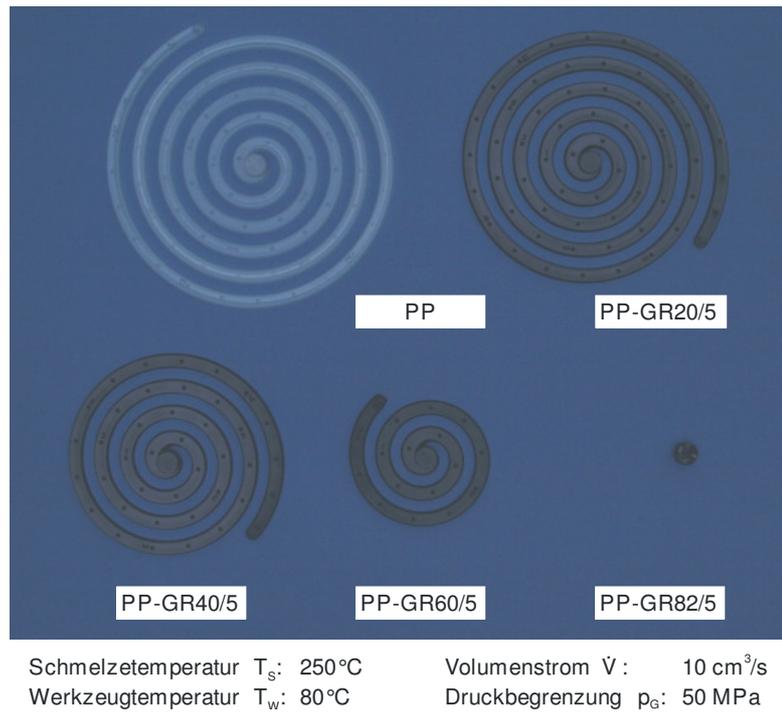


Abb. 7.14: Spritzgegossene Fließspiralen (Füllstudien der Modell-Compounds).

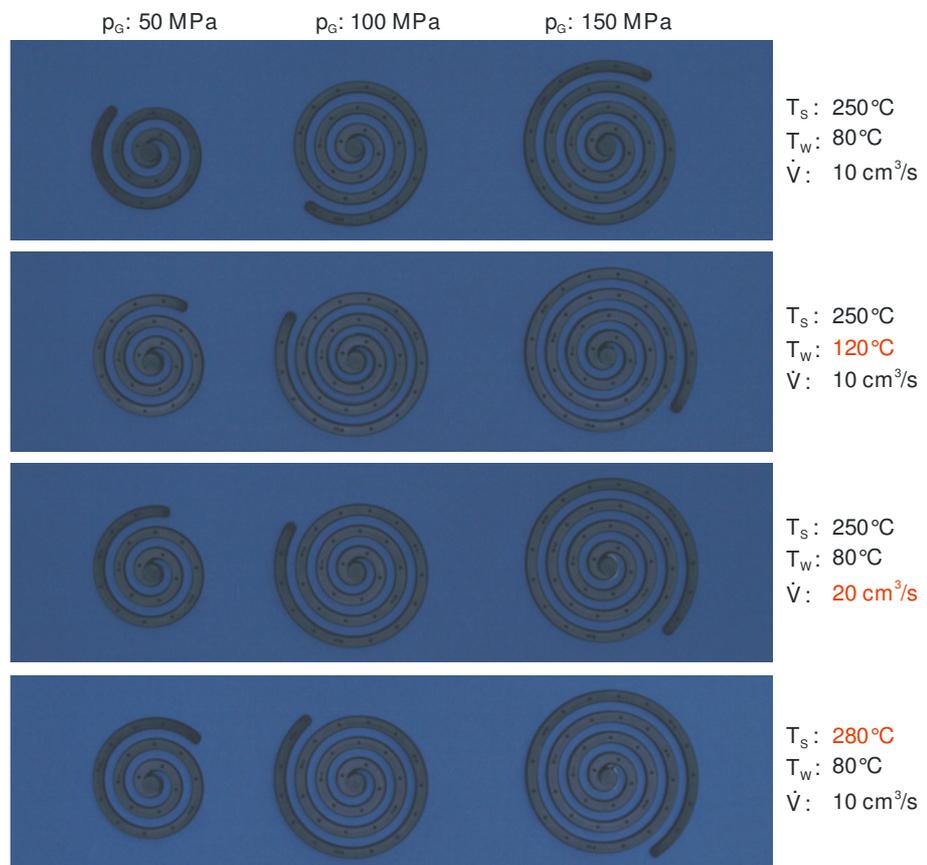


Abb. 7.15: Spritzgegossene Fließspiralen (Füllstudie PP-GR60/5).

In Abb. 7.15 werden am Beispiel des Modell-Compounds PP-GR60/5 die Auswirkungen unterschiedlicher Verarbeitungsparameter auf den Füllstand der Fließspirale illustriert. Einen maßgeblichen Einfluss auf die Fließweglänge hat die Höhe der Spritzdruckbegrenzung. Bei den Spritzgießversuchen führte ein Anheben des Drucklimits von 50 auf 150 MPa annähernd zu einer Verdopplung des resultierenden Fließweges. Größere Fließweglängen können auch durch eine Erhöhung der Werkzeug- und Schmelzetemperatur oder durch Heraufsetzen des Volumenstroms erzielt werden. Dabei zeigt der Vergleich der Füllstudien in Abb. 7.15, dass die hier gewählten Parametervarianten nahezu identische Auswirkungen auf das Füll- und Einfrierverhalten des Compoundmaterials haben.

Für die Spritzgießversuche mit dem Fließspiralenwerkzeug wurde die horizontale Einspritzeinheit der Zweikomponenten-Spritzgießmaschine Klöckner Ferromatik Desma FX 75-2F eingesetzt.

7.2.2 Einfache plattenförmige Formteile

Für die am DKI durchzuführenden Spritzgießversuche an einfachen plattenförmigen Formteilen wurde das in Kapitel 7.1.1 vorgestellte 2-Platten-Werkzeug mit Sensorik verwendet (Abb. 7.16). Das Werkzeug wurde mit einem Formteileinsatz bestückt, der die Herstellung von 2,5 mm dicken Platten ermöglicht, was annähernd der Wandstärke von spritzgegossenen Bipolarplatten entspricht. Die Untersuchungen an plattenförmigen Formteilen wurden auf der Materialbasis der hochgefüllten Modell-Compounds und des neu entwickelten Projektmaterials G1@80_M_R1@6 durchgeführt.



Abb. 7.16: Spritzgießwerkzeug "Platte".

Abb. 7.17 zeigt beispielhafte Füllstudien spritzgegossener Platten aus den beiden Bipolarplatten-Compounds PP-GR82/5 und G1@80_M_R1@6, die bei unterschiedlichen Verfahrensparametern hergestellt wurden. Eine vollständige Füllung konnte nur durch das Anheben der Parameter Spritzdruckbegrenzung und Volumenstrom bei gleichzeitiger Erhöhung der Werkzeug- und Schmelzetemperatur erreicht werden. Bei den am DKI durchgeführten Versuchen wies das neue Material G1@80_M_R1@6 etwas bessere Spritzgießeigenschaften auf als das PP-GR82/5.

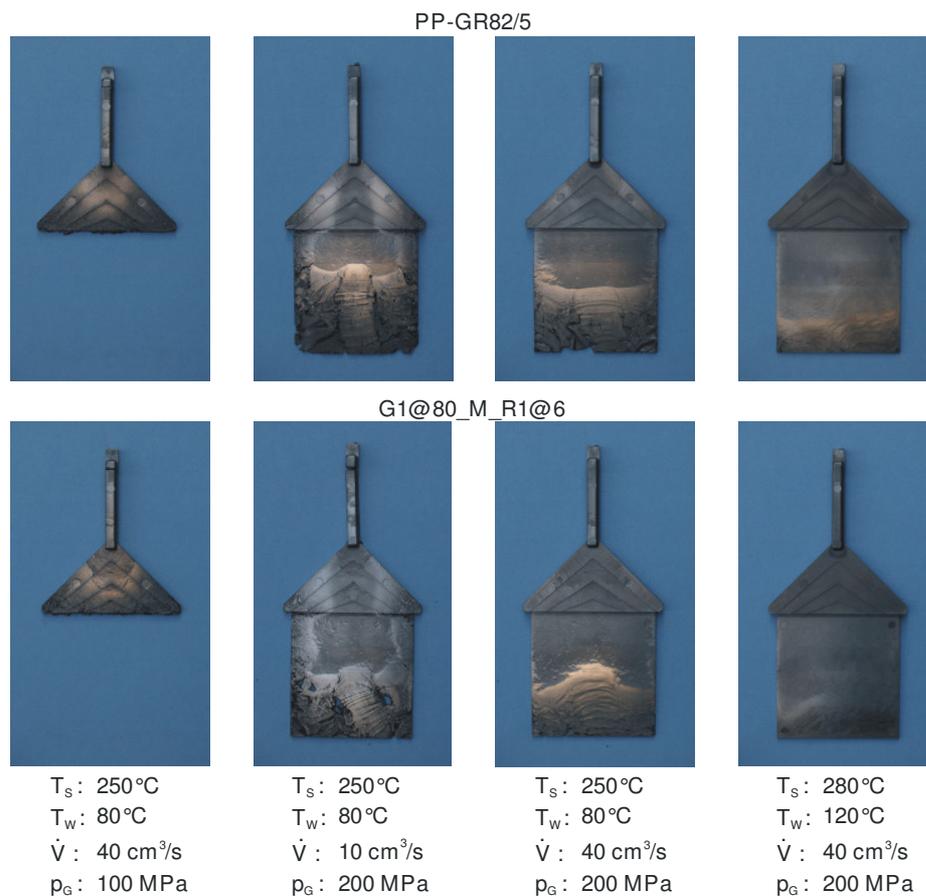


Abb. 7.17: Spritzgegossene Platten (Füllstudien).

7.2.3 Bipolarplatten

Zur Validierung der Spritzgießsimulationen und zur Ermittlung von Prozessfenstern wurden am ZBT mit dem Spritzgießwerkzeug (Abb. 7.18) in Standardkonfiguration Füllstudien durchgeführt und Bipolarplatten hergestellt. Die Versuche orientierten sich an einer vom DKI erstellten Versuchsmatrix. Als Versuchsmaterialien wurden das PP-GR82/5 und das Material

G1@80_M_R1@6 herangezogen. Die Massetemperaturen wurden auf 280, 320 und 360°C festgelegt, wobei letztgenannte Temperatur nur beim PP-GR82/5 angefahren wurde, da das G1@80_M_R1@6 bereits bei 320°C sehr gute Fülleigenschaften aufwies und eine weitere Erhöhung keine zusätzlichen Vorteile hätte. Es wurden 3 Einspritzgeschwindigkeiten langsam, mittel und schnell festgelegt. Die hohe Einspritzgeschwindigkeit orientiert sich an der Herstellung von Bipolarplatten. Die langsame Geschwindigkeit wurde vom DKI vorgeschlagen, weil eigene Versuche und Simulationen mit dieser Geschwindigkeit erfolgten. Die mittlere Geschwindigkeit liegt zwischen beiden Werten und entspräche somit einer sinnvollen Geschwindigkeit pro Kavität bei einem 2-Kavitätenwerkzeug. Um leistungsärmere Maschinen zu „simulieren“ wurde mit Drucklimiter gearbeitet und zwar 1500, 2250 und 3000 bar. Sobald der Drucklimiter erreicht ist, wird von Geschwindigkeits- auf Druckregelung umgestellt und somit die Einspritzgeschwindigkeit reduziert. Bei den angegebenen Werten handelt es sich somit immer um Maximalwerte. Bei einer hohen vorgegebenen Einspritzgeschwindigkeit ist es deswegen wahrscheinlich, dass diese nicht erreicht wird und aufgrund der Trägheit der Regelungstechnik der Drucklimiter deutlich überschwingen kann. Bei einer niedrig definierten Geschwindigkeit werden diese und das Drucklimit eingehalten, da die Maschine genügend Zeit zum Regeln hat.

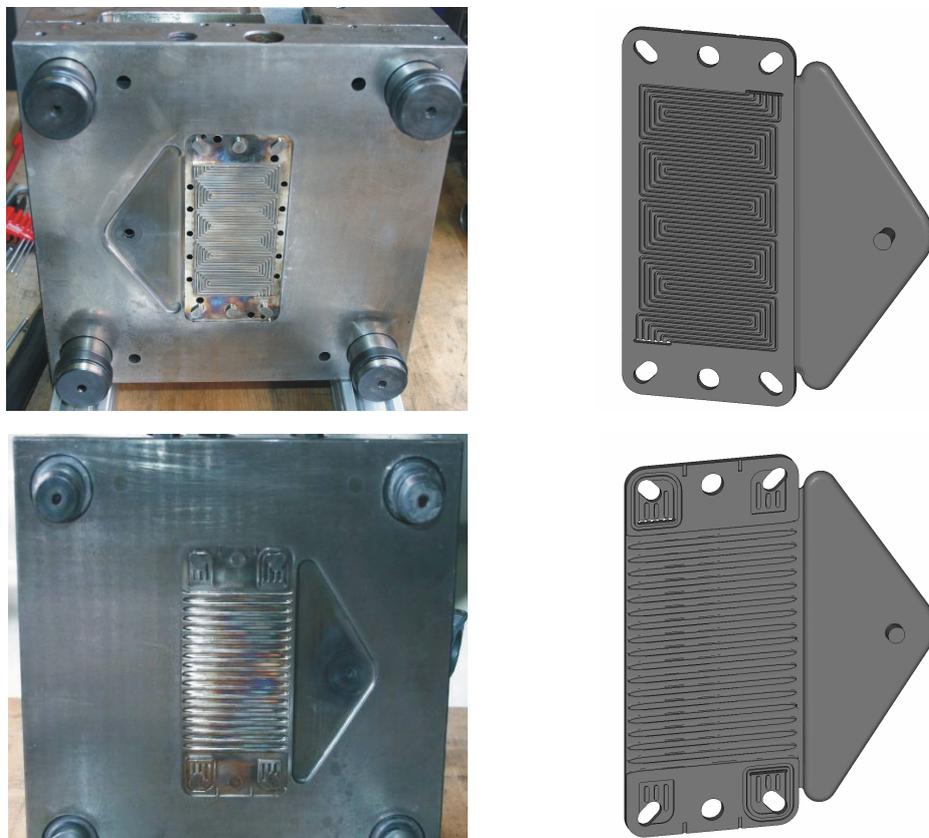


Abb. 7.18: Spritzgießwerkzeug "Bipolarplatte".

Von jedem Punkt in den beiden 3 x 3 x 3 Matrizen werden zwei Bipolarplatten hergestellt und dokumentiert. Zwischen jedem Schuss wird abhängig von der Massetemperatur eine Pause zwischen ein und zwei Minuten definiert, um eine konstante Werkzeugtemperatur postulieren zu können. Die Versuche werden auf der KM 500 mit manueller Entnahme durchgeführt, da die zum Teil kaum gefüllten Platten nicht robotisch entnommen werden können.

Abb. 7.19 zeigt zwei unter identischen Bedingungen hergestellte Platten bei 280°C Massetemperatur aus den beiden Materialien. Beim Material G1@80_M_R1@6 wird die vorgegebene hohe Geschwindigkeit nicht erreicht und der Drucklimiter überschwingt auf 2072 bar. Die Platte ist unvollständig gefüllt. Unter identischen Bedingungen liegt die maximale Geschwindigkeit beim PP-GR82/5 noch sehr viel niedriger und der Drucklimiter überschwingt auf 2244 bar. Die Platte ist dabei nur ansatzweise gefüllt. Dieses Ergebnis zeigt sehr eindrucksvoll die anspruchsvolleren Verarbeitungsbedingungen des Materials PP-GR82/5.



G1@80_M_R1@6, hohe Geschwindigkeit,
1500 (2072) bar, 280°C

(in Klammern sind die maximalen Ist-Werte dargestellt; vor der Klammer die Sollwerte)



PP-GR82/5, hohe Geschwindigkeit,
1500 (2244) bar, 280°C

Abb. 7.19: Spritzgegossene Bipolarplatten (Füllstudien).

Abb. 7.20 links zeigt eine Füllstudie mit Material G1@80_M_R1@6 bei 320°C mit geringer Einspritzgeschwindigkeit, die auch eingehalten wird und bei hoch angesetzttem Drucklimiter von 3000 bar, welcher ebenfalls nur geringfügig überschwingt. Die Platte ist trotz des hohen Drucks unvollständig und nur einseitig gefüllt. Ursächlich ist die geringe Geschwindigkeit, die dafür sorgt, dass das Material vorzeitig einfrieren kann. Im Vergleich dazu auf der rechten Seite bei 280°C und mittlerer Einspritzgeschwindigkeit eine sehr gut gefüllte Platte mit starken Überspritzungen. Der Druck überschwingt dabei auf 3378 bar. Die Füllstudien lassen somit schon erwarten, dass hohe Massetemperaturen, Einspritzgeschwindigkeiten und Massedrucke zu besseren Ergebnissen führen.



G1@80_M_R1@6, niedrige Geschwindigkeit,
3000 (3036) bar, 320°C



G1@80_M_R1@6, mittlere Geschwindigkeit,
3000 (3378) bar, 280°C

Abb. 7.20: Spritzgegossene Bipolarplatten (Füllstudien).

Im Rahmen der Füllstudien wurden auch Prozessfenster ermittelt, die zu vollständig gefüllten Bipolarplatten führen. Abb. 7.21 zeigt links Material G1@80_M_R1@6 bei 280°C vollständig gefüllt mit hoher Einspritzgeschwindigkeit und einem maximalem Druck von 2803 bar, was schon nahezu Standardmaschinenniveau entspricht. Rechts, bei angehobener Massetemperatur und verringerter Einspritzgeschwindigkeit stellt sich ein Druck von nur 2623 bar ein, womit das Niveau von Standardspritzgießmaschinen erreicht werden konnte.



G1@80_M_R1@6, hohe Geschwindigkeit,
2250 (2803) bar, 280°C



G1@80_M_R1@6, mittlere Geschwindigkeit,
2250 (2623) bar, 320°C

Abb. 7.21: Spritzgegossene Bipolarplatten (Füllstudien).

Bei deutlich reduzierter Einspritzgeschwindigkeit und gesteigertem maximalem Massedruck auf 3175 bar konnte die Form, von kleinen Fehlstellen abgesehen, noch vollständig gefüllt werden (Abb. 7.22). Auf der rechten Seite sind beim Material PP-GR82/5 eine mittlere Geschwindigkeit und 3359 bar erforderlich, um die Form vollständig zu füllen.



G1@80_M_R1@6, reduzierte mittlere
Geschwindigkeit, 3000 (3175) bar, 320°C



PP-GR82/5, mittlere Geschwindigkeit,
3000 (3359) bar, 320°C

Abb. 7.22: Spritzgegossene Bipolarplatten (Füllstudien).

7.3 Spritzgießsimulation von Formteilen aus Polypropylen-Graphit-Compounds

FEM-Programme haben sich in den letzten Jahren zu einem unverzichtbaren Hilfsmittel bei der Auslegung von Bauteilen und der Simulation von Prozessabläufen entwickelt. Durch den systematischen Einsatz der Spritzgießsimulation können Entwicklungszeiten und Kosten bei der Herstellung neuer Formteile und der hierfür notwendigen Werkzeuge deutlich reduziert werden. Die heutigen Programme ermöglichen es, einzelne Phasen des Spritzgießprozesses wie Einspritzen, Nachdrücken und Kühlen sowohl für ungefüllte als auch für gefüllte oder faserverstärkte Polymere mit hinreichender Genauigkeit zu berechnen. Für die noch junge Materialgruppe der hochgefüllten Graphit-Compounds gab es bislang jedoch noch keinerlei Erfahrungen hinsichtlich der Belastbarkeit und Güte einer rechnergestützten Prozess- und Formteilauslegung mit kommerziellen Spritzgießsimulationsprogrammen. Diese Lücke konnte nun durch Forschungsarbeiten des Deutschen Kunststoff-Instituts geschlossen werden.

Lückenlose und detaillierte Stoffdaten, die die spezifischen Eigenschaften hochgefüllter Graphit-Compounds möglichst präzise abbilden, sind eine wesentliche Voraussetzung für realitätsnahe Simulationsrechnungen. Hierfür mussten die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten thermischen und rheologischen Materialkennwerte der Modell-Compounds und des neu entwickelten Compounds G1@80_M_R1@6 zunächst an die in Simulationsprogrammen implementierten Stoffwertmodelle angepasst werden. Die hieraus resultierenden Materialkarten, die allen nachfolgenden Berechnungen zugrunde liegen, sind im Anhang A1 aufgelistet. Für die

im Rahmen des Forschungsprojekts durchzuführenden Simulationsrechnungen wurden dem DKI die Programme *Cadmould 3D-F* (simcon kunststofftechnische Software GmbH) und *Moldex3D* (SimpaTec Simulation & Technology Consulting GmbH; CoreTech System Co., Ltd.) kostenfrei zur Verfügung gestellt.

7.3.1 Fließspiralen

Zur grundsätzlichen Überprüfung und Verifizierung der Spritzgießsimulation hochgefüllter Graphit-Compounds wurden zunächst Berechnungen an einfachen Formteilgeometrien durchgeführt. Experimentelle Grundlage der ersten Validierungsschleife bildeten die in Kapitel 7.2.1 vorgestellten Spritzgießversuche mit dem DKI-Fließspiralenwerkzeug. Für die Simulationsrechnungen mit den Programmen *Cadmould 3D-F* und *Moldex3D* mussten vorab dreidimensionale Modelle des Spritzgießwerkzeugs erstellt werden (Abb. 7.23). Bei der anschließenden Vernetzung wurden die Empfehlungen der Programmhersteller hinsichtlich Elementtyp, Elementgröße und Verzerrungsgrad berücksichtigt.

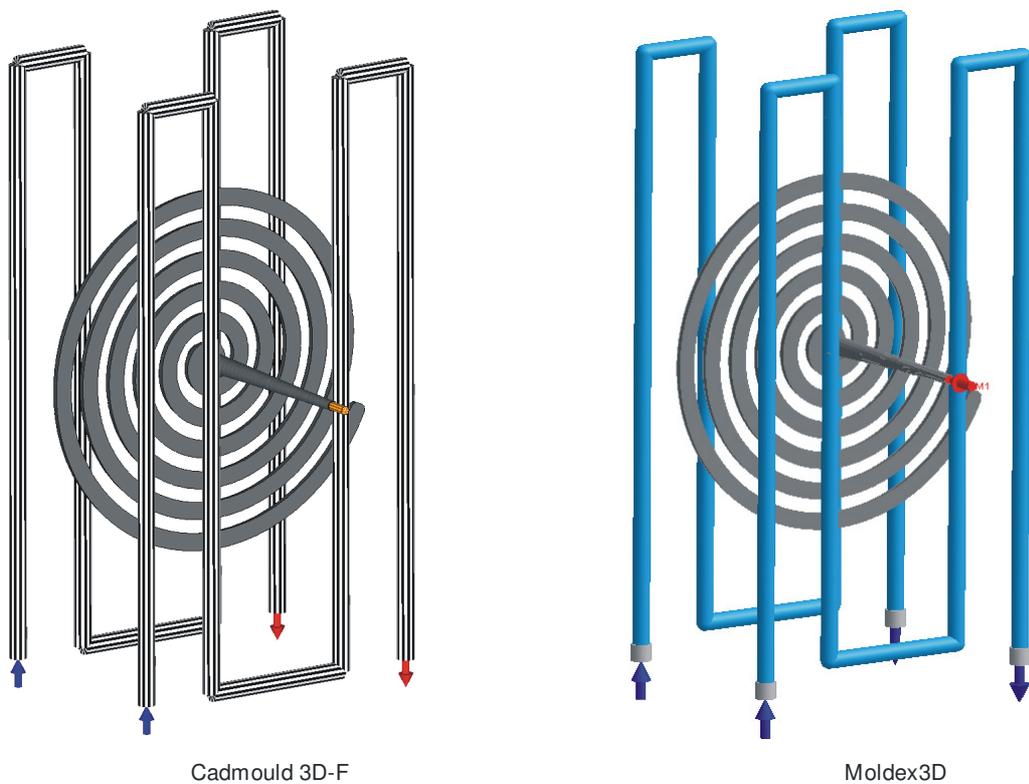


Abb. 7.23: 3D-Modelle des Spritzgießwerkzeugs "Fließspirale".

In Spritzgießsimulationsprogrammen wird der Wärmeübergang an der Grenzfläche von Formteil und Werkzeug mit Hilfe eines Wärmeübergangskoeffizienten (engl.: Heat Transfer Coefficient) beschrieben, der für die einzelnen Phasen des Spritzgießzyklus getrennt als konstante Größe definiert werden kann. Zu Beginn der Untersuchungen wurde der Einfluss dieses Koeffizienten auf die berechnete Fließweglänge der Spirale analysiert. Dabei zeigte sich, dass die Programme *Cadmould 3D-F* und *Moldex3D* auf der Basis gleicher Wärmeübergangskoeffizienten und nahezu identischer Materialdatensätze stark voneinander abweichende Fließweglängen prognostizieren (Abb. 7.24). *Moldex3D* berechnet für ein ungefülltes Polypropylen Füllstände, die ungefähr 30 - 40 % unter den von *Cadmould 3D-F* vorhergesagten Werten liegen. Ähnliches trifft für die Simulation der Fließspiralen aus dem Modell-Compound PP-GR60/5 zu. Lediglich für das hochgefüllte Bipolarplatten-Compound PP-GR82/5 werden mit beiden Programmen annähernd gleiche Füllstände simuliert.

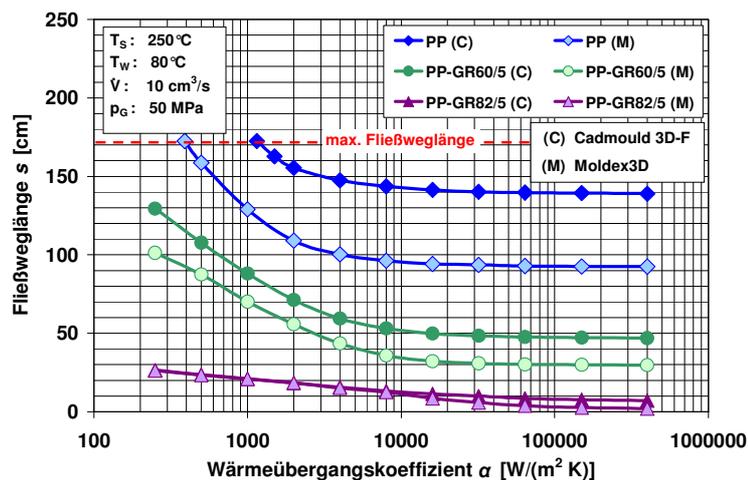


Abb. 7.24: Einfluss des Wärmeübergangskoeffizienten auf die simulierte Fließweglänge.

Mit dem Programm *Cadmould 3D-F* kann die Formfüllung der Fließspirale auf der Grundlage der in Kapitel 7.1.2 vorgestellten Experimentaldaten des Wärmeübergangskoeffizienten realitätsnah abgebildet werden. Dies wird durch die Gegenüberstellung spritzgegossener und berechneter Fließweglängen in Abb. 7.25 belegt. Die Abweichung zwischen Experiment und Prognose beträgt zumeist deutlich weniger als 10 %. Bei der Simulation mit *Moldex3D* muss der Wärmeübergangskoeffizient auf ungefähr 1/10 des Experimentalwertes reduziert werden, um ähnlich gute Resultate zu erzielen. In Tab. 7.1 sind die für die Simulation der Füll- und Nachdruckphase zu verwendenden Wärmeübergangskoeffizienten zusammengefasst. Alle nachfolgenden Berechnungsergebnisse beruhen auf diesen Daten.

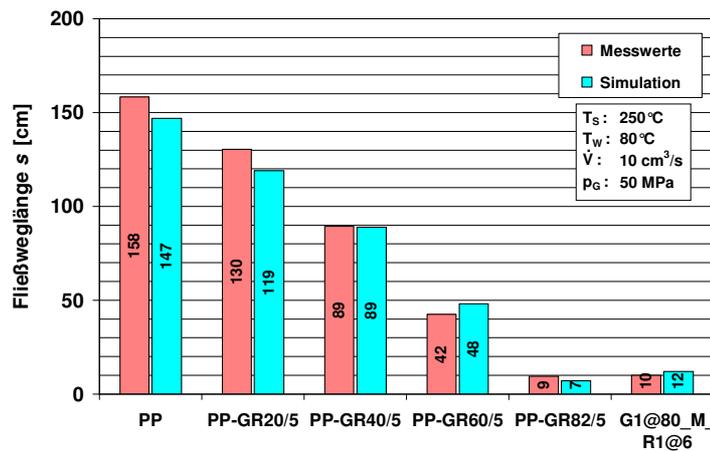


Abb. 7.25: Fließweglängen (Experiment – Simulation, Cadmould 3D-F).

Material	Wärmeübergangskoeffizient [W/(m ² K)]		
	Experiment	Cadmould 3D-F	Moldex3D
PP	5.500	5.500	500
PP-GR20/5	8.000	8.000	900
PP-GR40/5	12.000	12.000	1.600
PP-GR60/5	40.000	40.000	4.000
PP-GR82/5	400.000 ¹	400.000	25.000
G1@80_M_R1@6	300.000 ¹	300.000	20.000

¹ extrapoliert

Tab. 7.1: Wärmeübergangskoeffizienten (Füll- und Nachdruckphase).

Mit Hilfe „reduzierter“ Wärmeübergangskoeffizienten kann mit *Moldex3D* eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation erzielt werden, wie die Vergleiche in Abb. 7.26 zeigen. Hier werden am Beispiel des Modell-Compounds PP-GR60/5 Auswirkungen unterschiedlicher Verarbeitungsparameter auf den Füllstand der Fließspirale analysiert (siehe Abb. 7.15, Kapitel 7.2.1). Die Einflüsse einer erhöhten Spritzdruckbegrenzung und Schmelztemperatur werden von *Moldex3D* exakt abgebildet. Auswirkungen des Volumenstroms und insbesondere der Werkzeugtemperatur werden von der Simulation geringfügig überschätzt.

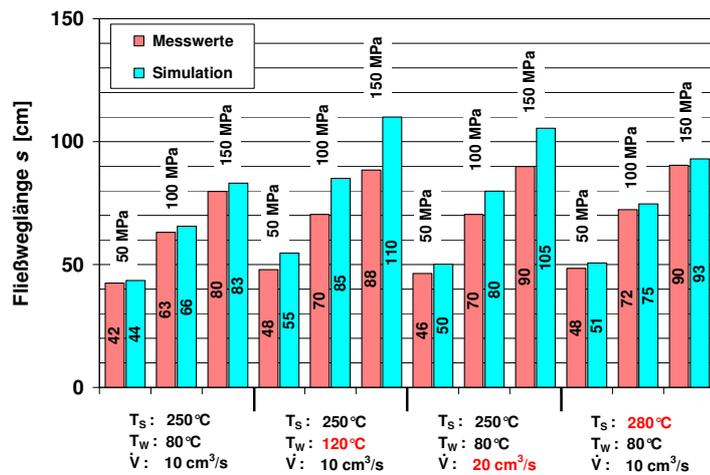


Abb. 7.26: Fließweglängen (PP-GR60/5, Experiment – Simulation, Moldex3D).

7.3.2 Einfache plattenförmige Formteile

Im Anschluss an die erfolgreiche Berechnung der Fließspiralgeometrie erfolgte eine weitere Validierungsschleife auf der Grundlage plattenförmiger Formteile. Hierfür wurden zunächst 3D-Modelle des in den Kapiteln 7.1.1 und 7.2.2 vorgestellten DKI-Plattenwerkzeugs generiert und anschließend vernetzt (Abb. 7.27).

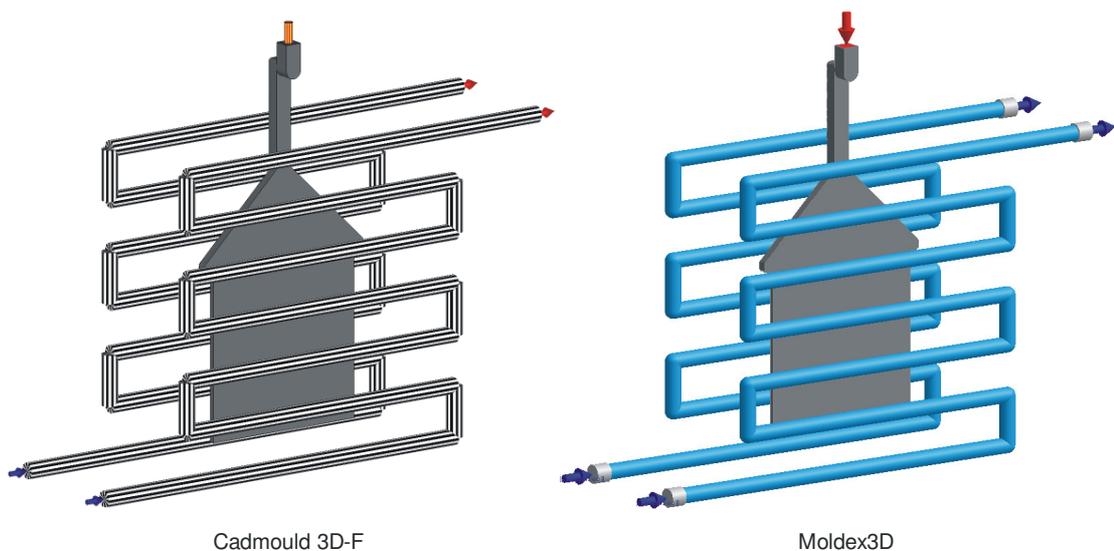


Abb. 7.27: 3D-Modelle des Spritzgießwerkzeugs "Platte".

Ergebnisse der Simulationsrechnungen an einfachen Platten sind den nachfolgenden Abbildungen zu entnehmen. Abb. 7.28 und Abb. 7.29 zeigen eine Gegenüberstellung von experimentell ermittelten und berechneten Werkzeuginnendrücken am Beispiel des Modell-Compounds PP-GR60/5. Die mit *Cadmould 3D-F* und *Moldex3D* vorhergesagten angussnahen und angussfernen Druckverläufe decken sich gut mit den realen Druckkurven.

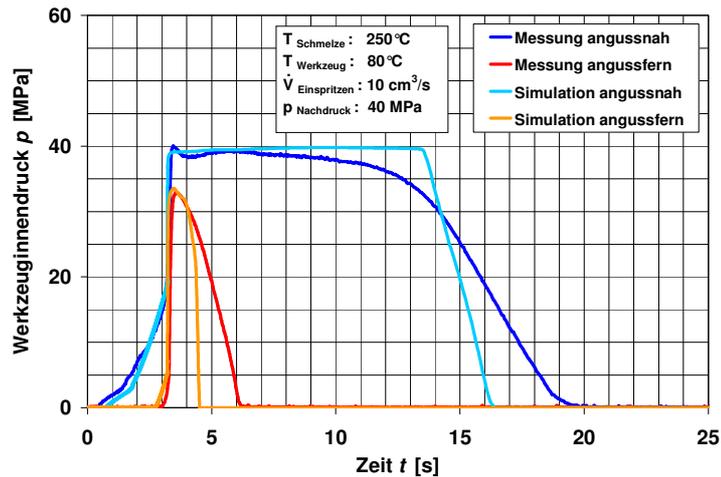


Abb. 7.28: Werkzeuginnendrücke (PP-GR60/5, Experiment – Simulation, *Cadmould3D-F*).

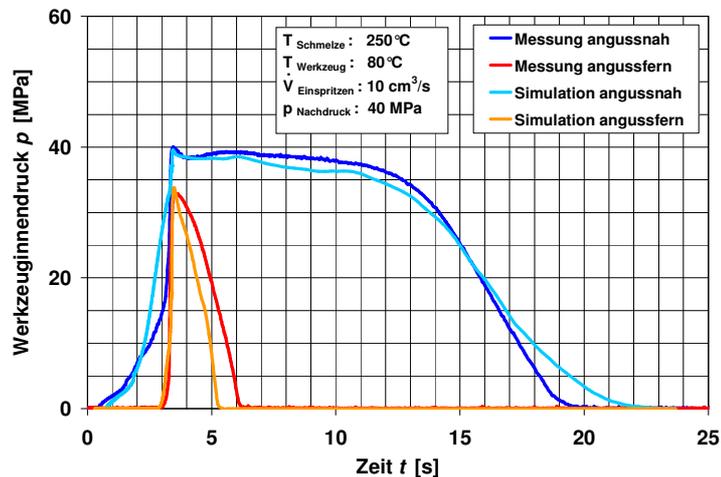


Abb. 7.29: Werkzeuginnendrücke (PP-GR60/5, Experiment – Simulation, *Moldex3D*).

Eine Vergleichsstudie zur Formfüllung des Bipolarplatten-Compounds PP-GR82/5 ist Abb. 7.30 zu entnehmen. Sowohl im Experiment als auch in der Simulation friert die hochgefüllte Schmelze am Übergang des Verteilers in den Filmschnitt der Platte ein. Die bisherigen Untersuchungen

an einfachen Formteilgeometrien belegen somit die Güte der am DKI ermittelten Stoffdaten und Wärmeübergangskoeffizienten.

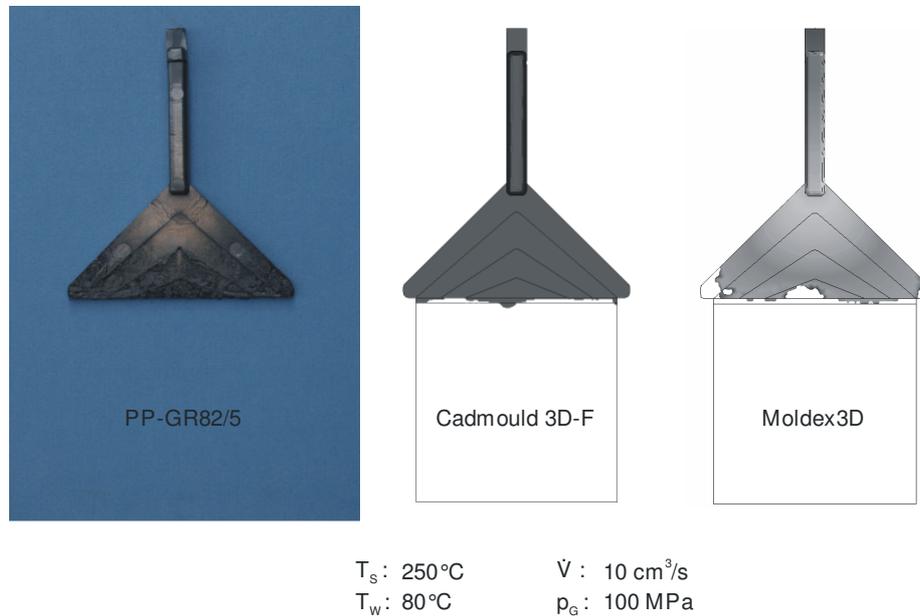
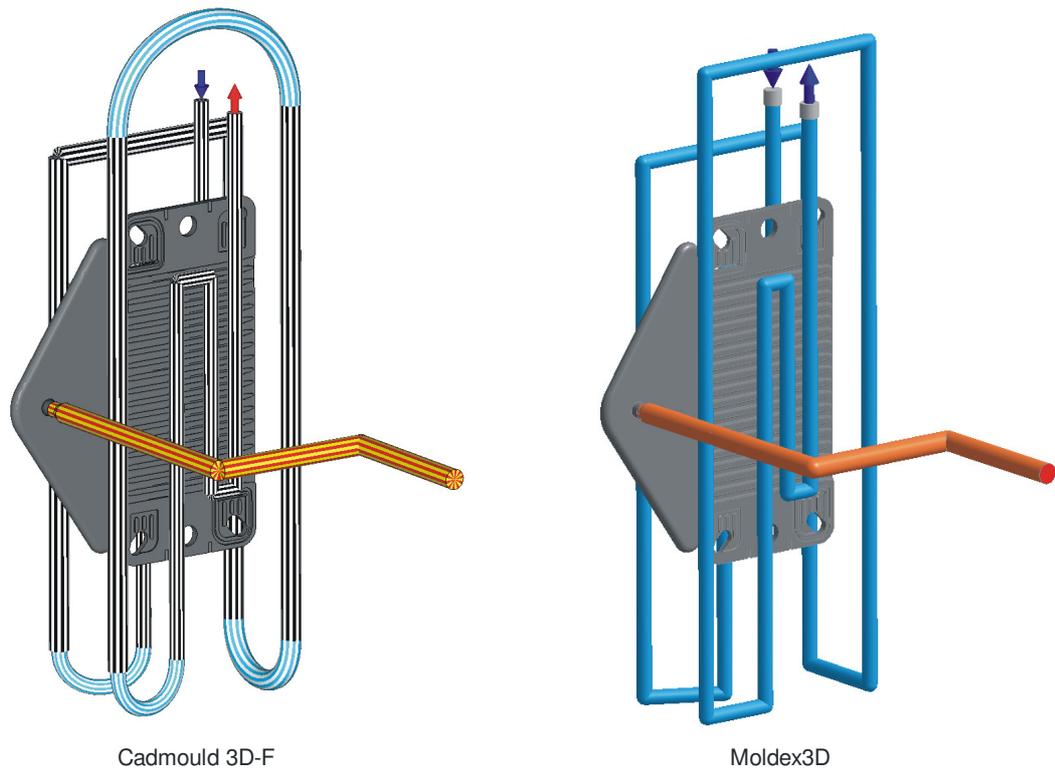


Abb. 7.30: Füllstudie der Platte (Experiment - Simulation).

7.3.3 Bipolarplatten

Nach Validierung der Simulationsergebnisse an einfachen Formteilen wurden die Berechnungen auf die luftgekühlte ZBT-Bipolarplatte ausgeweitet. Die hierfür erforderlichen Modelle des Spritzgießwerkzeugs sind in Abb. 7.31 dargestellt. Mit dem Programm *Cadmould 3D-F* konnten auch für die komplexe Bipolarplattengeometrie realitätsnahe Ergebnisse berechnet werden, wie die Vergleichsstudie in Abb. 7.32 zeigt. Die Simulation bildet das einseitige Voreilen der Schmelze und das frühzeitige Einfrieren präzise ab.

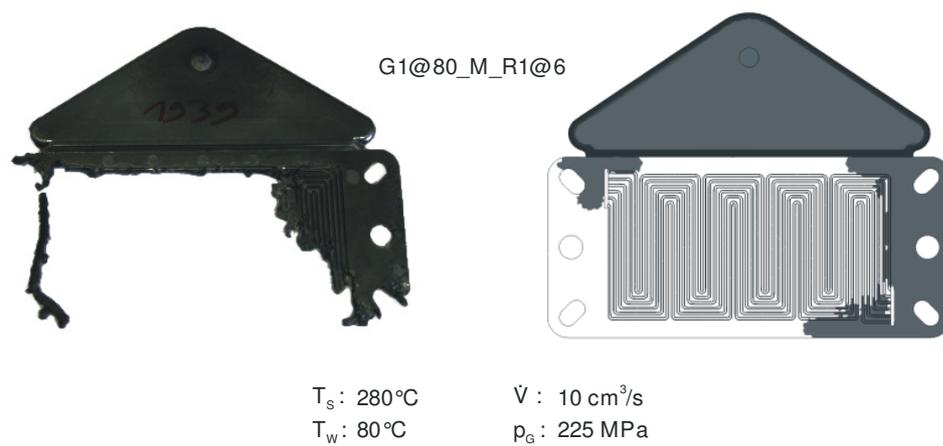
Bei der Simulation der Bipolarplatte mit *Moldex3D* traten im Zusammenhang mit sehr hohen Fülldrücken (>180 MPa) Unstetigkeiten auf, die zu unplausiblen Berechnungsergebnissen führten. Die Probleme wurden mit den Firmen SimpaTec Simulation & Technology Consulting GmbH und CoreTech System Co., Ltd. diskutiert, die derzeit an einer Lösung arbeiten.



Cadmould 3D-F

Moldex3D

Abb. 7.31: 3D-Modelle des Spritzgießwerkzeugs "Bipolarplatte".



G1@80_M_R1@6

T_s : 280°C
 T_w : 80°C

V : 10 cm³/s
 p_g : 225 MPa

Abb. 7.32: Füllstudie der Bipolarplatte (Experiment - Simulation, Cadmould 3D-F).

7.3.4 Werkzeugoptimierung

Zum Abschluss des Projekts wurde mit Hilfe der Simulation eine Optimierung des Spritzgießwerkzeugs für die luftgekühlte ZBT-Bipolarplatte durchgeführt. Dabei wurde zunächst die Geometrie des Heißkanals modifiziert. Das derzeitige Bipolarplatten-Werkzeug verfügt über einen insgesamt 240 mm langen Heißkanal, der zwei 90°-Umlenkungen aufweist (Abb. 7.33, links). Bei gerader Ausführung des Heißkanals könnte die Kanallänge um über 50 % reduziert werden. Durch den Wegfall der Umlenkungen und die Kürzung des Heißkanals ergeben sich deutliche Vorteile hinsichtlich des Fülldruckbedarfs, wie Berechnungen mit dem Programm *Cadmould 3D-F* auf der Materialbasis des hochviskosen Bipolarplatten-Compounds *G1@80_M_R1@6* zeigen (Abb. 7.34).

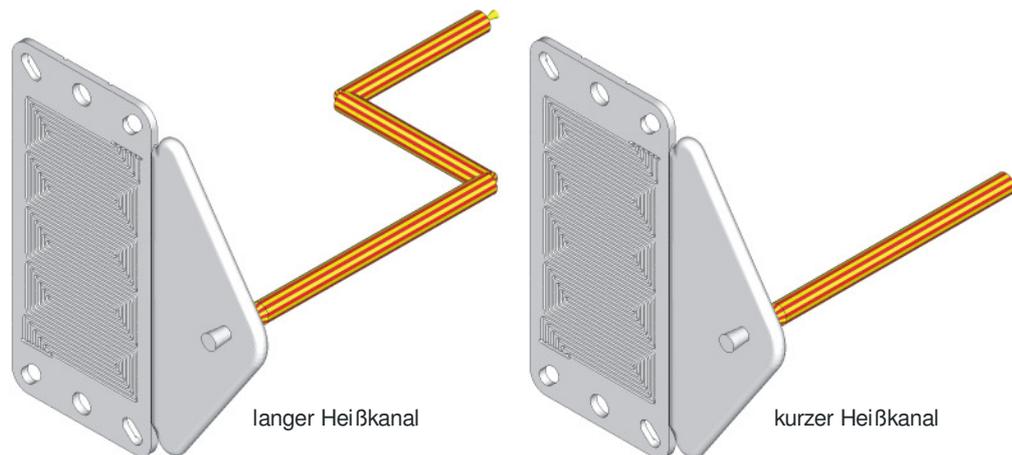


Abb. 7.33: Variation des Heißkanals.

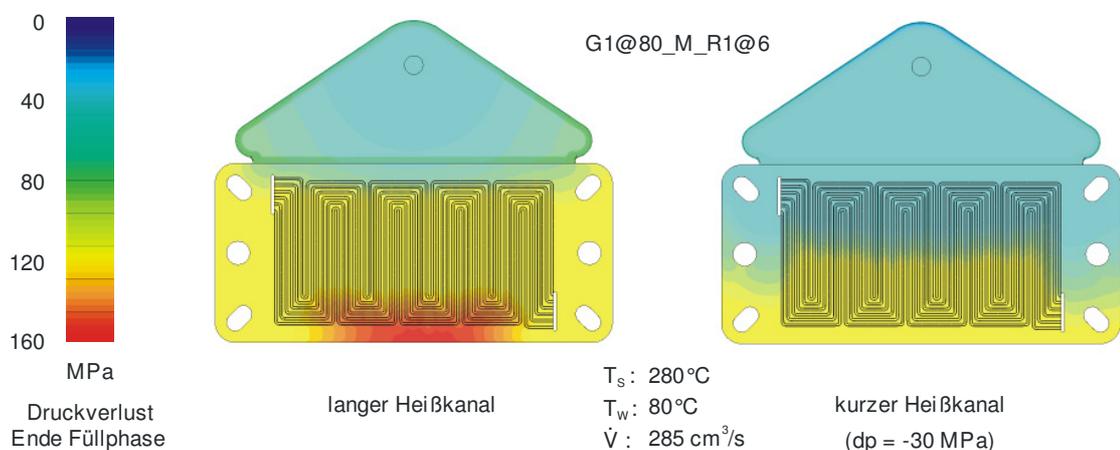


Abb. 7.34: Simulierter Druckverlust (*G1@80_M_R1@6*, *Cadmould 3D-F*).

Für die modifizierte Heißkanalgeometrie wird hier im Vergleich zur derzeitigen Ausführung ein um 30 MPa oder 20 % verringerter Druckbedarf bei der Füllung der Bipolarplatten-Kavität prognostiziert. Dieser im Hinblick auf die erforderliche Maschinenleistung positive Aspekt wird jedoch durch den Nachteil einer nun asymmetrischen Werkzeugbelastung geschmälert, da die Bipolarplatten-Kavität bei geradem Angusskanal aus der Mitte der Formplatte rückt. Bei der Optimierung des Spritzgießwerkzeugs sollte daher der Fokus eher auf eine Modifizierung der Werkzeugtemperierung gelegt werden.

Derzeitig ist das Bipolarplatten-Werkzeug des ZBT mit einer konventionellen isothermen Öltemperierung ausgestattet. Eine Änderung dieses statischen Temperiersystems hin zu dynamischen bzw. variothermen Temperiermethoden wäre insbesondere für die Verarbeitung hochviskoser und thermisch gut leitender Compounds von Vorteil. Bei der variothermen Werkzeugtemperierung wird die Kavität vorübergehend auf eine Temperatur nahe der Glasübergangs- bzw. Kristallitschmelztemperatur aufgeheizt. Diese Erhöhung der Werkzeugwandtemperatur verzögert oder unterbindet die Erstarrung der Schmelze und senkt den Bedarf an Einspritzdruck und damit auch an Schließkraft. Erst nach der vollständigen Füllung der Kavität setzt die Werkzeugkühlung ein, bis das Formteil die Entformungstemperatur erreicht hat. Spritzgießwerkzeuge für die variotherme Temperierung verfügen zur Kühlung immer über eine klassische Flüssigkeitstemperierung. Zum Aufheizen der Kavität wurden in den vergangenen Jahrzehnten verschiedenste Methoden entwickelt, wie z.B. widerstandselektrische, induktive oder Infrarot-Heizungen.

Durch eine Anhebung der Werkzeugtemperatur von 80 auf 160°C vor dem Beginn der Einspritzphase könnte der Fülldruckbedarf bei der Verarbeitung des Compounds G1@80_M_R1@6 nahezu halbiert werden, wie die Simulationsergebnisse in Abb. 7.35 anschaulich zeigen.

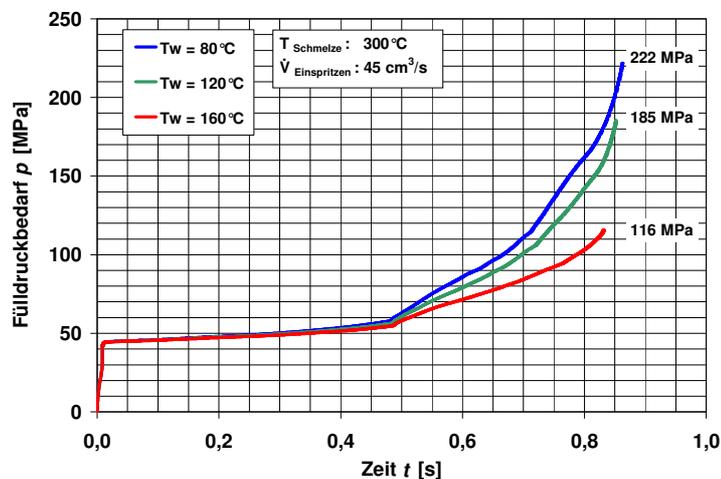


Abb. 7.35: Simulierter Fülldruckbedarf (G1@80_M_R1@6, Cadmould 3D-F).

8. Vergleich des Forschungsziels mit den Ergebnissen

Übergeordnetes Ziel des Projektes war es, innovativen KMUs den Zugang zur wirtschaftlichen Entwicklung, Konstruktion und Herstellung von spritzgegossenen Bipolarplatten aus hochgefüllten Graphit-Compounds zu ermöglichen. Im Gesamtprozess „Entwicklung → Konstruktion → Herstellung“ ist ein grundlegendes Verständnis der Zusammenhänge zwischen Füllstoff, Matrix und Verarbeitung in Bezug auf die rheologischen und thermischen Eigenschaften hochgefüllter Graphit-Compounds zwingend notwendig. Mit der Schaffung dieses Wissens für hochgefüllte Graphit-Compounds kann die Auslegung von Formteilen und Werkzeugen sowie die Optimierung der Verfahrensparameter durch eine Prozesssimulation ermöglicht werden.

Als werkstoffseitige Projektziele wurden die Weiterentwicklung hochgefüllter Graphit-Compounds mit Polypropylenmatrix sowie die rheologische Charakterisierung dieser Materialien unter möglichst verarbeitungsnahen Bedingungen durch ein neues Premonitoring-System angestrebt. Die zu entwickelnde Rheologiedüse für die Spritzgießmaschine sollte es ermöglichen, direkt an der Verarbeitungsmaschine rheologische Kennwerte zu ermitteln. Hierdurch sollte der im Verbund Füllstoff, Matrix und Verarbeitung bisher nicht zugängliche Verarbeitungseinfluss auf die o. g. Wirkzusammenhänge bestimmt, verstanden und gezielt beeinflusst werden.

Im Rahmen des abgeschlossenen Forschungsvorhabens konnten diese werkstoffseitigen Ziele vollständig erreicht werden. Innerhalb der umfangreichen systematischen Materialentwicklung wurde eine umfassende Charakterisierung und Weiterentwicklung graphitgefüllter Compounds auf Polypropylenbasis durchgeführt und eine optimierte Compound-Rezeptur für Bipolarplatten erarbeitet. Wie in Kapitel 4 beschrieben, konnte der Einfluss unterschiedlicher Graphitgehalte, Graphittypen und Partikelgrößen sowie die Kombination mit Leitrußen auf die rheologischen, thermischen und elektrischen Materialeigenschaften analysiert und bewertet werden. Es wurde dadurch ein breiteres Verständnis der Zusammenhänge zwischen Füllstoffen und Matrix generiert.

Zur Charakterisierung hochgefüllter Compoundmaterialien unter möglichst verarbeitungsnahen Bedingungen wurde eine Rheologiemessdüse für den Einsatz an der Spritzgießmaschine ausgelegt, konstruiert und beschafft. Es wurden umfangreiche Kalibrierungen durchgeführt und eine Messwerterfassung als LabVIEW-Programm entwickelt und programmiert, welche eine automatische oder manuelle Messung der rheologischen Materialeigenschaften ermöglicht. In zahlreichen praktischen Versuchen konnten für die hergestellten Compounds Viskositätskurven online ermittelt und mit den offline Messungen am Kapillarrheometer des DKI abgeglichen werden. Positiv hervorzuheben ist hierbei die sehr gute Reproduzierbarkeit des neuen Messverfahrens. Darüber hinaus konnte ein sehr großer Schergeschwindigkeitsumfang untersucht

werden. Letztlich konnte mit der Rheologiemessdüse ein Verfahren aufgebaut werden, mit dem sich in einem großen Temperatur- und Schergeschwindigkeitsbereich reproduzierbare Rheologiekurven unter verarbeitungsnahen Bedingungen ermitteln lassen.

Das verfahrenstechnische Projektziel beinhaltet eine möglichst präzise und aussagekräftige Berechnung und Auslegung graphitgefüllter Formteile und Spritzgießwerkzeuge mit Hilfe der Spritzgießsimulation. Hierfür wurden im Rahmen des Projekts Materialmodelle entwickelt, die grundlegende Zusammenhänge zwischen Matrix- bzw. Füllstoffanteil und den für die Simulationsrechnung relevanten Materialeigenschaften graphitgefüllter Polypropylene beschreiben. Das erzielte Ergebnis geht damit noch über das Antragsziel hinaus. Für die mit Graphiten und Ruß gefüllten Compounds konnten zur Beschreibung der Viskositäts-, pvT- und Kalorimetriedaten geeignete Modelle entwickelt werden, die die Compouneigenschaften, auf die Eigenschaften der einzelnen Komponenten und deren Massen- bzw. Volumenanteil und spezifischen Oberflächen zurückführen lassen. Dadurch können z.B. Viskositäts- und pvT-Daten ohne weitere Messung mit guter Genauigkeit aus einfachen Modellen ermittelt werden.

Wesentliche neue Erkenntnisse konnten auch bei der experimentellen Ermittlung des Wärmeübergangs zwischen Formteil und Spritzgießwerkzeug erzielt werden. Dabei wurden sowohl material- als auch prozessseitige Einflussfaktoren untersucht. Erstmals konnten präzise Daten zum Wärmeübergang zwischen Formteil und Werkzeugwand in Abhängigkeit vom wirksamen Nachdruck ermittelt werden. Hierbei wurden nicht nur hochgraphitgefüllte Compounds, sondern auch geringere Füllgrade und das ungefüllte Matrixmaterial untersucht. Die Ergebnisse gehen damit in ihrer Bedeutung weit über den Anwendungsbereich der höchstgefüllten Formmassen hinaus. Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurde ebenfalls eine Webapplikation zur Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten entwickelt. Auf das Programm kann über das Internet zugegriffen werden.

Mit den gemessenen Stoffdaten konnten die Spritzgießversuche an Bipolarplatten mit sehr guter Genauigkeit vorhergesagt und damit auch validiert werden. Mit Hilfe der durchgeführten Simulationen konnten klare Aussagen zur weiteren Entwicklung und Optimierung von Compoundmaterial, Werkzeug und Spritzgießprozess für hochgraphitgefüllte Bipolarplatten aufgezeigt werden.

9. Wirtschaftliche Bedeutung für kleinere und mittlere Unternehmen

Die zur Spritzgießsimulation entwickelten Materialmodelle, z.B. für die Viskositäts-, pVT- und kalorimetrischen Compouneigenschaften, erlauben es, Werkzeugauslegungen durchzuführen, ohne für jedes einzelne Compound Materialdaten ermitteln zu müssen. D.h. mittelständische Simulationsdienstleister und Werkzeugbauer können direkt mit den zur Verfügung gestellten Modellen konkrete Werkzeugauslegungen vornehmen und sind dabei nicht auf die jeweils untersuchten Materialien beschränkt. Vielmehr kann durch die präzise Zurückführung der Compouneigenschaften auf die Eigenschaften der Rezepturkomponenten mit wenigen Messungen ein breites Materialspektrum abgedeckt werden. Eine Übertragbarkeit des gewählten Ansatzes für andere Füllstoffsysteme ist zu erwarten und böte damit noch weiter reichende Möglichkeiten der Spritzgießsimulation von gefüllten Compounds.

Darüber hinaus bietet das neu entwickelte Rheologie-Messverfahren für hochgefüllte Polymercompounds Potenzial zur Anwendung in der Industrie. Durch bereits getätigte und geplante Veröffentlichungen bleibt abzuwarten, ob Unternehmen das Verfahren annehmen, um es in ihren Bereichen umzusetzen. Die Eignung zur betriebsnahen Untersuchung von gefüllten Compoundmaterialien sollte neben den graphitgefüllten Materialien auch für andere Polymer-Füllstoffsysteme übertragbar sein, sodass sich ein breites Anwenderspektrum ergibt. Die Möglichkeit Materialcharakteristika unter realen Betriebsbedingungen zu testen, ermöglicht beispielsweise die Ermittlung einer genaueren Datengrundlage für Simulationsrechnungen. Gerade im Bereich der Auslegung von Spritzgieß- oder Extrusionswerkzeugen können dadurch voraussichtlich Kostenersparnisse generiert werden. Der große Messbereich ermöglicht die Untersuchung einer hohen Variantenvielfalt von Materialien, die für industrielle, aber auch für Forschungszwecke von Bedeutung sein könnten. So könnten beispielsweise in frühen Phasen der Produktentwicklung, bei noch nicht sicherem endgültigem Produktdesign genaue Messdaten ermittelt werden, die eine optimierte Auslegung der Werkzeuge ermöglichen.

Das in dem Projekt erarbeitete materialseitige Know-how ist gerade für die Hersteller (Compouneure) von gefüllten Polymerwerkstoffen interessant und nicht nur auf den speziellen Bereich der höchstgefüllten kohlenstoffhaltigen Compounds für Brennstoffzellen-Anwendungen beschränkt.

10. Veröffentlichungen

Am 30. April 2009 fand am DKI ein Projekttag zum Thema "Hochgraphitgefüllte Materialien" statt, der in Zusammenarbeit mit dem Zentrum für BrennstoffzellenTechnik durchgeführt wurde. Im Rahmen dieser Veranstaltung wurden die Inhalte des Forschungsprojekts und erste Ergebnisse einem breiten Publikum aus Forschung und Industrie vorgestellt. Im Anschluss an eine Vortragsreihe fand auch ein erstes Treffen des projektbegleitenden Ausschusses statt, an dem Rohstofflieferanten, industrielle Anwender, Anbieter von Simulationsprogrammen sowie Vertreter mehrerer Forschungseinrichtungen teilnahmen. In den Diskussionsrunden wurden das Potential und die zukünftige wirtschaftliche Bedeutung des Themas hervorgehoben.

Außerhalb des projektbegleitenden Ausschusses erfolgte eine gezielte Ansprache von Unternehmen und Forschungseinrichtungen im Verlauf des gesamten Projektjahres. Beispielhaft sei hier der u. a. vom DKI am 01.12.2009 in Darmstadt veranstalteten Workshop "Innovative Kunststoffe in der Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnik" erwähnt. Auf diesem wurde vom ZBT ein Vortrag zur Verarbeitung hochgefüllter und hochviskoser Compoundmaterialien auf Spritzgießmaschinen gehalten.

Am 09.12.2009 präsentierte das ZBT auf dem "4th. Future and Innovation Trend Day 2009" im Zentrum Zukunft in Emstek das Thema "Kunststoffe in direkter Zellumgebung". Der Innovation Day wurde von einem großen deutschen Unternehmen organisiert und zahlreiche namhafte industrielle Anwender sowie weitere F&E-Einrichtungen rund um das Thema "Kunststoffe in Brennstoffzellen" waren vertreten.

Am 29. und 30. April 2010 fand in Frankenberg das 12. EWIKON Heißkanalforum statt. In einem Vortrag des DKI zur Werkzeugauslegung wurden den ca. 100 anwesenden Teilnehmern, die größtenteils mittelständischen Werkzeugbauunternehmen angehörten, die Möglichkeiten der Spritzgießsimulation hochgefüllter Formmassen anhand der erzielten Projektergebnisse dargestellt.

Auf dem "3. Workshop AiF-Brennstoffzellenallianz" der am 4. und 5. Mai 2010 am Zentrum für BrennstoffzellenTechnik stattfand, wurden aktuelle Ergebnisse des Forschungsvorhabens mittels eines Posterbeitrags veröffentlicht.

Im Oktober 2010 wurde auf der weltgrößten Kunststoffmesse K 2010 in Düsseldorf am Stand des DKI über die Projektergebnisse informiert. Dabei wurden auch Flyer zu dem Projekt und den Ergebnissen an interessierte Messebesucher ausgegeben.

Am 8. Februar 2011 wurden im Rahmen des am DKI durchgeführten 27. Arbeitskreises "Kunststoffe in der Pfalz" die im Projekt entwickelten Möglichkeiten der Spritzgießsimulation hochgraphitgefüllter Formmassen in einem Vortrag vorgestellt.

Am 15. Februar 2011 wurden die Projektergebnisse zur Spritzgießsimulation von hochgefüllten Formmassen an der TU-Darmstadt im Rahmen des Seminars "Kunststofftechnik" präsentiert.

Ein zweiter vom DKI und ZBT organisierter Projekttag "Hochtemperatur PEM-Brennstoffzellen: Herausforderungen an Material und Prozesstechnik" fand am 17. Februar 2011 am ZBT in Duisburg statt. Dabei wurden in einer Vortragsreihe die Anforderungen und Lösungswege bei der Verarbeitung von hochgefüllten Polymercompounds aus industrieller sowie wissenschaftlicher Sicht betrachtet. Im Anschluss fand ein Treffen des projektbegleitenden Ausschusses statt, bei dem die durchgeführten Arbeiten und Ergebnisse des Forschungsprojekts einem breiten Publikum aus Forschung und Industrie vorgestellt wurden.

Am 3. und 4. Mai 2011 fand am ZBT der "4. Workshop AiF-Brennstoffzellenallianz" statt. Es wurden dabei die Ergebnisse des Projekts in einem Posterbeitrag veröffentlicht.

Ein weiterer direkter Transfer erfolgte über das Kuratorium der Forschungsgesellschaft Kunststoffe e. V., den Beirat des VEU und über Lehrveranstaltungen.

A Anhang

A.1 Materialdaten für die Spritzgießsimulation

A.1.1 Cadmould 3D-F

A.1.1.1 Viskositätsmodell (CARREAU-WLF-Ansatz)

$$\eta = \frac{P_1 a_T}{(1 + \dot{\gamma} P_2 a_T)^{P_3}} \quad (\text{A. 1})$$

$$\log a_T = \frac{8,86 (T_0 - T_S)}{101,6^\circ\text{C} + T_0 - T_S} - \frac{8,86 (T - T_S)}{101,6^\circ\text{C} + T - T_S} \quad (\text{A. 2})$$

A.1.1.2 pvT-Modell (SCHMIDT-Ansatz)

$$v_M = \frac{P_{1M}}{p + P_{4M}} + \frac{P_{2M}}{p + P_{3M}} T \quad (\text{A. 3})$$

$$v_S = \frac{P_{1S}}{p + P_{4S}} + \frac{P_{2S}}{p + P_{3S}} T + P_{5S} \exp(P_{6S} T - P_{7S} p) \quad (\text{A. 4})$$

$$T_i = P_{1T} + P_{2T} p \quad (\text{A. 5})$$

A.1.1.3 Cadmould 3D-F - Materialkarten

Stoffwert	Koeffizient	Einheit	PP	PP-GR20/5	PP-GR40/5	PP-GR60/5	PP-GR82/5	G1@80_M_R1@6
Viskosität	P1	[Pa s]	434,00	487,43	888,50	2812,28	106607,10	57043,74
	P2	[s]	0,0391	0,0309	0,0531	0,0962	0,5126	0,3721
	P3	[]	0,642	0,670	0,685	0,740	0,826	0,828
	T0	[°C]	250,00	250,00	250,00	250,00	250,00	250,00
	Ts	[°C]	-1,07	5,03	25,06	49,15	148,10	113,56
pvT-Daten	P1 (Melt)	[bar cm ³ /g]	3,725313E+04	4,006567E+04	3,007688E+04	2,992560E+04	2,457354E+04	3,692482E+04
	P2 (Melt)	[bar cm ³ /(g K)]	1,208079E+00	9,465214E-01	8,238418E-01	6,062837E-01	4,245313E-01	2,933670E-01
	P3 (Melt)	[bar]	1,247473E+03	1,179990E+03	1,431395E+03	1,451548E+03	2,207420E+03	1,277735E+03
	P4 (Melt)	[bar]	3,263383E+04	4,012385E+04	3,478604E+04	4,101542E+04	4,265094E+04	6,341469E+04
	P1 (Solid)	[bar cm ³ /g]	3,588574E+04	3,352429E+04	3,177397E+04	2,969788E+04	2,886098E+04	2,956465E+04
	P2 (Solid)	[bar cm ³ /(g K)]	1,009762E+00	8,805907E-01	7,120927E-01	4,314703E-01	2,478253E-01	2,123888E-01
	P3 (Solid)	[bar]	2,705166E+03	3,039039E+03	3,565749E+03	2,817748E+03	4,039810E+03	2,891815E+03
	P4 (Solid)	[bar]	3,274966E+04	3,462822E+04	3,776619E+04	4,131980E+04	5,020991E+04	5,070459E+04
	P5 (Solid)	[cm ³ /g]	1,542422E-09	4,745162E-10	1,727767E-10	3,961672E-10	3,682590E-07	3,878516E-08
	P6 (Solid)	[1/K]	1,289021E-01	1,302848E-01	1,335889E-01	1,238488E-01	7,256268E-02	8,713924E-02
	P7 (Solid)	[1/bar]	3,489354E-03	3,622734E-03	3,795160E-03	3,450416E-03	2,157677E-03	2,443632E-03
	P1 (Trans)	[°C]	141,92	147,59	148,56	150,08	150,50	151,92
	P2 (Trans)	[°C/bar]	2,410000E-02	2,520000E-02	2,630000E-02	2,550000E-02	2,520000E-02	2,410000E-02
	sp. Wärme- kapazität [J/(kg K)]	Temperatur						
280		[°C]	2970	2600	2300	1910	1560	1610
260		[°C]	2900	2540	2240	1860	1520	1570
240		[°C]	2840	2480	2180	1810	1480	1520
220		[°C]	2770	2420	2120	1760	1440	1480
200		[°C]	2710	2360	2060	1710	1400	1430
180		[°C]	2650	2300	1990	1660	1360	1390
160		[°C]	2580	2240	1930	1610	1310	1340
140		[°C]	2520	2180	1870	1560	1270	1290
120		[°C]	2330	2010	1720	1420	1170	1190
100		[°C]	2140	1850	1580	1320	1100	1110
80		[°C]	1990	1710	1470	1230	1030	1040
60		[°C]	1860	1590	1370	1140	960	970
40	[°C]	1730	1480	1260	1060	890	900	
Wärme- leitfähigkeit [W/(m ² K)]	Temperatur							
	280	[°C]	0,212	0,255	0,426	1,28	12,7	9,8
	260	[°C]	0,210	0,250	0,426	1,28	12,7	9,8
	240	[°C]	0,206	0,244	0,420	1,28	12,7	9,8
	220	[°C]	0,202	0,240	0,412	1,28	12,7	9,8
	200	[°C]	0,197	0,242	0,402	1,28	12,7	9,8
	180	[°C]	0,195	0,239	0,398	1,28	12,7	9,8
	160	[°C]	0,194	0,257	0,436	1,28	12,7	9,8
	140	[°C]	0,245	0,311	0,497	1,28	12,7	9,8
	120	[°C]	0,230	0,297	0,473	1,28	12,7	9,8
	100	[°C]	0,228	0,288	0,483	1,28	12,7	9,8
	80	[°C]	0,225	0,279	0,470	1,28	12,7	9,8
	60	[°C]	0,215	0,267	0,460	1,28	12,7	9,8
40	[°C]	0,208	0,262	0,450	1,28	12,7	9,8	

A.1.2 Moldex3D

A.1.2.1 Viskositätsmodell (CROSS-WLF-Ansatz)

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau^*} \right)^{(1-n)}} \quad (\text{A. 6})$$

$$\eta_0 = D_1 \exp \left[\frac{-A_1 (T - T^*)}{A_2 + (T - T^*)} \right] \quad (\text{A. 7})$$

$$T^* = D_2 + D_3 p \quad (\text{A. 8})$$

$$A_2 = \tilde{A}_2 + D_3 p \quad (\text{A. 9})$$

A.1.2.2 pvT-Modell (Modified TAIT-Ansatz)

$$\hat{V} = \hat{V}_0 \left[1 - C \ln \left(1 + \frac{p}{B} \right) \right] + \hat{V}_t \quad (\text{A. 10})$$

$$\hat{V}_0 = \begin{cases} b_{1s} + b_{2s} \bar{T} & \text{für } T \leq T_t \\ b_{1m} + b_{2m} \bar{T} & \text{für } T > T_t \end{cases} \quad (\text{A. 11})$$

$$B = \begin{cases} b_{3s} \exp(-b_{4s} \bar{T}) & \text{für } T \leq T_t \\ b_{3m} \exp(-b_{4m} \bar{T}) & \text{für } T > T_t \end{cases} \quad (\text{A. 12})$$

$$\hat{V}_t = \begin{cases} b_7 \exp(b_8 \bar{T} - b_9 p) & \text{für } T \leq T_t \\ 0 & \text{für } T > T_t \end{cases} \quad (\text{A. 13})$$

$$\bar{T} = T - b_5 \quad (\text{A. 14})$$

$$T_t = b_5 + b_6 p \quad (\text{A. 15})$$

$$C = 0,0894 \quad (\text{A. 16})$$

A.1.2.3 Moldex3D - Materialkarten

Stoffwert	Koeffizient	Einheit	PP	PP-GR20/5	PP-GR40/5	PP-GR60/5	PP-GR82/5	G1@80_M_R1@6
Viskosität	n	[]	0,32323	0,30592	0,30359	0,25869	0,198187	0,16710
	Tau*	[Pa]	13795,2	18044,2	16011,6	24590,8	186801	157131
	D1	[Pa s]	4,22880E+11	9,80890E+04	2,52275E+11	1,06441E+12	2,26380E+19	6,93865E+10
	D2	[K]	367,880	327,682	234,949	374,063	191,150	311,631
	D3	[K/Pa]	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	A1	[]	23,619	16,478	27,405	23,423	47,638	30,489
	A2~	[K]	23,617	439,471	125,910	32,408	145,240	255,012
pVT-Daten	b1m	[m ³ /kg]	1,27676E-03	1,11634E-03	9,50662E-04	7,92347E-04	6,05921E-04	6,16656E-04
	b2m	[m ³ /(kg K)]	9,85187E-07	8,10117E-07	5,91955E-07	4,33982E-07	2,01687E-07	2,36006E-07
	b3m	[Pa]	7,16293E+07	7,94374E+07	8,94403E+07	1,14685E+08	1,84565E+08	1,83767E+08
	b4m	[1/K]	4,45212E-03	4,59634E-03	3,57960E-03	3,84110E-03	2,47929E-03	3,60416E-03
	b1s	[m ³ /kg]	1,14994E-03	1,00819E-03	8,61932E-04	7,42819E-04	5,87415E-04	5,95516E-04
	b2s	[m ³ /(kg K)]	3,97040E-07	2,50617E-07	9,63997E-08	1,49824E-07	8,98325E-08	8,02176E-08
	b3s	[Pa]	1,30633E+08	1,57694E+08	2,13065E+08	2,13436E+08	2,92134E+08	2,90906E+08
	b4s	[1/K]	6,93393E-03	3,67280E-03	1,86335E-03	3,27841E-03	2,91409E-03	2,39324E-03
	b7	[m ³ /kg]	1,19409E-04	8,84957E-05	7,88616E-05	3,98764E-05	1,81260E-05	1,73595E-05
	b8	[1/K]	1,00000E-01	1,00000E-01	1,00000E-01	1,00000E-01	1,00000E-01	1,00000E-01
	b9	[1/Pa]	2,37649E-08	2,53283E-08	2,65228E-08	2,54972E-08	2,50031E-08	2,48302E-08
	b5	[K]	414,98	420,48	421,56	423,09	423,50	423,27
b6	[K/Pa]	2,37649E-07	2,53283E-07	2,58974E-07	2,54972E-07	2,46904E-07	2,48302E-07	
sp. Wärme- kapazität [J/(kg K)]	Temperatur							
	280	[°C]	2970	2600	2300	1910	1560	1610
	260	[°C]	2900	2540	2240	1860	1520	1570
	240	[°C]	2840	2480	2180	1810	1480	1520
	220	[°C]	2770	2420	2120	1760	1440	1480
	200	[°C]	2710	2360	2060	1710	1400	1430
	180	[°C]	2650	2300	1990	1660	1360	1390
	160	[°C]	2580	2240	1930	1610	1310	1340
	140	[°C]	2520	2180	1870	1560	1270	1290
	120	[°C]	2330	2010	1720	1420	1170	1190
	100	[°C]	2140	1850	1580	1320	1100	1110
80	[°C]	1990	1710	1470	1230	1030	1040	
60	[°C]	1860	1590	1370	1140	960	970	
40	[°C]	1730	1480	1260	1060	890	900	
Wärme- leitfähigkeit [W/(m ² K)]	Temperatur							
	280	[°C]	0,212	0,255	0,426	1,28	12,7	9,8
	260	[°C]	0,210	0,250	0,426	1,28	12,7	9,8
	240	[°C]	0,206	0,244	0,420	1,28	12,7	9,8
	220	[°C]	0,202	0,240	0,412	1,28	12,7	9,8
	200	[°C]	0,197	0,242	0,402	1,28	12,7	9,8
	180	[°C]	0,195	0,239	0,398	1,28	12,7	9,8
	160	[°C]	0,194	0,257	0,436	1,28	12,7	9,8
	140	[°C]	0,245	0,311	0,497	1,28	12,7	9,8
	120	[°C]	0,230	0,297	0,473	1,28	12,7	9,8
	100	[°C]	0,228	0,288	0,483	1,28	12,7	9,8
80	[°C]	0,225	0,279	0,470	1,28	12,7	9,8	
60	[°C]	0,215	0,267	0,460	1,28	12,7	9,8	
40	[°C]	0,208	0,262	0,450	1,28	12,7	9,8	

A.2 Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
BHT	Butylhydroxytoluol
CQC	Continuous Quality Control (kontinuierliche Qualitätskontrolle)
CSV	Character Separated Values (Dateiformat zum Austausch einfach strukturierter Daten)
DKI	Deutsches Kunststoff-Institut
FEM	Finite-Elemente-Methode
Gew.-%	Gewichtsprozent
GDL	Gas Diffusion Layer (Gasdiffusionsschicht)
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
IR	Infrarot
kmU	kleine und mittlere Unternehmen
MEA	Membrane Electrode Assembly (Membran-Elektroden-Einheit)
NECAR	New Electric Car (neues elektrisches Fahrzeug)
NT	Niedertemperatur
PEM	Polymerelektrolytmembran
PP	Polypropylen
REM	Rasterelektronenmikroskop
TGA	thermogravimetrische Analyse
USV	unterbrechungsfreie Stromversorgung
VEU	Verein zur Förderung der Energie- und Umwelttechnik e.V.
Vol.-%	Volumenprozent
ZBT	Zentrum für BrennstoffzellenTechnik

Indizes

c	Compound
f	Füllstoff
g	Graphit
m	Matrix (Polymer)
r	Ruß

Deutsche Formelzeichen

A	Fläche
a	Temperaturleitfähigkeit
B	Verschiebungsfaktor
C	Kalibrierkonstante
C	Wärmekapazität
c_p	spezifische Wärmekapazität (bei konstantem Druck)
c_s	Schallgeschwindigkeit
D	Durchmesser
d	Spaltabstand
F	Kraft
F_{tan}	Tangentialkraft
H	Höhe
h	Schichthöhe
L	Länge
l	freie Weglänge
M	molare Masse (Molmassenverteilung)
m	Masse
n	Anzahl
p	Druck
p_G	Spritzdruckbegrenzung
Δp	wahrer Druckverlust
Δp_E	Einlaufdruckverlust
Δp_{gem}	gemessene Druckdifferenz
Q	Wärmemenge
R_D	Durchgangswiderstand
R_{ges}	Gesamtwiderstand
R_K	Kontaktübergangswiderstand
R_Ω	Innenwiderstand
S	innere Oberfläche
S_m	massenbezogene spezifische Oberfläche
S_V	volumenbezogene spezifische Oberfläche
s	Fließweglänge
s	Thermoelementabstand
T	Temperatur
T_{FO}	Oberflächentemperatur des Formteils

T_s	Schmelztemperatur
T_w	Werkzeugtemperatur
T_{wo}	Oberflächentemperatur des Werkzeugs
t	Zeit
u	Auslenkung
V	Volumen
\dot{v}	Volumenstrom

Griechische Formelzeichen

α	Wärmeübergangskoeffizient
β	Heizrate
$\dot{\gamma}$	Scherrate
$\dot{\gamma}_{\text{kor}}$	korrigierte Scherrate
$\dot{\gamma}_w$	Wandscherrate
η	Viskosität
η_{rel}	relative Viskosität
λ	Wärmeleitfähigkeit
λ_w	Wärmeleitfähigkeit des Werkzeugstahls
v	spezifisches Volumen
ξ	Strukturfaktor
ρ	Dichte
τ	Schubspannung
τ_w	Wandschubspannung
Φ	Volumenanteil
ω	Massenanteil

B Verzeichnisse

B.1 Abbildungen

Abb. 1.1: Wiederholkomponenten der Brennstoffzelle (ZBT).	1
Abb. 1.2: Fertigungsprobleme beim Spritzgießen von Bipolarplatten.....	3
Abb. 2.1: Funktionsprinzip einer Membranbrennstoffzelle [HEI06].....	5
Abb. 2.2: PEM-Brennstoffzelle (ZBT).	6
Abb. 4.1: Verwendete Graphitsorten.	16
Abb. 4.2: Anordnung der Schnecken des Ringextruders.	18
Abb. 4.3: Produktion von hochgefülltem Compound am Ringextruder.	18
Abb. 4.4: Doppel-Kapillarrheometer (Messprinzip).	20
Abb. 4.5: Ermittlung der korrigierten Scherraten an Kapillaren nach RABINOWITSCH.	21
Abb. 4.6: Flash-Apparatur (Messprinzip).	22
Abb. 4.7: Kolbenspritzgießmaschine (rechts: geöffnetes Werkzeug mit Formteil).....	23
Abb. 4.8: Messapparatur mit eingelegtem Probekörper (rechts: schematischer Messaufbau).....	24
Abb. 4.9: Apparatur für 3-Punkt-Biegeversuch (rechts: Spannungs-Dehnungs-Kurven).....	25
Abb. 4.10: Compoundierparameter der Compounds mit schieferförmigem Graphit (3 Füllgrade)..	26
Abb. 4.11: Dichten der binären Compounds.....	27
Abb. 4.12: Viskositäten der binären Compounds (Füllgrad 75 Gew.-%).	28
Abb. 4.13: Viskositäten der binären Compounds (Füllgrad 80 Gew.-%).	28
Abb. 4.14: Viskositäten der binären Compounds (Füllgrad 85 Gew.-%).	29
Abb. 4.15: Probengeometrie und Messrichtung (Flash-Apparatur).	29
Abb. 4.16: Richtungsabhängige Wärmeleitfähigkeiten verschiedener Graphittypen.	30
Abb. 4.17: Bruchfläche einer spritzgegossenen Platte.	31
Abb. 4.18: Wärmeleitfähigkeiten der binären Compounds.....	32
Abb. 4.19: Wärmeleitfähigkeiten der binären Compounds.....	32
Abb. 4.20: Wärmeleitfähigkeiten der binären Compounds.....	33
Abb. 4.21: Flächenspezifische Durchgangswiderstände der binären Compounds (unbehandelt). ...	34

Abb. 4.22: Flächenspezifische Durchgangswiderstände der binären Compounds (geschliffen).	34
Abb. 4.23: Mechanische Materialkennwerte der binären Compounds.	35
Abb. 4.24: Compoundierparameter der Compounds mit schieferförmigem Graphit (3 Füllgrade)..	37
Abb. 4.25: Dichten der binären Compounds mit unterschiedlichen Graphitpartikelgrößen.	38
Abb. 4.26: Viskositäten der binären Compounds	39
Abb. 4.27: Viskositäten der binären Compounds	39
Abb. 4.28: Viskositäten der binären Compounds	40
Abb. 4.29: Wärmeleitfähigkeiten der binären Compounds mit differenten Graphitpartikelgrößen.	40
Abb. 4.30: Wärmeleitfähigkeiten der binären Compounds mit differenten Graphitpartikelgrößen.	41
Abb. 4.31: Wärmeleitfähigkeiten der binären Compounds mit differenten Graphitpartikelgrößen.	41
Abb. 4.32: Flächenspezifische Durchgangswiderstände der binären Compounds.	42
Abb. 4.33: Flächenspezifische Durchgangswiderstände der binären Compounds.	43
Abb. 4.34: Mechanische Materialkennwerte der binären Compounds	43
Abb. 4.35: Drehmoment.	46
Abb. 4.36: Schmelzetemperatur.	46
Abb. 4.37: Schmelzedruck.	47
Abb. 4.38: Spezifischer Energieeintrag.	47
Abb. 4.39: Dichten der ternären Compounds.	48
Abb. 4.40: Viskositäten der ternären Compounds.	49
Abb. 4.41: Wärmeleitfähigkeiten der ternären Compounds.	49
Abb. 4.42: Wärmeleitfähigkeiten der ternären Compounds.	50
Abb. 4.43: Wärmeleitfähigkeiten der ternären Compounds.	50
Abb. 4.44: Flächenspezifische Durchgangswiderstände der ternären Compounds (unbehandelt). ..	51
Abb. 4.45: Flächenspezifische Durchgangswiderstände der ternären Compounds (geschliffen).	51
Abb. 4.46: Compoundierparameter während der Produktion des finalen Compounds.	53
Abb. 5.1: Modell der Rheologiemessdüse und austauschbarer Düseneinlauf.	55
Abb. 5.2: Einsatzbereite Rheologiemessdüse mit allen Sensoren und Heizband.	57
Abb. 5.3: Messwertaufzeichnung und Visualisierung mit LabVIEW.	57

Abb. 5.4: Messwerte des IR-Thermometers vor der Kalibrierung.....	59
Abb. 5.5: Messwerte des IR-Thermometers nach der Kalibrierung.....	59
Abb. 5.6: Ausschnitt Messprotokoll.....	61
Abb. 5.7: Vergleich Rheologie G1@80_M_R1@6 DKI & ZBT mit 1 & 2 mm Düse bei 250°C....	62
Abb. 5.8: Überprüfung der Druckabhängigkeit der Viskosität.	63
Abb. 5.9: Vergleich Rheologiekurven PP-GR82/5 DKI & ZBT mit 1 & 2 mm Düse bei 250°C.....	64
Abb. 5.10: Vergleich Rheologiekurven PP-GR82/5 DKI & ZBT mit 1 & 2 mm Düse bei 310°C...	64
Abb. 5.11: Vergleich Rheologiekurven PP-GR82/5 DKI & ZBT mit 1 mm Düse bei 250 - 360°C.	65
Abb. 5.12: Molmassenverteilung.	66
Abb. 6.1: Herstellung der Modell-Compounds am DKI.....	68
Abb. 6.2: Scherratenabhängige Viskosität (PP – PP-GR60/5).....	69
Abb. 6.3: Temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit der Modell-Compounds.	70
Abb. 6.4: Heizdraht-Methode (Messprinzip).	71
Abb. 6.5: Messprinzip der Differentialkalorimetrie.....	74
Abb. 6.6: Temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität der Modell-Compounds.....	75
Abb. 6.7: PvT-Anlage (links) mit schematischer Darstellung des Messprinzips (rechts).....	76
Abb. 6.8: Druck- und temperaturabhängiges spezifisches Volumen (PP – PP-GR60/5).....	77
Abb. 6.9: Grundbegriffe der Rheologie für Scherbelastung der Schmelze.....	78
Abb. 6.10: Einfluss starrer Körper auf das Geschwindigkeitsprofil zwischen zwei ebenen Platten.	79
Abb. 6.11: Scherratenabhängige Viskosität (PP-GR60/5, Messung - CARREAU-WLF-Modell).....	80
Abb. 6.12: Scherratenabhängige Schubspannung (250°C).	81
Abb. 6.13: Verschiebungsfaktoren in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt der Modell-Compounds.	81
Abb. 6.14: Relative Viskosität in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt der Modell-Compounds.....	82
Abb. 6.15: Einfluss des Füllstoffgehalts auf die Viskosität (220°C, Messung – DKI-Modell).....	84
Abb. 6.16: Einfluss des Füllstoffgehalts auf die Viskosität (250°C, Messung – DKI-Modell).....	85
Abb. 6.17: Einfluss des Graphittyps auf die Viskosität (250°C, Messung – DKI-Modell).	85
Abb. 6.18: Einfluss des Rußgehalts auf die Viskosität (250°C, Messung – DKI-Modell).....	85
Abb. 6.19: Wärmeleitfähigkeit (25°C, Messung – DKI-Modell).	87

Abb. 6.20: Temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit (Messung – DKI-Modell).....	88
Abb. 6.21: Temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität (Messung - Modell).....	89
Abb. 6.22: Spezifisches Volumen (0,1 MPa, Messung - Modell).	90
Abb. 6.23: Spezifisches Volumen (160 MPa, Messung - Modell).	90
Abb. 7.1: Spritzgießwerkzeug mit Wärmestromeinsatz.....	93
Abb. 7.2: Wärmestromeinsatz mit Sensorik.	93
Abb. 7.3: Einsatz zur Messung der Schmelztemperatur.....	94
Abb. 7.4: Spritzgegossene Platten (links: Füllstudie PP-GR60/5, rechts: PP-GR82/5).....	95
Abb. 7.5: IR-Temperaturmessung (PP schwarz).....	95
Abb. 7.6: Gemessene Temperaturverläufe im Formteil und Werkzeug (PP).	96
Abb. 7.7: Gemessene Temperaturverläufe im Formteil und Werkzeug (PP-GR60/5).....	96
Abb. 7.8: Temperaturverläufe und Wärmeübergangskoeffizient (PP-GR60/5).....	97
Abb. 7.9: Gemessene Druckverläufe (Modell-Compounds).....	98
Abb. 7.10: Wärmeübergangskoeffizienten (Modell-Compounds).....	99
Abb. 7.11: Korrelation Wärmeübergangskoeff. - Wärmeleitfähigkeit (Modell-Compounds).....	99
Abb. 7.12: Webapplikation.	100
Abb. 7.13: Spritzgießwerkzeug "Fließspirale".....	101
Abb. 7.14: Spritzgegossene Fließspiralen (Füllstudien der Modell-Compounds).....	102
Abb. 7.15: Spritzgegossene Fließspiralen (Füllstudie PP-GR60/5).....	102
Abb. 7.16: Spritzgießwerkzeug "Platte".	103
Abb. 7.17: Spritzgegossene Platten (Füllstudien).	104
Abb. 7.18: Spritzgießwerkzeug "Bipolarplatte".....	105
Abb. 7.19: Spritzgegossene Bipolarplatten (Füllstudien).	106
Abb. 7.20: Spritzgegossene Bipolarplatten (Füllstudien).	107
Abb. 7.21: Spritzgegossene Bipolarplatten (Füllstudien).	107
Abb. 7.22: Spritzgegossene Bipolarplatten (Füllstudien).	108
Abb. 7.23: 3D-Modelle des Spritzgießwerkzeugs "Fließspirale".	109
Abb. 7.24: Einfluss des Wärmeübergangskoeffizienten auf die simulierte Fließweglänge.....	110

Abb. 7.25: Fließweglängen (Experiment – Simulation, Cadmould 3D-F).	111
Abb. 7.26: Fließweglängen (PP-GR60/5, Experiment – Simulation, Moldex3D).	112
Abb. 7.27: 3D-Modelle des Spritzgießwerkzeugs "Platte".	112
Abb. 7.28: Werkzeuginnendrucke (PP-GR60/5, Experiment – Simulation, Cadmould3D-F).	113
Abb. 7.29: Werkzeuginnendrucke (PP-GR60/5, Experiment – Simulation, Moldex3D).	113
Abb. 7.30: Füllstudie der Platte (Experiment - Simulation).	114
Abb. 7.31: 3D-Modelle des Spritzgießwerkzeugs "Bipolarplatte".	115
Abb. 7.32: Füllstudie der Bipolarplatte (Experiment - Simulation, Cadmould 3D-F).	115
Abb. 7.33: Variation des Heißkanals.	116
Abb. 7.34: Simulierter Druckverlust (G1@80_M_R1@6, Cadmould 3D-F).	116
Abb. 7.35: Simulierter Fülldruckbedarf (G1@80_M_R1@6, Cadmould 3D-F).	117

B.2 Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1: Vor- und Nachteile verschiedener Bipolarplatten-Materialien [NIM06].....	11
Tab. 4.1: Übersicht der verwendeten Graphitsorten.	16
Tab. 4.2: Durchsätze am Ringextruder (stabiler Produktionsprozess).....	26
Tab. 4.3: Bewertungsmatrix Materialentwicklung Stufe 1.	36
Tab. 4.4: Übersicht der verwendeten Graphitpartikelgrößen.	37
Tab. 4.5: Durchsätze am Doppelschneckenextruder (stabiler Produktionsprozess).	38
Tab. 4.6: Bewertungsmatrix Materialentwicklung Stufe 2.	44
Tab. 4.7: Übersicht der verwendeten Rußsorten.	45
Tab. 4.8: Bewertungsmatrix Materialentwicklung Stufe 3.	52
Tab. 6.1: Graphit- und Rußgehalte der Modell-Compounds.	69
Tab. 6.2: Spezifische Oberflächen der verwendeten Graphit- und Rußtypen.....	83
Tab. 7.1: Wärmeübergangskoeffizienten (Füll- und Nachdruckphase).	111

B.3 Literaturverzeichnis

- [BAC01] J. Bacher, O. Öttinger
Mit Acrylharzen imprägnierte Körper aus expandiertem Graphit.
 Europäische Patentanmeldung Nr.: EP 1 221 432 A2 der Firma SGL Carbon AG
 (Anmeldetag: 29.11.2001)
- [BLU96] R. Bluhm
Verbesserte Temperaturkontrolle beim Kunststoffspritzgießen.
 Dissertation, RWTH Aachen (1996)
- [BLU06] R. Blunk, F. Zhong
Automotive Composite Fuel Cell Bipolar Plates: Hydrogen Permeation Concerns.
 Journal of Power Sources 159 (2006), 533-542
- [BMB00] N.N.
Vorausberechnung der präzisen Werkzeugkontur beim Spritzgießen.
 Abschlussbericht zum BMBF-Vorhaben 03N5018 H7 (2000)
- [BOS05] M. Bosse
Darstellung der kunststofftechnischen Verarbeitung und funktionellen Leistungsfähigkeit weichmagnetisch hoch gefüllter Thermoplaste.
 Dissertation, Technische Universität Clausthal (2005)

- [BRU38] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller
Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.
Journal of the American Chemical Society 60 (2) (1938), 309-319
- [BRU06] R. Brunotte
Die thermodynamischen und verfahrenstechnischen Abläufe der in-situ-Oberflächenmodifizierung beim Spritzgießen.
Dissertation, Technische Universität Chemnitz (2006)
- [CAR68] P.J. Carreau
Rheological Equations from Molecular Network Theories.
Ph.D. Thesis, University of Wisconsin (1968)
- [CAR96] G. de Carvalho, E. Frollini, W. N. dos Santos
Thermal Conductivity of Polymers by Hot-Wire Method.
Journal of Applied Polymer Science 62 (1996), 2281-2285
- [DER09] T. Derieth
Plastic Components in Close Proximity to the “Heart” of a PEM-Fuell-Cell – Compound Based High- and Low Temperature Bipolar Plates.
4th Future and Innovation Trend Day, Zentrum Zukunft, Emstek (2009)
- [DRU04] D. Drummer
Verarbeitung und Eigenschaften kunststoffgebundener Dauermagnete.
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (2004)
- [EHR02] G.W. Ehrenstein, D. Drummer
Hochgefüllte Kunststoffe mit definierten magnetischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften.
Springer VDI Verlag, Düsseldorf (2002), ISBN 3-935065-08-6
- [EIS04] N. N
®SIGRACET – BPP, Bipolar Plate - PPG 86 (Polypropylene).
Technisches Datenblatt DS FC 002 - BPP PPG 86 - Rev01
Eisenhuth GmbH & Co. KG (2004)
- [HAL76] J.C. Halpin, J.L. Kardos
The Halpin-Tsai Equations: A Review.
Polymer Engineering and Science (16) (1976), 344-352
- [HEI06] A. Heinzl, F. Mahlendorf, J. Roes
Brennstoffzellen – Entwicklung, Technologie, Anwendung.
C.F. Müller Verlag, Heidelberg (2006), ISBN 3-7880-7741-7
- [HER05] A. Hermann, T. Chaudhuri, P. Spagnol
Bipolar Plates for PEM Fuel Cells: A Review.
International Journal of Hydrogen Energy 30 (12) (2005), 1297-1302
- [HUA04] C. Huang, J. Lai, Y. Chen
Corrosion-Resistant Component for PEM Fuel Cells.
Journal of Power Sources 131 (2004), 162-168

- [IGF09] N.N.
Wärmeableitende Graphit-Polymer-Folien.
Abschlussbericht zum IGF-Vorhaben 14724 N (2009)
- [KAI03] W. Kaiser
Entwicklung und Charakterisierung metallischer Bipolarplatten für PEM-Brennstoffzellen.
Dissertation, Universität Bayreuth (2003)
- [KIM04] E. Kim, C. Chen
Calculation of Bulk Modulus for Highly Anisotropic Materials.
Physics Letters A 326 (2004), 442-448
- [KNA71] W. Knappe
Wärmeleitung in Polymeren.
Advances in Polymer Science 7 (1971), 477-535
- [KRE10] C. Kreuz
PEM-Brennstoffzellen mit spritzgegossenen Bipolarplatten aus hochgefülltem Graphit-Compound.
Dissertation, Universität Duisburg-Essen (2010)
- [MAR08] A.V. Markov
Rheologisches Verhalten hochgefüllter Kunststoffe: Einfluss der Füllstoffe.
Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 39 (3) (2008), 227-233
- [MEH03] V. Mehta, J. S. Cooper
Review and Analysis of PEM Fuel Cell Design and Manufacturing.
Journal of Power Sources 114 (2003), 32-53
- [MEN02] G. Menges, E. Haberstroh, W. Michaeli, E. Schmachtenberg
Werkstoffkunde Kunststoffe.
Carl Hanser Verlag, München (2002), ISBN 978-3446212572
- [MEP03] G.O. Mepsted, J.M. Moore
Performance and Durability of Bipolar Plate Materials.
Handbook of Fuel Cells – Volume 3, Chapter 24 (2003)
- [MON01] M. Moneke
Die Kristallisation von verstärkten Thermoplasten während der schnellen Abkühlung und unter Druck.
Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2001)
- [MÜL06] A. Müller, P. Kauranen, A. von Ganski, B. Hell
Injection Moulding of Graphite Composite Bipolar Plates.
Journal of Power Sources 154 (2006), 467-471
- [NGU03] T. Nguyen, W. He
Integrated Flow Field Design.
Handbook of Fuel Cells – Volume 3, Chapter 28 (2003)

- [NIM06] O. Niemzig
Entwicklung eines portablen PEM-Brennstoffzellensystems mit Bipolarplatten aus einem elektronisch leitfähigen thermoplastischen Compound-Material.
Dissertation, Universität Duisburg-Essen (2006)
- [OH05] I.-H. Oh, E.A. Cho, U.-S. Jeon, S.-A. Hong, S.-G. Kang
Performance of a 1 kW-Class PEMFC Stack using TiN-Coated 316 Stainless Steel Bipolar Plates.
Journal of Power Sources 142 (2005), 177-183
- [OSZ06] M. Oszipok
Start- und Abschaltvorgänge in PEM-Brennstoffzellen unter 0°C.
Dissertation, Universität Freiburg (2006)
- [PAH83] M.H. Pahl
Praktische Rheologie der Kunststoffschmelzen und Lösungen.
VDI Verlag, Düsseldorf (1983), ISBN 978-3184040970
- [PEI03] S. Peil, M. Koepsell
Herstellung von Reinstwasser mit Hilfe eines kombinierten Elektrolyse-/Brennstoffzellenverfahrens.
Abschlussbericht zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 34Z, IUTA Duisburg (2003)
- [RAU99] O. Rau
Das Korrosionsverhalten metallischer passivierbarer Werkstoffe in der Polymer-elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle.
Dissertation, Universität Duisburg (1999)
- [ROD03] P. Rodatz, F. Büchi
Performance and Operational Characteristics of a Hybrid Vehicle Powered by Fuel Cells and Supercapacitors.
Society of Automotive Engineers, Inc. 2003-01-0418 (2003)
- [RUG03] M.D. Ruge
Entwicklung eines flüssigkeitsgekühlten Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellenstapels mit einer Leistung von 6,5 kW.
Dissertation, ETH Zürich (2003)
- [SCHM10] K. Schmidt, D. Finke, A. Kauffmann, T. Hickmann
Leicht und kontaktfähig.
Kunststoffe 6 (2010), 63-65
- [SHO03] D. Shores, G. Deluga
Basic Materials Corrosion Issues.
Handbook of Fuel Cells – Volume 3, Chapter 23 (2003)
- [SLA62] G.A. Slack
Anisotropic Thermal Conductivity of Pyrolytic Graphite.
Physical Review 127 (3) (1962), 694-701

- [SUT62] A.L. Sutton, V.C. Howard
The Role of Porosity in the Accommodation of Thermal Expansion in Graphite.
Journal of Nuclear Materials 7 (1) (1962), 58-71
- [TEI01] U. Teipel, U. Förter-Barth
Rheology of Nano-Scale Aluminium Suspensions.
Propellants, Explosives, Pyrotechnics 26 (2001), 268-272
- [WAN98] F. Wang, S. Saeki, T. Yamaguchi
Investigation of Melting Phenomenon and Thermodynamic Behavior in Crystalline Polymers.
Polymer 39 (1998), 2235-2239
- [WAN10] C. Wang
Low-Cost PEM Fuel Cell Metal Bipolar Plates.
DOE Hydrogen Program – FY 2010 Annual Progress Report (2010), 930-933
- [WEI11] Z. Wei, Z. Ni, K. Bi, M. Chen, Y. Chen
In-plane Lattice Thermal Conductivities of Multilayer Graphene Films.
Carbon (2011), (Artikel im Druck)
- [WIL55] M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry
The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids.
Journal of the American Chemical Society 77 (1955), 3701-3707
- [YOO05] Y. Yoon, W. Lee, G. Park, T. Yang, C. Kim
Effects of Channel and Rib Widths of Flow Filed Plates on the Performance of a PEMFC.
International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005), 1363-1366
- [YU90] C.J. Yu, J.E. Sunderland, C. Poli
Thermal Contact Resistance in Injection Molding.
Polymer Engineering and Science 30 (24) (1990), 1599-1606