

# Application Report

## Charakterisierung von Dispergierbarkeit

Application report: AR224d  
 Industry section: Polymere  
 Author: CR  
 Date: 2001



Drop Shape Analysis System DSA10



Force Tensiometer – K12

Methods:



Keywords: Carbon black, polymer melt, conductive plastic composite, dispersibility, polyaniline, Fowkes

## Prognosen zur Dispergierbarkeit im Praxistest – Besser als der Wetterbericht?

### Abstract

Aus den Messungen der Oberflächenenergie von Grafitpartikel und der Oberflächenspannung von Polymerschmelzen ist es möglich, Voraussagen über die Benetzbarkeit von Grafit in verschiedenen Polymerschmelzen zu treffen. Dafür wurde die Größe *freie Benetzungsenthalpie* berechnet und die Prognosen in Laborversuchen getestet. Diese aus dieser Arbeit hervorgegangenen Ergebnisse sind verallgemeinerbar für dispergierbare Systeme.

### Hintergrund

Leitfähige Kompositwerkstoffe können durch Dispersion leitender Partikel oder Pulver in einer Polymermatrix hergestellt werden. Grafit ist als leitender Zusatz am weitesten verbreitet. Die Leitfähigkeit des Kompositwerkstoffes hängt stark davon ab, wie homogen die Grafitteilchen dispergiert sind.

Unbehandelte Grafitteilchen besitzen eine extrem hydrophobe Oberfläche und lassen sich in vielen Polymerschmelzen nur schlecht dispergieren. Die Kosten, um die Oberfläche der Grafitpartikel zu modifizieren steigen exponentiell mit der Stärke der Modifizierung. Deshalb ist es sinnvoll, den richtigen Grad der erforderlichen Oberflächenmodifizierung zu kennen und damit das Verhältnis Kosten zu Nutzen optimal gestalten zu können. Das war auch der Ausgangspunkt für die folgenden Untersuchungen. Es sollte eine Methode gefunden werden, mit der der notwendige Grad der Oberflächenmodifizierung ohne aufwendige Testversuche vorausgesagt werden kann.

Polymer	Handelsname	Hersteller	Probenbezeichnung
Polystyren	468M	BASF	PS
Acryl-Butadien-Styrol-Copolymer	Terluran®	BASF	ABS
Polyethylen-terephthalat	Rynite®	Dupont	PET
Nylon 6,6	Zytel® 101	Dupont	Nylon 6,6
Melamin-Formaldehyd-Harz	Melresin®	Althintel	MF

Tab. 1: Polymere für die Produktion von Polymerschmelzen

Kontaktwinkel für Grafitpulver		
Grad der Oberflächenmodifizierung	Kontaktwinkel mit Wasser (Grad)	Kontaktwinkel mit Diiodmethan (Grad)
unbehandelt	112.5	79.1
wenig	102.5	74.2
mittel	97.0	68.3
stark	67.4	59.0

Tab. 2: untersuchte Grafitpulver

Die Grundlage der Untersuchungen sollte ein Zwei-Komponenten-Modell für die Oberflächenenergie sein, das den polaren und dispersen Anteil der Oberflächenspannung berücksichtigt. Die Kombination dieser Ergebnisse mit einfachen thermodynamischen Betrachtungen für Benetzungsprozesse sollte es ermöglichen, die gewünschten Voraussagen über die Dispergierbarkeit von Partikeln in einer Flüssigkeit zu machen. Diese Methode kann dann natürlich auf beliebige Systeme, wie z.B. Pigmente in Coatings oder Farbpigmente in Lacken, übertragen werden.

## Experimentelle Methoden

Für die Messungen der Oberflächenenergie bzw. der Oberflächenspannung standen uns vier Grafitproben mit unterschiedlich modifizierten Oberflächen und fünf verschiedene Polymerschmelzen zur Verfügung. Um die Grafitoberfläche hydrophiler zu gestalten, wurde sie in unterschiedlichem Ausmaß mit Polyanilin oder Polyanilin-Salzen (Proben von Eonox Corporation [1]) behandelt. Im Ergebnis erhielten wir Grafit mit un behandelter, wenig, mittel und mit stark modifizierter Oberfläche (siehe Tab. 2). In Tabelle 1 sind die verwendeten Polymere zusammengestellt.

## Die Messung

### Bestimmung der freien Oberflächenenergie von Grafit

Für alle Grafitproben wurde die freie Oberflächenenergie, der polare und disperse Anteil der Oberflächenenergie und die prozentuale Oberflächenpolarität unter Verwendung der Fowkes-Theorie [2] ermittelt. Für die Bestimmung dieser Größen wurden zwei Testflüssigkeiten, Wasser und Diiodmethan, verwendet.

In Abhängigkeit vom Kontaktwinkel kamen zwei verschiedene Messmethoden zum Einsatz:

$\theta > 90^\circ$ : Die Kontaktwinkel wurden mit der Sessile Drop Methode unter Verwendung des Tropfenkonturanalyse-systems DSA10 von KRÜSS [3] bestimmt. Der angegebene Wert setzt sich aus fünf Einzelmessungen zusammen, wobei fünf Tropfen auf eine glattgestrichenen Grafitfläche abgesetzt wurden (Tab. 2).

$\theta < 90^\circ$ : Die Kontaktwinkel wurden mit der Washburn-Methode [4] unter Verwendung des Prozessor-Tensiometers K12 von KRÜSS gemessen [5]. Dabei verfolgt man die Kinetik des Eindringens einer Flüssigkeit in die poröse Pulverschüttung (2g).

Oberflächenenergie für Grafitpulver				
Grad der Oberflächen-modifizierung	Oberflächen-energie (mJ/m <sup>2</sup> )	Polarer Anteil (mJ/m <sup>2</sup> )	Disperser Anteil (mJ/m <sup>2</sup> )	Oberflächen-polarität (%)
unbehandelt	17.97	0.01	17.96	0.06
wenig	21.15	0.59	20.56	2.78
mittel	24.85	1.02	23.83	4.11
stark	40.20	11.05	29.15	27.49

Tab. 3: Gesamte freie Oberflächenenergie sowie polare und disperse Anteile für unterschiedliche Grafitpulver

Aus den Kontaktwinkeln mit Wasser und Diiodmethan wurde anschließend die Oberflächenspannung sowie der polare und disperse Anteil berechnet [2] (Tab. 3).

### Die Bestimmung der Oberflächenspannung von Polymerschmelzen

Die Oberflächenspannung der Polymerschmelzen wurde mit der Methode des hängenden Tropfens [3] bestimmt (Tab. 4). Um den polaren und dispersen Anteil der Oberflächenspannung zu ermitteln, wurde ein Tropfen des Polymers auf ein PTFE-Plättchen gegeben und der Kontaktwinkel gemessen (Tab. 4). Es wird davon ausgegangen, dass PTFE eine Oberflächenenergie von 18 mJ/m<sup>2</sup> besitzt, die keine polaren Anteile enthält. Nach der Theorie von Fowkes konnte dann aus der Oberflächenspannung und dem Kontaktwinkel auf PTFE der polare und disperse Anteil für die Polymerschmelzen berechnet werden [6] (Tab. 5). Zur Durchführung der Messungen wurde das Tropfenkonturanalysegerät DSA10 mit der Hochtemperaturkammer TC20 von KRÜSS verwendet.

Oberflächenspannung und Kontaktwinkel auf PTFE für Polymerschmelzen			
Polymer	Temperatur (°C)	Oberflächen-spannung (mN/m)	Kontaktwinkel auf PTFE (Grad)
PS	250	30.25	64.2
ABS	250	37.59	79.7
PET	270	39.64	85.2
Nylon 6,6	270	45.90	90.8
MF	140	58.43	106.6

Tab. 4: Charakterisierung von Polymerschmelzen

### Die Voraussage – Berechnung der freien Benetzungsenergie

Alle notwendigen Messgrößen stehen uns nun zur Verfügung. Von den Grafitproben wurde die freie Oberflächenenergie, sowie der polare und disperse Anteil (Tab. 3) und von den verschiedenen Polymerschmelzen die Oberflächenspannung, sowie deren polarer und disperser Anteil (Tab. 4 und 5) bestimmt.

Nun zur Theorie für eine mögliche Voraussage. Dispergiert man ein Partikel in einer Flüssigkeit, wird die Oberfläche Festkörper/Luft zu einer Grenzfläche Fest-

körper/Flüssigkeit. Vom thermodynamischen Standpunkt aus lässt sich die freie Benetzungsenthalpie wie folgt definieren:

$$\Delta G_i = \gamma_{sl} - \gamma_s \quad (1)$$

wobei  $\gamma_s$  die freie Oberflächenenergie des Festkörpers und  $\gamma_{sl}$  die Grenzflächenspannung zwischen dem Festkörper und der Flüssigkeit ist.

Kombiniert man dieses einfache Modell für die Benetzung mit dem Modell von Good [7] für die Grenzflächenspannung zwischen einem Festkörper und einer Flüssigkeit ergibt sich die folgende Definition für die freie Benetzungsenthalpie:

$$\Delta G_i = \gamma_l - 2\left(\sqrt{\gamma_s^D \cdot \gamma_l^D} + \sqrt{\gamma_s^P \cdot \gamma_l^P}\right) \quad (2)$$

wobei  $\gamma_l$  die Oberflächenspannung der Flüssigkeit,  $\gamma_l^D$  der disperse Anteil und  $\gamma_l^P$  der polare Anteil der Oberflächenspannung,  $\gamma_s^D$  der disperse Anteil und  $\gamma_s^P$  der polare Anteil der Oberflächenenergie des Festkörpers ist. Diese Gleichung stellt unser grundlegendes Arbeitsmittel für die Voraussage der Dispergierbarkeit eines Pulvers in einer Flüssigkeit dar. Setzt man die gemessenen Daten in die obige Gleichung ein, ergibt sich aus den möglichen Kombinationen Grafit-Polymer ein weites Spektrum an Werten für die freie Benetzungsenthalpie (Abb. 1).

Anteile der Oberflächenspannung für Polymerschmelzen			
Polymer	Disperser Anteil (mN/m)	Polarer Anteil (mN/m)	Oberflächenpolarität (%)
PS	26.18	4.07	13.46
ABS	27.27	10.32	27.45
PET	25.63	14.01	35.35
Nylon 6,6	28.45	17.45	38.02
MF	24.20	34.23	58.59

Tab. 5: Charakterisierung von Polymerschmelzen

Die Werte reichen von 15.54 mJ/m<sup>2</sup> für die Kombination unbehandeltes Grafit – Melamin-Formaldehyd-Harz (Dispergierbarkeit unwahrscheinlich) bis hin zu -40.16 mJ/m<sup>2</sup> für stark modifiziertes Grafit – Acryl-Butadien-Styrol-Copolymer (gute Dispergierbarkeit). Wie kommt man nun zu der Voraussage, ob ein Pulver gut oder schlecht dispergiert werden kann? Je kleiner  $\Delta G_i$  (Gl. 2) ist, umso besser wird sich das Pulver in der Flüssigkeit dispergieren lassen. Daraus folgt, für eine gute Dispergierbarkeit sollten der Feststoff und die Flüssigkeit gleichartige Polaritäten aufweisen ("Surface Polarity" in Tab. 2 und 3), so dass der zweite, negative Term in Gleichung 2 möglichst große Werte annimmt. Bei dem bereits angeführten Beispiel für eine gute Dispergierbarkeit besitzt das stark modifizierte Grafitpulver eine Oberflächenpolarität von 27.49% und das Polymer ABS eine dem Grafit sehr ähnliche Oberflächenpolarität von 27.45%. In Abb. 1 sind für alle Kombinationen Grafit-Polymer die berechneten Benetzungsenthalpien als Blockdiagramm dargestellt.

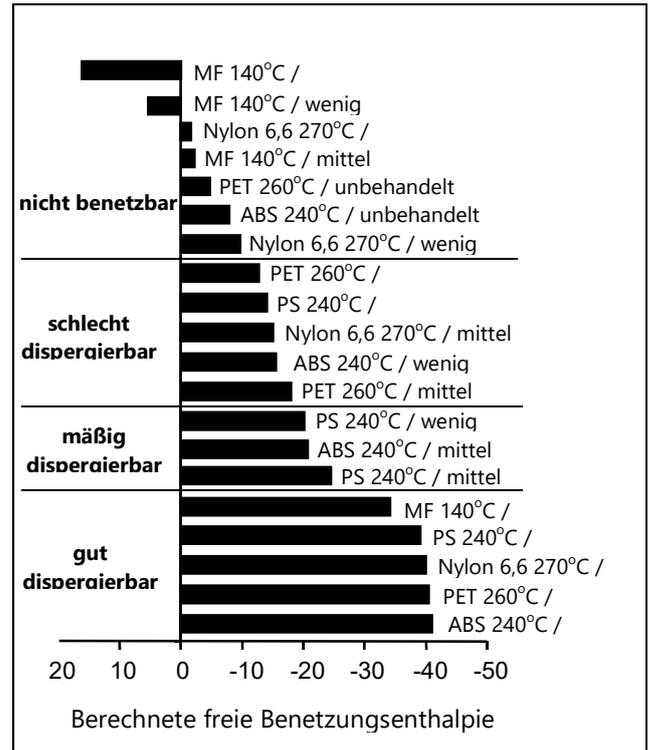


Abb. 1: Benetzungsenthalpie für verschiedene Kombinationen Grafitpulver/Polymerschmelze

### Der Praxistest

Die Voraussagen, die aufgrund der Berechnung der freien Benetzungsenthalpie getroffen wurden, sollten nun anhand einfacher Dispergierbarkeitstest überprüft werden. Für die Benetzungstests wurden 5 g Polymer bei den in Tab. 4 angegebenen Temperaturen geschmolzen und 0,5 g Grafit auf das geschmolzene Polymer gegeben. Um das Grafitpulver zu dispergieren, wurde ein Laborrührer 1cm in das Polymer eingetaucht und bei einer Rührgeschwindigkeit von 1200 U/min 1 min gerührt. Die Beurteilung der Dispergierbarkeit erfolgte visuell entsprechend der in Abb. 2 festgelegten Klassen. Die Ergebnisse der Tests sind in Abb. 1 auf der linken Seite dargestellt. Im Vergleich zu den vorhergesagten Dispergierbarkeiten lässt sich leicht feststellen, dass die Voraussagen gut mit den Ergebnissen unserer Tests übereinstimmen. Für sieben Kombinationen Grafit/Polymer wurde eine Benetzungsenthalpie größer - 10 mJ/m<sup>2</sup> berechnet und jede dieser Kombinationen führte auch zur Nichtbenetzbarkeit des Grafits.

In der nächsten Gruppe *schlecht benetzbar* sind alle Kombinationen mit Benetzungsenthalpien zwischen - 10 mJ/m<sup>2</sup> und -19 mJ/m<sup>2</sup> zusammengefasst. Als *mäßig dispergierbar* wurden alle Kombinationen mit Benetzungsenthalpien zwischen -19 mJ/m<sup>2</sup> und -25 mJ/m<sup>2</sup> und als *gut dispergierbar* alle Kombinationen mit Werten kleiner als -30 mJ/m<sup>2</sup> bezeichnet.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen die Gültigkeit der hier vorgestellten Berechnungen und der daraus abgeleiteten Voraussagen. Die aufgezeigte Methode stellt damit ein wertvolles Hilfsmittel für die Abschätzung der Dispergierbarkeit von Pulvern dar.

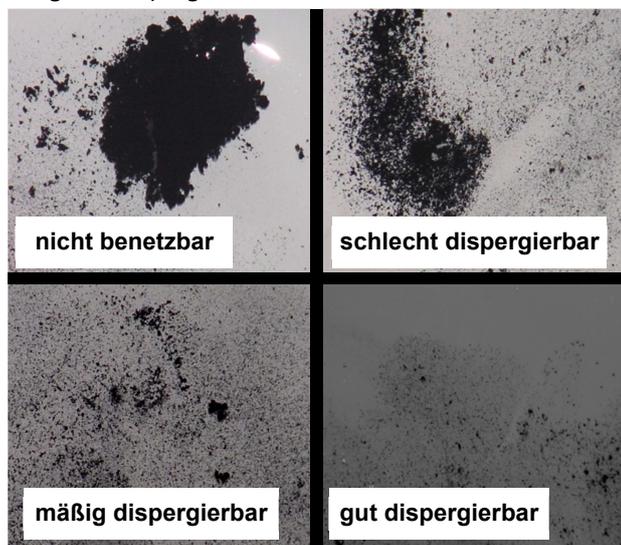


Abb. 2: Klassen für die visuelle Beurteilung der Dispergierbarkeit

## Literatur

- [1] Eeonyx Corporation, [www.eeonyx.com](http://www.eeonyx.com)
- [2] Fowkes, F.M.; *Industrial and Engineering Chemistry*, 56,12,40, (1964).
- [3] Krüss Product Literature – Brochure for Drop Shape Analysis System DSA10
- [4] Washburn, E.W.; *Phys. Rev.*, 17, 374, (1921).
- [5] Krüss Technical Note #302
- [6] Krüss Technical Note #306
- [7] Good, R.J. and Girifalco, L.A.; *Jour. Phys. Chem.*, 64, 651, (1960).

Auf unserer Webseite finden Sie viele weitere interessante Applikationsberichte und Technical Notes unter

<https://www.kruss-scientific.com/de/service/schulung-theorie/literatur/applikationsberichte/>