

Rheologie von elektrisch leitfähigen Zinnpulvercompounds Teil 1

Joshua Voll, Hochschule Schmalkalden, j.voll@hs-sm.de, Stefan Roth, Hochschule Schmalkalden, s.roth@hs-sm.de

Zusammenfassung:

Die Arbeit untersucht die rheologischen Eigenschaften von PE-HD-Zinn-Compounds unterhalb des Zinnschmelzpunkts. Mit steigender Zinnkonzentration erhöhen sich Speichermodul G' und Verlustmodul G'' , was auf mehr Elastizität und Dissipation hindeutet. Bei 30 % Zinn bilden sich starke Partikelnetzwerke, die das Verhalten signifikant verändern. In einer zukünftigen Studie wird das Verhalten oberhalb des Zinnschmelzpunkts analysiert, um die Verarbeitbarkeit im FFF weiter zu untersuchen.

Stichworte: Rheologie, Zinn, High Density Polyethylen (PE-HD), gefüllte Kunststoffe, Fused Filament Fabrication

1 Einleitung

Elektrisch leitfähige Kunststoffe (ELK) finden zunehmend Anwendung im Fused Filament Fabrication (FFF) zur Herstellung elektrischer Bauteile, wie beispielsweise Sensoren oder Smart Textiles [1-3]. Ein ELK setzt sich aus einem elektrisch isolierenden Kunststoff und elektrisch leitfähigen Füllstoffen zusammen. An der Hochschule Schmalkalden konnte ein ELK auf Basis von Zinnpulver und High Density Polyethylen (PE-HD) mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit entwickelt werden [4]. Für die Verarbeitung dieses Compounds im FFF-Verfahren ist sowohl eine Düsentemperatur unterhalb als auch oberhalb des Schmelzpunkts (Smp) des Zinnpulvers denkbar. Aus rheologischer Sicht verhält sich das Compound unterhalb des Smp vermutlich wie ein pulvergefüllter Kunststoff, während oberhalb des Smp, bei einer Viskosität des Zinns von ca. 1,8 mPa s [5], eine deutliche Änderung der rheologischen Eigenschaften des Compounds zu erwarten ist. Bisher wurde eine umfassende rheologische Charakterisierung solcher Materialkombinationen noch nicht wissenschaftlich durchgeführt. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, die rheologischen Eigenschaften zinngefüllter Compounds sowohl unterhalb als auch oberhalb des Schmelzpunktes des Zinnpulvers zu analysieren. Besonderes Augenmerk wird dabei auf den Einfluss der Füllstoffkonzentration des Zinnpulvers in der Kunststoffmatrix in Bezug auf die rheologischen Eigenschaften gelegt. In diesem Beitrag wird jedoch ausschließlich die Untersuchung der rheologischen Eigenschaften unterhalb des Schmelzpunktes des Zinnpulvers behandelt; die Analyse oberhalb des Schmelzpunktes erfolgt in einem separaten Artikel.

2 Material und Methoden

2.1 Verwendete Compounds

Zur Herstellung der Compounds wird High Density Polyethylen (PE-HD) mit einem MFR (190° C/2,16 kg) von 4 g/10 min als Matrixkunststoff und Zinnpulver mit einem Schmelzpunkt von 232 °C und einer Korngröße von 30 bis 57 µm verwendet. Die Compounds wurden mit dem gleichläufigen Doppelschneckenextruder DSE 20/40, Hersteller Brabender, mit einem Schneckendurchmesser von 20 mm zu Filament verarbeitet, welches anschließend granuliert wird. Die Herstellung erfolgte unterhalb des Schmelzpunktes des Zinnpulvers und ist in [4] detailliert beschrieben. Es wurden Compounds mit einem Anteil von 10, 20 und 30 Vol.-% Zinn hergestellt. Dabei fällt auf, dass mit Erhöhung der Füllstoffkonzentration vom Zinnpulver sich zunehmend größerer Agglomerate bilden (siehe Abbildung 1).

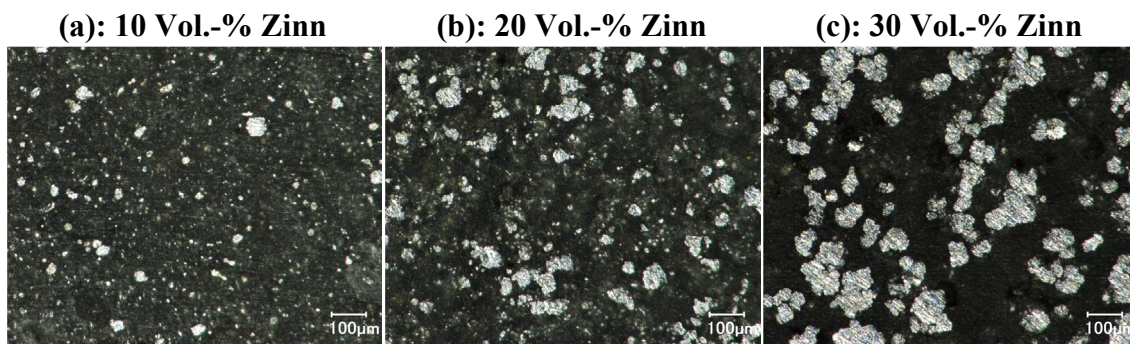


Abbildung 1: lichtmikroskopische Aufnahme der Compounds für (a) 10 Vol.-% Zinn, (b) 20 Vol.-% Zinn und (c) 30 Vol.-% Zinn

2.2 Rheologische Charakterisierung

Die rheologische Charakterisierung der Compounds wurde mit dem Rotationsrheometer MCR 702e, Hersteller Anton Paar, durchgeführt. Es wurde eine Platte-Platte-Konfiguration mit einem Durchmesser von 25 mm und einem Spaltabstand von 1 mm gewählt. Zur rheologischen Charakterisierung wurden Amplituden- und Frequenzversuche durchgeführt. Beide Versuche wurden deformationsgesteuert durchgeführt. Dabei werden die Proben durch die obere Platte mit einer zeitabhängigen Scherdeformation $\gamma(t)$ mit der Amplitude γ_0 und der Winkelfrequenz ω belastet:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

Die untere Platte erfasst diese Belastung und berechnet sie als Schubspannungsfunktion $\tau(t)$. Da sich die Compounds viskoelastisch verhalten kommt es zu einer zeitlichen Verzögerung der Messantwort $\tau(t)$, die als Phasenverschiebung δ bezeichnet wird. Daraus ergibt sich folgende Formel, wobei τ_0 die Amplitude der Schubspannung darstellt:

$$\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

Aus der Phasenverschiebung δ und der Zeitabhängigkeit der Scherdeformation und der Schubspannung lassen sich nun der Speichermodul G' und der Verlustmodul G'' ableiten:

$$G' = \tau_0 / \gamma_0 \cos(\delta) \quad (3)$$

$$G'' = \tau_0 / \gamma_0 \sin(\delta) \quad (4)$$

Der Speichermodul G' beschreibt dabei den elastischen Anteil des Compounds, während der Verlustmodul G'' den viskosen Anteil repräsentiert. Das Verhältnis aus G' und G'' wird als Verlustfaktor $\tan(\delta)$ bezeichnet:

$$\tan(\delta) = G'' / G' \quad (5)$$

$\tan(\delta)$ gibt das Verhältnis zwischen viskosem und elastischem Verhalten eines Materials an. Ein niedriger Wert zeigt ein vorwiegend feststoffähnliches Verhalten an, während ein hoher Wert auf ein flüssigkeitsähnliches Materialverhalten hinweist.

Zur Bestimmung des viskoelastischen Bereichs wurden Amplitudenversuche mit steigender Scherdeformation von 0,01 bis 100 % bei einer Temperatur von 200 °C und einer Kreisfrequenz von 62,8 rad/s durchgeführt. Basierend auf der ermittelten Scherdeformation wurden anschließend Frequenzversuche im Bereich von 0,0628 bis 628 rad/s bei gleicher Temperatur gemessen.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Amplitudenversuche

Der Einfluss des Füllstoffvolumens auf (a) den Speichermodul G' und (b) den Verlustmodul G'' als Funktion der Scherdeformation ist in Abbildung 2 dargestellt.

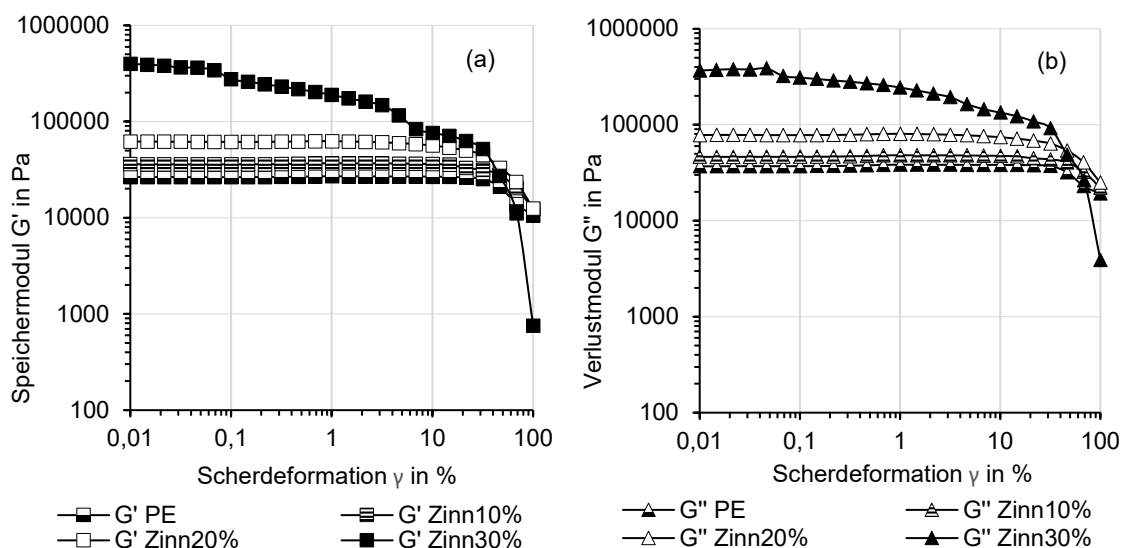


Abbildung 2: Einfluss des Füllstoffvolumens auf (a) den Speichermodul G' und (b) den Verlustmodul G'' als Funktion der Scherdeformation bei 200 °C und $\omega = 62,8$ rad/s.

Abbildung 2 zeigt die bekannte Tatsache, dass der Speichermodul G' und der Verlustmodul G'' mit zunehmender Füllstoffkonzentration ansteigen [6-9]. Die Zugabe von steifen Füllstoffpartikeln erhöht die Gesamtelastizität des Verbundwerkstoffs, was zu einem Anstieg von G' führt. Auf der anderen Seite steigt G'' aufgrund der höheren Dissipation im Verbundwerkstoff, die durch die erhöhte Reibung zwischen den Partikeln verursacht wird [6]. Auffällig ist, dass das Compound mit 30 % Zinn einen deutlich anderen Verlauf von G' und G'' im Vergleich zu den anderen Füllstoffkonzentrationen aufweist. Es ist zu beobachten, dass G' mit zunehmender Verformung frühzeitig abfällt und somit der linearviskoelastische Bereich (LVE) deutlich verkürzt ist. Diese auch als Payne-Effekt bezeichnete Eigenschaft ist ein bekanntes Phänomen hochgefüllter Polymere [10-12]. Im Allgemeinen gibt es zwei Gründe für die Abnahme des Speichermoduls mit zunehmender Verformung. Der erste Grund ist die Entschlangung der Polymerketten. Dies tritt normalerweise nur bei hohen Scherdeformationen auf. Der zweite Grund für die Abnahme von G' kann auf den Zusammenbruch des Partikelnetzwerks zurückgeführt werden [7, 9]. Wie in Abbildung 2 (a) zu sehen ist, wurde beim PE erst ab einer Deformation von ca. 50 % eine Abnahme von G' beobachtet, woraus geschlossen werden kann, dass Partikel-Partikel-Wechselwirkungen maßgeblich für die Abnahme von G' verantwortlich sind. Im Gegensatz dazu zeigen die anderen Füllstoffkonzentrationen ein ähnliches Verhalten über den Verlauf der Scherdeformation wie das Polymer. Dies deutet darauf hin, dass die Partikel-Partikel-Wechselwirkungen bei diesen Konzentrationen keinen großen Einfluss auf die Abnahme von G' haben. Dieser Verlauf ist typisch für pulvergefüllte Kunststoffe mit einem Füllstoffanteil von bis zu 20 % und konnte auch in anderen Veröffentlichungen nachgewiesen werden [13].

Die Amplitudenversuche wurden in erster Linie zur Bestimmung des LVE-Bereichs durchgeführt. Dabei zeigen alle Füllstoffkonzentrationen bei einer Scherdeformation von 0,05 % einen elastischen Bereich. Abbildung 3 zeigt die Werte von G' , G'' und den Verlustfaktor $\tan \delta$ in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt bei einer konstanten Scherdeformation von 0,05 %.

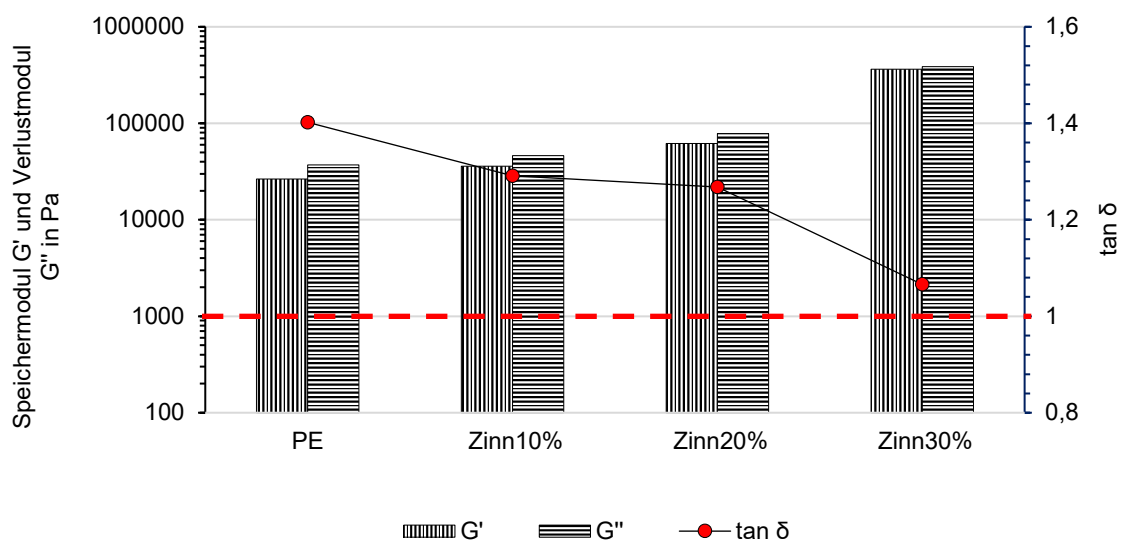


Abbildung 3: Speichermodul G' , Verlustmodul G'' und Verlustfaktor $\tan \delta$ bei Scherdeformation von $\gamma = 0,05$ %, 200 °C, $\omega = 62,8$ rad/s für die Füllstoffkonzentrationen

Die Ergebnisse zeigen, dass mit zunehmender Füllstoffkonzentration das Materialverhalten zunehmend elastisch wird. Die rote gestrichelte Linie zeigt den Verlustfaktor $\tan \delta = 1$ ($G' = G''$), der den Übergang von flüssig zu fest anzeigt. Alle Materialien haben einen Verlustfaktor größer als 1, was auf ein flüssigkeitsähnliches Verhalten hinweist. Auffällig ist, dass der $\tan \delta$ von 10 auf 20 % Zinn nur geringfügig abnimmt und somit das Fließverhalten nahezu konstant bleibt. Dieses Phänomen ist vor allem auf das nicht vollständig durchgehende Füllstoffnetzwerk zurückzuführen. Bei Füllgraden von 20 % können die Zinnpartikel kein durchgehendes Netzwerk im Polymer ausbilden, sondern liegen eher isoliert vor. Die viskoelastischen Eigenschaften werden dadurch nicht signifikant beeinflusst [13, 14]. Weiterhin ist ein deutlicher Anstieg von G' und G'' von 20 auf 30 % Zinn zu beobachten. Dies ist vor allem auf den hohen Füllgrad des Zinnpulvers zurückzuführen und lässt darauf schließen, dass sich in der Polymermatrix ein starkes Partikelnetzwerk aus Zinn gebildet hat, welches bei den niedrigeren Füllstoffkonzentrationen noch nicht in diesem Maße ausgebildet ist. Ein weiterer Grund für den starken Anstieg ist auf die Bildung inhomogener Zinnagglomerate bereits während der Compounding zurückzuführen (siehe Abbildung 1). Die Partikelgeometrie und -verteilung in der Kunststoffmatrix hat einen signifikanten Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften [13, 15, 16, 17]. Insbesondere unrunde und inhomogen verteilte Partikel führen zu einem starken Anstieg von G' und G'' [13, 17].

3.2 Frequenzversuche

Abbildung 4 zeigt den Einfluss des Füllstoffvolumens auf den Speichermodul G' und den Verlustmodul G'' in Abhängigkeit von der ω . Die Messungen wurden bei einer γ von 0,05 % und einer Temperatur von 200 °C durchgeführt. Zur besseren Unterscheidung der Kurvenverläufe der einzelnen Compounds wurden diese auf zwei Diagramme aufgeteilt. Zur besseren Einordnung des Fließverhaltens der Zinn-PE-Compounds ist in Abbildung 6 die komplexe Viskosität in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz dargestellt.

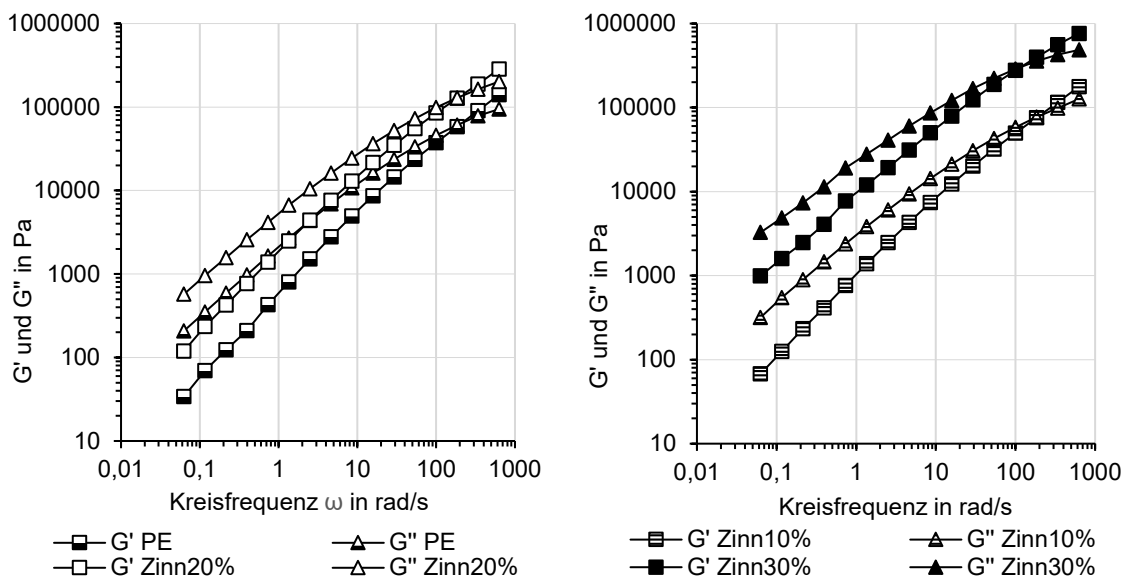


Abbildung 4: Einfluss des Füllstoffvolumens auf das Speichermodul G' und Verlustmodul G'' als Funktion der Kreisfrequenz ω bei 200 °C und einer Scherdeformation γ von 0,05 %.

Abbildung 4 zeigt, dass beide Moduli mit abnehmender Frequenz sich ebenfalls verringern, was ein typisches Verhalten für Polymercompounds ist. Bei hohen Frequenzen verhalten sich die Compounds eher elastisch, da die Polymerketten nur wenig Zeit haben, sich zu relaxieren, was zu einem Anstieg von G' und G'' führt. Im Gegensatz dazu verhält sich das Material bei niedrigen Frequenzen, bei denen die Polymerketten mehr Zeit zum relaxieren haben, viskoser, was zu niedrigeren Werten für G' und G'' führt. Analog zu den Ergebnissen der Amplitudenversuche steigen G' und G'' mit zunehmendem Zinnfüllgrad an. Dies gilt über den gesamten Frequenzbereich. Beispielsweise beträgt G' bei einer Frequenz von 628 rad/s für das Compound Zinn10 % $1,78 \times 10^5$ Pa, für Zinn 20% $2,85 \times 10^5$ Pa und für Zinn 30% $7,62 \times 10^5$ Pa. Dies kann durch die eingeschränkte Beweglichkeit der Polymerketten aufgrund der starren Zinnpartikel erklärt werden. Analog zu G' nimmt auch G'' mit steigendem Zinngehalt zu. Dies deutet darauf hin, dass nicht nur die elastische, sondern auch die dissipative Komponente des Materials zunimmt, was auf eine erhöhte innere Reibung schließen lässt. Bei einer Frequenz von 628 rad/s beträgt G'' für das Compound Zinn10 % $1,27 \times 10^5$ Pa, für Zinn20 % $2,02 \times 10^5$ Pa und für Zinn30 % $4,86 \times 10^5$ Pa. Dies deutet darauf hin, dass die viskose Dissipation im Material mit steigendem Füllstoffvolumen zunimmt. Die Zinnpartikel verstärken nicht nur das elastische Verhalten, sondern erhöhen auch die viskosen Energieverluste durch Wechselwirkungen zwischen den Füllstoffpartikeln und den Polymerketten. Der starke Anstieg der Moduli von 20 auf 30 % Zinn ist vor allem auf das vollständig ausgebildete Partikelnetzwerk und die Inhomogenität der Zinnagglomerate des Compounds Zinn30 % zurückzuführen.

Abbildung 5 zeigt die Überschneidungspunkte ($G'=G''$). Diese Punkte markieren den Übergang vom flüssigkeitsähnlichen zum festkörperähnlichen Verhalten. Im Frequenzbereich unterhalb des Schnittpunktes dominiert der Verlustmodul G'' , was auf ein überwiegend viskoses Verhalten hinweist, während oberhalb des Schnittpunktes der Speichermodul G' dominiert und das Material sich eher elastisch verhält.

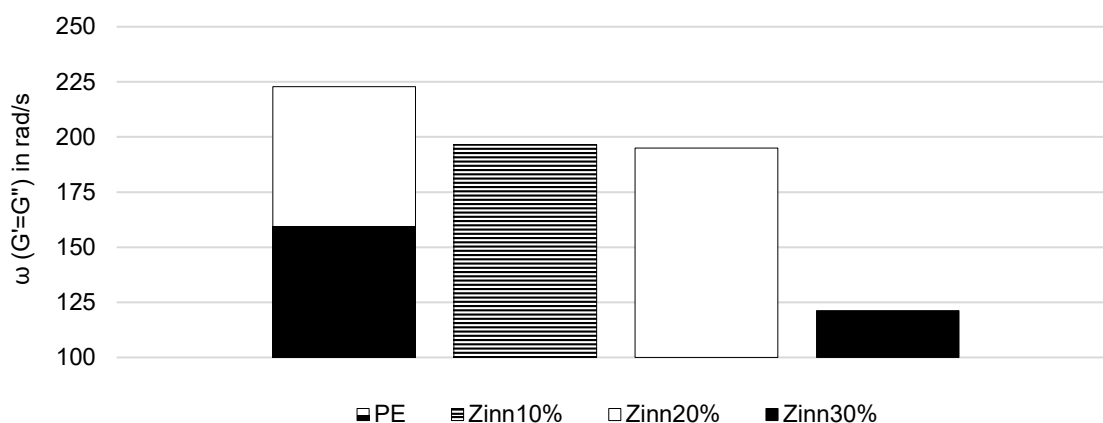


Abbildung 5: Einfluss des Füllstoffvolumens auf den Überschneidungspunkt ω ($G'=G''$) bei 200 °C.

Abbildung 5 zeigt, dass sich mit steigendem Füllstoffanteil der Übergang vom viskosen zum elastischen Verhalten zu niedrigeren Frequenzen verschiebt, was auf eine erhöhte Steifigkeit und mechanische Festigkeit des Verbundes hinweist. Dies ist auf die verstärkende Wirkung der Zinnpartikel zurückzuführen, die die Beweglichkeit der Polymerketten

ten zunehmend einschränken und das Material auch bei niedrigen Frequenzen feststoffartig reagieren lassen. Auffällig ist der nahezu gleiche Überschneidungspunkt der Compounds Zinn10 % und Zinn20 %. Dies lässt sich vor allem durch das nicht vollständig durchgehende Füllstoffnetzwerk der Zinnpartikel in der Polymermatrix erklären. Dieses Phänomen zeigte sich bereits beim $\tan \delta$ in Abbildung 3 und ist dort ausführlich beschrieben.

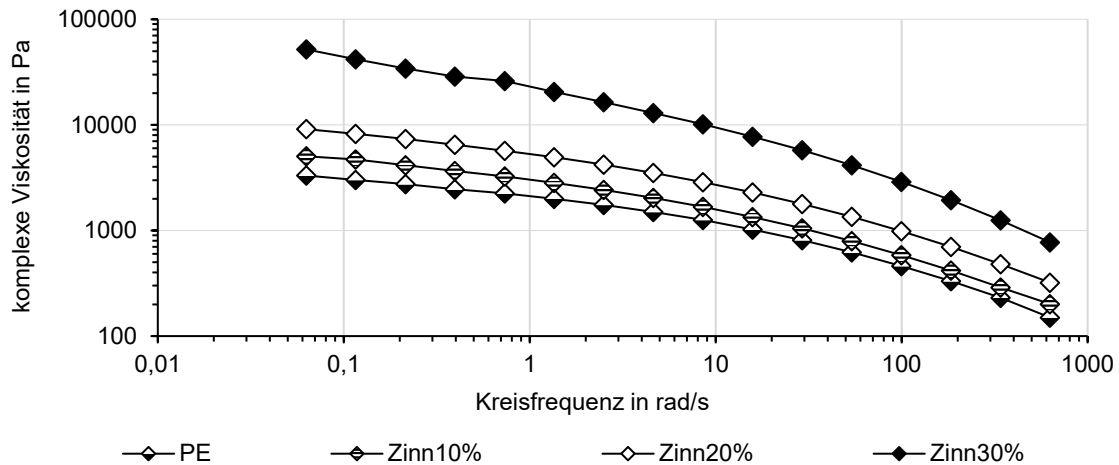


Abbildung 6: Einfluss des Füllstoffvolumens auf die komplexe Viskosität als Funktion der Kreisfrequenz bei 200 °C und einer Scherdeformation von 0,05 %.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit untersucht die rheologischen Eigenschaften elektrisch leitfähiger Kunststoffe (ELK), die aus High Density Polyethylen (PE-HD) und Zinnpulver bestehen. Ziel ist es, den Einfluss der Zinnkonzentration auf das rheologische Verhalten dieser Compounds unterhalb des Schmelzpunkts des Zinns zu analysieren. Durch Amplituden- und Frequenzversuche wird der Zusammenhang zwischen der Füllstoffkonzentration und den rheologischen Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass mit steigendem Zinnanteil sowohl der Speichermodul G' als auch der Verlustmodul G'' zunehmen, was auf eine verstärkte Elastizität und erhöhte Dissipation des Materials hindeutet. Besonders auffällig ist das Verhalten bei einer Zinnkonzentration von 30 %, wo ein stark ausgeprägtes Partikelnetzwerk sowie Inhomogenitäten zu einem deutlichen Anstieg der rheologischen Parameter führen. Zudem verschiebt sich der Übergang vom flüssigen zum festen Verhalten zu niedrigeren Frequenzen, was eine zunehmende Steifigkeit des Materials belegt.

Der Ausblick auf zukünftige Untersuchungen bezieht sich auf die Charakterisierung der rheologischen Eigenschaften oberhalb des Schmelzpunkts des Zinns. Es wird erwartet, dass das flüssige Zinn signifikante Änderungen im Rheologieverhalten der Compounds verursacht, was neue Erkenntnisse über die Verarbeitungseigenschaften und Anwendungen dieser Materialien im Fused Filament Fabrication (FFF) liefern könnte.

Literatur

- [1] Joshi, A.; Goh, J. K.; Goh, K. E. J.; Processes, Applications, and Challenges, in: 3D and 4D Printing of Polymer Nanocomposite Materials, Elsevier, s. 45–83, Amsterdam, 2019.
- [2] Kwok, S.W.; Goh, K.H.H.; Tan, Z.D.; Tan, S.T.M.; Tjiu, W.W.; Soh, J.Y.; Goh, K.E.J.; et al.; Electrically conductive filament for 3D-printed circuits and sensors, in *Appl. Mater. Today* 9, 167–175, 2017.
- [3] Leigh, S.J.; Bradley, R.J.; Pursell, C.P.; Billson, D.R.; Hutchins, D.A.; A simple low-cost conductive composite material for 3D printing of electronic sensors, in: *PLoS One* 7, 1–6, 2012.
- [4] Voll, J.; Entwicklung eines elektrisch leitfähigen Filaments für das FFF-Verfahren auf Basis eines niedragschmelzen-den Metalls. *Zeitschrift für Angewandte Kunststofftechnik*, 1(2), 2024, <https://doi.org/10.60673/zak.2024.64>
- [5] Rozhitsina, E.V.; Gruner, S.; Kaban, I.; Hoyer, W.; Sidorov, V.E.; Dynamic viscosities of pure tin and Sn-Ag, Sn-Cu, and Sn-Ag-Cu eutectic melts. *Russ. Metall.* 2011, 118–121 (2011). <https://doi.org/10.1134/S0036029511020108>
- [6] Rueda, M.M.; Auscher, M.C.; Fulchiron, R.; Périé, T.; Martin, G.; Sonntag, P.; Cassagnau, P. Rheology and applications of highly filled polymers: A review of current understanding. *Prog. Polym. Sci.* 2017, 66, 22–53. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.007>
- [7] Dimitri, C.; Mohamed, S.; Thierry, B.; Jean-Claude, G. Influence of particle-size distribution and temperature on the rheological properties of highly concentrated Inconel feedstock alloy 718. *Powder Technol.* 2017, 322, 273–289. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.08.049>
- [8] Auscher, M.C.; Fulchiron, R.; Perie, T.; Cassagnau, P. Morphological and rheological properties of zirconia filled polyethylene. *Polymer* 2017, 132, 174–179. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.10.068>
- [9] Kaully, T.; Siegmann, A.; Shacham, D. Rheology of highly filled natural CaCO₃ composites. II. Effects of solid loading and particle size distribution on rotational rheometry. *Polym. Compos.* 2007, 28, 524–33. <https://doi.org/10.1002/pc.20309>
- [10] Bek, M.; Gonzalez-Gutierrez, J.; Kukla, C.; Pušnik Črešnar, K.; Maroh, B.; Slemenik Perše, L. Rheological Behaviour of Highly Filled Materials for Injection Moulding and Additive Manufacturing: Effect of Particle Material and Loading. *Appl. Sci.* 2020, 10, 7993. <https://doi.org/10.3390/app10227993>
- [11] Rueda, M.M.; Fulchiron, R.; Martin, G.; Cassagnau, P. Rheology of polypropylene filled with short-glass fibers: From low to concentrated filled composites. *Eur.*

- Polym. J. 2017, 93, 167–181. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.05.025>
- [12] Rueda, M.M.; Fulchiron, R.; Martin, G.; Cassagnau, P. Linear and non-linear nature of the flow of polypropylene filled with ferrite particles: From low to concentrated composites. *Rheol. Acta* 2017, 56, 635–648. DOI 10.1007/s00397-017-1025-0
- [13] Mysiukiewicz, O.; Kosmela, P.; Barczewski, M.; Hejna, A. Mechanical, Thermal and Rheological Properties of Polyethylene-Based Composites Filled with Micro-metric Aluminum Powder. *Materials* 2020, 13, 1242. <https://doi.org/10.3390/ma13051242>
- [14] Hato, M.J.; Ray, S.S.; Luyt, A.S. Melt-State Viscoelastic Properties of POSS-Containing Polyethylene Nanocomposites. *Adv. Sci. Lett.* **2011**, 4, 3585–3589. DOI: 10.1166/asl.2011.1911
- [15] Hausnerová, B.; Kitano, T.; Kuritka, I.; Prindis, J.; Marčaníková, L. The role of powder particle size distribution in the processability of powder injection molding compounds. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 2011, 16, 141–151. DOI: 10.1080/1023666X.2011.547047
- [16] Benz, J.; Bonten, C. Influence of polymer-particle-interaction on the flow behavior of highly filled plastics. *AIP Conf. Proc.* 2019, 2065, 30045.
- [17] Ben Trad, M.A.; Demers, V.; Dufresne, L. Effect of powder shape and size on rheological, thermal, and segregation properties of low-pressure powder injection molding feedstocks. *J. Mater. Eng. Perform.* 2019, 28, 5551–5562. DOI: doi.org/10.1007/s11665-019-04276-9