

2.1 Herstellung leitfähiger Kunststoffe mit Additiven

Als erstes hat man sich klar zu machen, dass die elektrische Leitfähigkeiten von Polymeren, die als Matrix (Hauptbestandteil des Kunststoffs) genutzt werden sollen, sich von den Leitfähigkeiten der üblichen Leitfähigkeitsadditive um etliche Zehnerpotenzen unterscheiden. Es liegen wirklich „Welten“ dazwischen, wie Tab. 2.1. zeigt.

Die kurze Tabelle zeigt Unterschiede zwischen ca. 16 und 22 Zehnerpotenzen; wenn man noch weitere Materialien dazu nimmt, kommt man vielleicht auf etwa 13 bis 24. Und daraus ist folgender Schluss zu ziehen: Die übliche Regel, „wenig hilft wenig, viel hilft viel“ gilt nicht. Sie gilt, wenn die Unterschiede wesentlich kleiner sind (etwa bei Wärmeleitungsadditiven mit etwa 3 Zehnerpotenzen Unterschied zur Matrix), aber nicht hier.

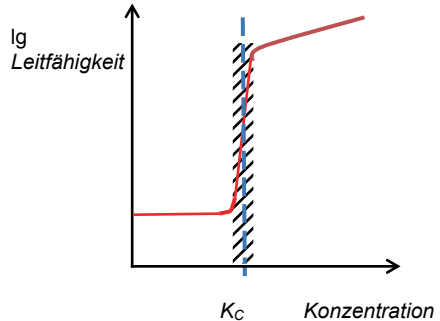
Zugabe von Additivpartikeln (deutlich über Molekülgröße) in geringer Konzentration bringt praktisch nichts. Beinahe perfekt isolierte leitende Teilchen tragen zur Leitfähigkeit nicht bei, der Werkstoff hat praktisch die Leitfähigkeit der Polymermatrix. Dies ändert sich dramatisch, wenn die Additivteilchen so zahlreich sind, dass sie sich mit hoher Wahrscheinlichkeit untereinander berühren und so durch die Probe hindurchgehende Strompfade ausbilden. Die Leitfähigkeit steigt in einem schmalen Konzentrationsbereich um die so genannte „kritische Konzentration“ K_C um etliche Zehnerpotenzen (siehe Abb. 2.1), der spezifische Widerstand sinkt entsprechend.

Erhöht man die Additivkonzentration weiter, so bilden sich immer mehr durchgehende Strompfade, die parallel geschaltet sind. Die Leitfähigkeit steigt weiter, der spezifische Widerstand sinkt weiter, doch beides längst nicht so sprunghaft wie nahe an K_c . Die gesamten Kurven werden auch als **Perkolationskurven**

Tab. 2.1 Elektrische Leitfähigkeit (= 1/spezifischer Widerstand) in $1/\Omega\text{m}$

PP, PC	$< 10^{-15}$	Leitruß	ca. 10^{+3}
PS, PSU	$< 10^{-14}$	Edelstahlfaser	10^6
ABS	$< 10^{-13}$	Aluminium	$4 \cdot 10^7$

Abb. 2.1 Logarithmische Darstellung des Verlaufs der Leitfähigkeit σ als Funktion der Additiv-Konzentration (schematisch). Der spezifische Widerstand ist der Kehrwert der Leitfähigkeit



bezeichnet (von lat. percolare=durchsickern; ab K_c „sickert“ Ladung durch die vorher undurchlässige feste Probe).

Welche Eigenschaften beeinflussen den Kurvenverlauf? Bei kleinen Konzentrationen links von der schraffierten Zone in Abb. 2.1 wird praktisch die Leitfähigkeit des Kunststoffs ohne Leitfähigkeitsadditiv angezeigt. Unterschiede in der Polymerchemie, dem Gehalt an Verunreinigungen, den sonstigen Additiven führen natürlich zu unterschiedlichen Leitfähigkeitswerten bei verschiedenen Kunststoffen – gering sind sie aber immer.

Die kritische Konzentration sollte in der Regel möglichst klein sein, denn Leitfähigkeitsadditive sind teuer und beeinflussen sonstige Eigenschaften des Kunststoffs oft negativ, von der Mechanik (z. B. Versprödung) bis zur Verarbeitung (z. B. Verstopfen enger Angüsse beim Spritzgießen). Schon lange (z. B. Biggs 1977) hat man herausgefunden, dass lange, dünne Fasern (Aspektverhältnis Länge zu Durchmesser L/D groß) aus gut leitendem Material und in Zufallsorientierung angeordnet, die höchste Kontaktwahrscheinlichkeit untereinander haben, also bei minimaler Konzentration schon Strompfade ausbilden können.

Am höchsten läge der kritische Konzentrationswert für kugelige Additivpartikel. Was aber nicht bedeutet, dass diese völlig indiskutabel sind. Leitkleber, also Duroplaste mit Silberpartikeln, müssen in der Elektronik sehr präzise in kleinsten Portionen aufgetragen werden; um durch feine Düsen der Dispenser fließen zu können, braucht es gute Fließfähigkeit, und die wird durch kugelige Partikel verbessert.

Auf die kritische Konzentration wirken noch mehr Einflüsse. Es kommt auf die Additivkonzentration in den Polymerbereichen an, die die leitenden Partikel enthalten. Nicht eingebaut werden Partikel in Volumenbereiche, wo schon andere Partikel sind. Das können Pigmente sein, Verstärkungsfasern oder -körner; auch vernetzte „Gummikugeln“ (impact modifier) in schlagzähem Polystyrol, ABS u. a. Und schließlich passen Partikel auch nicht in die dicht gepackten Kristallbereiche von teilkristallinen Polymeren. Für durchgehende Strompfade ist aber nur die Konzentration in den mit Leitfähigkeitspartikeln gefüllten Polymerbereichen verantwortlich. So können z. B. Polymerwerkstoffe, die sich nur in der Kristallinität unterscheiden, verschiedene K_c -Werte aufweisen – die niedrigsten in Proben höchster Kristallinität.

Eine weitere Einflussgröße ist nicht allgemein zu beschreiben. Oben wurde schon angedeutet, dass bei Fasern und anderen anisotropen Teilchen die Zufallsorientierung optimal sei. Die ist bei wichtigen Verarbeitungstechniken wie dem Spritzguss von Thermoplasten aber kaum zu realisieren; Scherung richtet die Teilchen aus, die Kontaktwahrscheinlichkeit, vor allem quer zur Strömung, wird kleiner. Das Spritzgussteil erhält eine reduzierte und anisotrope Leitfähigkeit, wesentlich abhängig von der Teilegeometrie (z. B. geringe Wandstärke mit hoher Scherung) und den Verarbeitungsparametern (Einspritzgeschwindigkeit, Masstemperatur etc.).

Beim Spritzgießen kann auch das Problem inhomogener Additivkonzentration innerhalb des Teils auftreten. In Bindenähten kann die Konzentration geringer sein, in einer dünnen Oberflächenschicht ist sie verschwindend gering. Misst man bei einem fertigen Teil mit sanft aufgelegten Tastspitzen und niedriger Spannung, so findet man den Widerstand unendlich. Abfräsen von ca. 3/10 mm an der Oberfläche oder Einbohren der Spitzen liefern hingegen wenige Ohm, weil man jetzt den Additiv-haltigen Innenbereich kontaktieren kann.

Schließlich muss darauf hingewiesen werden, dass auf dem langen Weg zwischen Schnecke und zu füllender Kavität, der ja schnell unter sehr hohem Druck zurückzulegen ist, manche Arten von Additiv-Partikeln beschädigt werden (wohlbekannt von Glasfasern, die zerbrechen). Bei den Leitfähigkeitsadditiven kann die Form weniger vorteilhaft werden, die Kontaktwahrscheinlichkeit sinkt stark.

Die Leitfähigkeit bei Konzentrationen deutlich über der kritischen wird zusätzlich beeinflusst durch die Leitfähigkeit des Additivmaterials sowie den Widerstand zwischen den Partikeln beim Kontakt, und dies auch nach längerer Alterung. Für manche Metalle bedeutet manche Polymermatrix eine chemisch aggressive Umgebung.

2.2 Verschiedene Additive

Die folgende Vorstellung verschiedener Additive ist unvollständig, weil auf typische Beispiele beschränkt. Sie berücksichtigt nicht wirtschaftliche Aspekte, weil die neuartigen als Forschungs- und Versuchsprodukte zunächst sehr teuer sind, ihre Preise aber auch stark sinken können.

Teilweise schon lange eingesetzt sind Additive aus elektrisch leitfähigem **Kohlenstoff**. Früher wurde vom weit verbreiteten Mineral Graphit in Abb. 2.2 ausgegangen; ein C-Atom hat nur drei in Bindungen zu Nachbaratomen fixierte äußere Elektronen (sp²-Hybridisierung), das 4. äußere Elektron ist beweglich und taugt als Leitungselektron. Heute spricht man auch von einer einzelnen Schicht des Graphitkristalls, die **Graphen** genannt wird.

Das Mineral **Graphit** taugt als Leitfähigkeitsadditiv, ist aber wegen der Partikelgestalt (dicke Plättchen bis Kügelchen) nicht sehr effektiv, obwohl die anderen Graphiteigenschaften (z. B. Schmierfähigkeit) manchmal sehr erwünscht sind. Spezielle Herstellung führt zu besser wirksamen Cond-Graphite-Produkten, bei denen die Partikel leitfähig verbunden sind. So kann der spezifische Widerstand

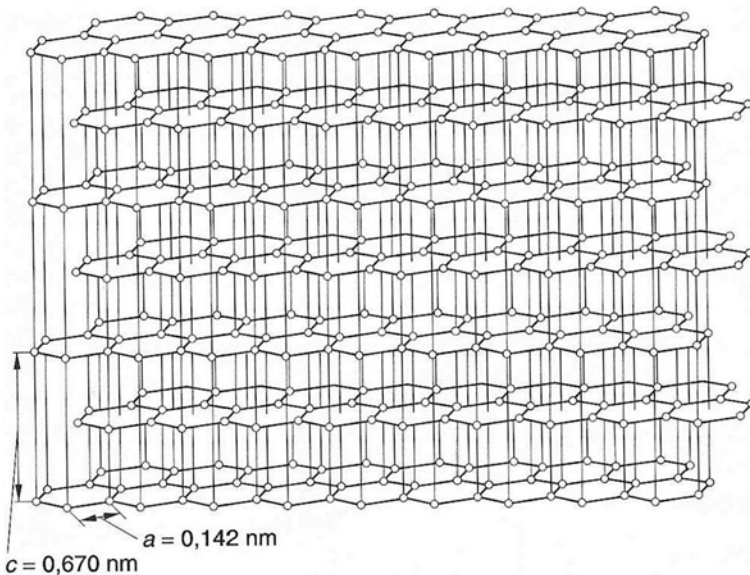


Abb. 2.2 Kristallstruktur von Graphit Die Größen a und c charakterisieren das Gitter: a ist der Atomabstand in einer Ebene, c der Abstand gleich angeordneter Gitterebenen

eines gefüllten Kunststoffes zwischen 15 und 30 % Füllgrad um etwa fünf Größenordnungen gesenkt werden (Graphit Kropfmühl).

Leitruß wird für den Bereich mäßiger Leitfähigkeit seit langem in großem Umfang eingesetzt. Was aber ist eigentlich Ruß? Im Deutschen wird die Bezeichnung für vielerlei Substanzen verwendet, vom schwarzen Schmutz im Kamin (engl. soot) bis zum technischen, ja hoch-technischen Produkt (engl. carbon black, was auch die deutschen Hersteller als Bezeichnung schätzen).

Ruß entsteht bekanntlich bei unvollständiger Verbrennung von Kohlenstoffverbindungen, z. B. in einem Ofen; wenn unter Ofen ein chemischer Reaktor zu verstehen ist, so entstehen Furnace-Ruße. In dieser Weise werden die allermeisten Ruße hergestellt, auch Standard-Leitfähigkeitsruße. Andere, sehr viel seltenere Verfahren produzieren Hochleitfähigkeitsruße.

Warum leitet Ruß? Ruß ist aus Primärpartikeln aufgebaut, in denen die C-Atome angeordnet sind wie in kleinen Graphit-Kristalliten. Und Graphit leitet ja (s. o.). Die Primärpartikel werden über stark gestörte Bereiche zu Aggregaten verknüpft. Das sind größere verzweigte, poröse Partikel.

Besonders wirksam sind Leitruße, die feinteilig, porös und hoch strukturiert sind. Gemessen wird das über die spezifische Oberfläche und die Ölabsorption. Damit kann nicht nur die Umgebung der Partikel mit Polymer gefüllt werden, sondern auch die Poren der Aggregate. Die Kontaktwahrscheinlichkeit zu einem Zweig des nächsten Aggregats ist hoch, die kritische Konzentration liegt auch ohne Faserstruktur niedrig. Bei einem mäßigen Leitruß in PP vielleicht bei 17 Gew.%, bei einem sehr guten bei 4 Gew.%. Und bei letzterem landet man mit 5 % schon bei einem spezifischen Widerstand von $1 \Omega\text{m}$ (Wehner 13).

Randbemerkung Wenn rußgefüllte Kunststoffteile leiten wie Graphit, dann schreiben sie auch wie Graphit – was ja so etwas wie „schreibfähig“ bedeutet und das schreibende Material im „Blei“-Stift ist (im England des 16. Jahrhunderts wurde die Ausbeute eines wichtigen Graphitvorkommens mit einem Bleimineral verwechselt). Schwach leitende Kunststoffteile, über die weißes Papier bewegt wird, sind mit Ruß nicht zu realisieren, sonst erscheinen Striche. Hier müssen Kohlefasern oder Edelstahlfasern eingesetzt werden.

Kohle- oder Carbonfasern (C-Fasern) sind natürlich vor allem bekannt für ihre mechanisch verstärkende Wirkung; gegenüber Glasfaser-verstärkten Kunststoffen besitzen Kohlefaser-verstärkte bei gleicher Konzentration beispielsweise einen doppelten oder mehr als doppelt so hohen Zug-E-Modul. Sie leiten aber auch elektrisch, denn bei der Herstellung aus PAN- oder Pechfasern entstehen Graphit-ähnliche Strukturen; ein Schritt heißt „Graphitieren“. Die Dichte beträgt um $1,8 \text{ g/cm}^3$.

Kohlefasern kommen allerdings in verschiedenen Längen zum Einsatz. Im Leichtbau, etwa in der Flugzeug- und Automobilindustrie, werden einige bis viele Quadratmeter große Gewebe oder Gelege aus den Fasern mit Harz getränkt und zum Duroplast-Bauteil ausgehärtet. Natürlich gibt es auch jetzt Leitfähigkeit, doch das Hauptaugenmerk liegt hier auf den mechanischen Qualitäten. Der zweite Einsatz nutzt Fasern von 50 bis 500 μm (nach Verarbeitung) Länge bei ca. 10 μm Durchmesser. Eine sinnvolle Quelle für solche kurze Fasern ist übrigens der „Abfall“ beim Leichtbau: Gewebe werden meist etwas zu groß in die Form eingelegt, die überstehenden Fasern werden abgeschnitten.

Kurze Kohlefasern werden oft mit anderen Additiven kombiniert (Glasfasern, mineralische Füllstoffe, Gleit- und Flammenschutzadditive, Leiruß). Kohlefasern allein sind natürlich schwarz, die Kunststoffteile also nicht hell einfärbbar. Bei Spritzgießverarbeitung und kritischer Teilegeometrie kann die Leitfähigkeit inhomogen und isotrop sein; die steifen Fasern folgen eben den Strömungsverhältnissen. Bei C-Fasern als einzigem Additiv gibt es keinen schwarzen Abrieb wie bei Ruß (Reinraum, Papier-handling etc.); bei entsprechenden Anwendungen ist Ruß als weiteres Additiv nicht zulässig.

Graphen ist der Name für die fast ebenen und fast zweidimensionalen Anordnungen von Kohlenstoffatomen in Sechsecken. Man könnte diese Ebenen aufwickeln und erhielte dann Röhrchen wie in Abb. 2.3: Weil sie so klein sind, heißen sie **Kohlenstoff-Nanoröhrchen** (kleinsten Durchmesser bis knapp 1 $\text{nm}=10^{-9}$ m), englisch **Carbon Nanotubes CNT**. Falls einwandig SWNT (single wall wie in Abb. 2.3), falls mehrwandig MWNT (multiwall), falls genau zweiwandig DWNT (double wall).

CNT sind, je nach Wicklung (Winkel zwischen Wickelachse und Sechsecken), halbleitend oder sehr gut – metallisch – leitend. Und sie besitzen eine Länge von wenigen bis vielen μm , bei sehr spezieller Herstellung sogar einigen mm (was allerdings noch kaum nutzbar ist). Und das bei Durchmessern zwischen einem und einigen nm. Daraus resultiert ein Aspekt-Verhältnis L/D von etwa 1000 bis

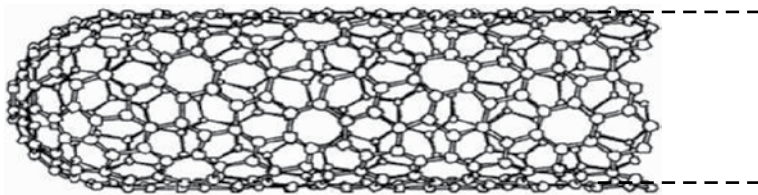


Abb. 2.3 Einwandiges Kohlenstoff-Nanoröhrchen. Der Durchmesser beträgt hier etwa 1,5 nm, zwei- und mehrwandige sind entsprechend dicker

zu etlichen Tausend. Verwendet man die metallisch leitenden CNT, so hat man ein potentiell sehr effektives Leitfähigkeitsadditiv.

Die Effektivität zeigt sich darin, dass Leitfähigkeit, also die Perkulationsstufe, schon bei der winzigen Konzentration von 0,04 Gew.% erreicht wurde. (Krause et al. 2010). Sie zeigt sich auch darin, dass man mit den tiefschwarzen CNT als Additiv durchaus transparente (Transparenz 90% und mehr) und mäßig leitende (einige k Ω /sq) Folien realisieren kann, die sich auch noch biegen, ja knittern lassen (Sahakalkan 2013).

Fasern kann man natürlich auch aus **Metallen** herstellen, die ja alle anderen (üblichen) Materialien an elektrischer Leitfähigkeit klar übertreffen. Aber die Fasern müssen lang (ca. 10 mm) und dünn (ca. 10 μ m) sein, müssen dies auch nach Extrusion und Spritzgießverarbeitung bleiben. Zudem müssen die Kontakte zwischen den Fasern niederohmig bleiben, auch nach jahrelanger Alterung. Sie dürfen also praktisch nicht korrodieren. Mit der Polymermatrix müssen sie sich chemisch vertragen (Haftung etc.), und beim thermischen Recycling dürfen die Metalle nicht als Katalysatoren wirken, die zu toxischen Endprodukten führen.

Zur Erfüllung dieser Anforderungen haben sich vor allem **Edelstahlfasern** bewährt (siehe z. B. Pfeiffer 96). Dank relativ hoher Legierung (z. B. 18% Chrom, 8% Nickel u. a.) werden die Wünsche der Chemie erfüllt, dank hoher Duktilität und Festigkeit überstehen sie die Verarbeitung unbeschädigt. Vernünftig angeordnet, also halbwegs gerade gestreckt, werden sie allerdings nur, wenn sie als Langfasergranulat verarbeitet werden. Das bedeutet, dass zunächst Bündel aus sehr vielen parallelen Fasern mit Polymer imprägniert (Pultrusion) und dann in Pellets zerschnitten werden. Die Fasern haben somit die gleiche Länge wie das Granulat Korn. Zum Matrixpolymer, das natürlich zum Imprägnierungspolymer passen muss, wird das Fasergranulat direkt an der Spritzgießmaschine zugegeben. So entstehen bei einigermaßen schonender Verarbeitung Teile mit sehr wirksamer Faseranordnung.

Zugabe von reinen Fasern zum Polymer, auch Compoundierung des Gesamtkunststoffs mit späterem weiteren Aufschmelzen in der Spritzgießmaschine würde Verknäuelung der Fasern fördern, die Wirksamkeit der Anordnung stark reduzieren und die elektrische Leitfähigkeit erheblich verkleinern.

Noch höhere Leitfähigkeitswerte als mit den gerade beschriebenen Fasern kann man mit einer Additiv-Kombination erzielen; wobei ein sogenanntes **Plastik-Metall-Hybrid** entsteht (Dopper 14). Dritter Partner neben Polymer und Metallfaser ist ein Metall mit niedriger Schmelztemperatur, also eine Art Weichlot. Dieses ist schon flüssig, bevor das Polymer, etwa Polyamid, aufschmilzt. Durch das geschmolzene Lot wird erstens die Viskosität der gesamten Schmelze reduziert, und man kann wesentlich mehr Metallfasern zusetzen, als ohne Lot kunststofftechnisch

noch verarbeitbar wären. Zweitens tendieren die Lottröpfchen dazu, dank passender Chemie der Fasern, nämlich Kupfer, beim Erstarren Lotverbindungen zwischen den Fasern auszubilden, also sehr gute und stabile Kontakte. Ein solcher Werkstoff leitet elektrisch wie ein schlecht leitendes Metall, etwa hoch legierter Stahl; es ist aber auch – für einen Kunststoff – gut Wärme leitend (5 W/m K).

2.3 Leitende Polymere

Natürlich ist die Zugabe von Additiven die klassische Methode der Kunststofftechnik, um dem Werkstoff vorher nicht vorhandene Eigenschaften zu verleihen. Eleganter wäre es aber doch, das Polymermolekül selbst mit der Eigenschaft „elektrische Leitfähigkeit“ auszustatten. Das ist 1977 gelungen (siehe Kap. 1, Einleitung). Doch knapp eineinhalb Jahrzehnte später war die erste naive Begeisterung über Material mit Leitung mittels Elektronenbewegung (wie Metalle) bei geringer Dichte und thermoplastischer Verarbeitbarkeit (wie reine Polymere) stark zurückgegangen: „Die Goldgräberstimmung... ist durch eine wesentlich kritischere Einstellung ... abgelöst worden“ (Sauerer 1991).

Wie funktionieren elektrisch **selbstleitende Polymere** (Intrinsically oder Inherently Conductive Polymers **ICP**)? Zuerst muss in der Kette Einfach- und Doppelbindung aufeinander folgen (konjugierte Doppelbindungen). Von dieser Art gibt es zahlreiche mehr oder weniger komplizierte Polymermoleküle. Abbildung 2.4 zeigt als Beispiel die „Ursubstanz“ Polyacetylen (CH_n), an der die Leitung entdeckt wurde. Dann müssen durch Zugabe starker Oxidations- bzw. Reduktionsmittel Konjugationsfehler eingebaut werden. In der Abbildung fehlt unten die oben

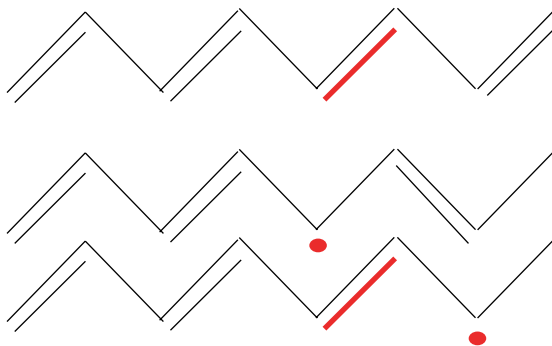


Abb. 2.4 Struktur eines Stücks Polyacetylenkette; oben ohne, Mitte mit Konjugationsdefekt, unten mit gewandertem Defekt

fett gezeichnete Doppelbindung. Da aber nur 1 Elektron dieser Bindung entfernt wurde, bleibt das zweite einzeln zurück. Weitere Konjugationsfehler sind denkbar.

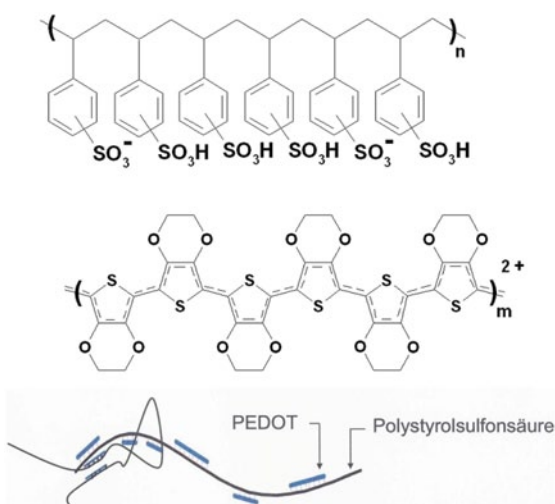
Gut vorstellbar ist, dass unter der Kraftwirkung eines elektrischen Felds 1 Elektron aus der nächsten Doppelbindung zu dem Einzelelektron springt, wodurch an dieser Stelle wieder eine Doppelbindung entsteht; der Defekt, dem ja ein Elektron fehlte – der also eine positive Ladung trägt – wandert dadurch längs der Kette. (Animationsfilm in www.nobelprize.org)

Elektrische Leitfähigkeit dieser Art verursacht mehrere Eigenschaften. Zum Ersten absorbieren solche Materialien sehr gut sichtbares Licht (vgl. Kohlenstoff). In nicht extrem dünner Schicht sind sie schwarz, einige auch dunkelblau oder dunkelgrün.

Zum Zweiten können sich die Einzelelektronen eines Moleküls (Radikal) mit denen des Nachbarmoleküls zu einer Bindung zusammentun. Das Material wird vernetzt, also unschmelzbar und unlöslich. Was den Einsatz stark behindert: Er ist auf Folien, Schichten, Pulver, Dispersionen beschränkt. Und drittens ist bei etlichen Polymeren die Leitfähigkeit nicht stabil; sie nimmt, vor allem an Luft, im Laufe von Monaten kräftig ab.

Dennoch gibt es ICP, die durchaus in marktfähigen Produkten eingesetzt werden. Als möglicherweise am meisten eingesetztes wird hier das etwas komplexe System **PEDOT-PSS** (auch PEDT-PSS) vorgestellt. Kürzere Ketten (Oligomere) aus Polyethylendioxothiophen (Mitte in Abb. 2.5) werden an lange Ketten von Polystyrolsulfonsäure (oben in Abb. 2.5) angelagert (unten in Abb. 2.5).

Abb. 2.5 Oben PSS, Mitte PEDOT, unten zusammen-
gelagert (nach D. Gaiser,
Fa. H.C. Starck, jetzt
Heraeus)



Die beiden Ketten bilden „feste“ Gel-Partikel von grob 50 nm Durchmesser in Wasser und anderen Lösungsmitteln, das System liegt also nicht als Lösung vor, sondern als Suspension. Aufgetragen wird die Suspension durch Spin-coating, slot-die coating, Tintenstrahl- und Siebdruck. Trocknen erfolgt anschließend durch Erwärmen. So entstehen sehr dünne und deshalb praktisch farblos transparente, Löcher-leitende Beschichtungen.

Seit mehreren Jahrzehnten gibt es auch leitfähige Polymersysteme, die als **IDP** bezeichnet werden (Inherently Dissipative Polymers). „Dissipativ“ ist eine Leitfähigkeitskategorie mit Leitfähigkeitswerten direkt über denen der isolierenden Werkstoffe; der Name bezeichnet also recht schwache elektrische Leitfähigkeit. Aber durchaus nützliche, denn solche Werte helfen, elektrostatische Aufladung zu vermeiden (siehe Abschn. 3.2). Es ist nicht Elektronenleitung längs der Kette wie bei ICP, sondern Ionenleitung neben der Kette, der dazu ein polarer Charakter verliehen wurde (Polyethylenoxid-Kettenstücke). Man muss etwa 10 bis 30 % des IDP-Polymers in ein Matrixpolymer einmischen; es entstehen gegenseitig sich durchdringende Phasen (co-continous phases, interpenetrating networks). Reizvoll ist, dass man die Werkstoffe auch hell einfärben kann. Die häufigen rußgefüllten Teile im Elektronik-Umfeld, wo Aufladung besonders gefürchtet wird, sind eben schwarz; Teile mit IDP können leuchtend Gelb oder Hellrot sein.

<http://www.springer.com/978-3-658-10538-9>

Elektrisch leitfähige Polymerwerkstoffe
Ein Überblick für Studierende und Praktiker
Leute, U.
2015, IX, 25 S. 7 Abb., Softcover
ISBN: 978-3-658-10538-9