

# ***Entwicklung von Kompositmaterialien für Hochspannungsanwendungen***

Dissertation

von

***Natascha Andraschek***

zur Erlangung des Grades

Doktorin der montanistischen Wissenschaften (Dr. mont.)

Department Kunststofftechnik

Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe

Montanuniversität Leoben



**Betreuung: Ass.-Prof. Dr. Gisbert Rieß, Univ.-Prof. Dr. Wolfgang Kern**

*Jänner 2017*

*“What you get by achieving your goals is not as important as what you become by achieving your goals.” (Henry David Thoreau)*

*Diese Arbeit ist widme ich meiner einzigartigen Mutter,*

*Renate Andraschek*

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

## **Affidavit**

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

---

Ort, Datum

---

Vorname, Nachname



# Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde im COMET-Projekt „Entwicklung von Kompositmaterialien für Hochspannungsanwendungen“ (Projekt-Nr.: 84027 K-Projekt PolyComp) an der Polymer Competence Center Leoben GmbH im Rahmen des Kompetenzzentren-Programms COMET des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie und des Bundesministeriums für Wirtschaft, Familie und Jugend unter Beteiligung der Montanuniversität Leoben und den Partnerfirmen Isovolta AG, Andritz Hydro und Wacker Chemie AG erstellt und mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark, Niederösterreich und Oberösterreich gefördert.

Bei der Erstellung dieser Arbeit haben viele Menschen einen wesentlichen Beitrag geleistet, sei es durch Ihren fachlichen oder moralischen Beitrag.

Zuerst möchte ich jenen Personen danken, die tatkräftig zur Erstellung dieser Arbeit beigetragen haben. Ein herzliches Dankeschön an ...

... Wolfgang Kern, für die wertvolle Expertise, die moralische und fachliche Unterstützung, als auch seine Geduld und seine Verlässlichkeit

... „Lieblingschef“ Gisbert Rieß, für die Betreuung meiner Arbeit und seine fachliche als auch menschliche Unterstützung

... Volker Ribitsch, für seine Bereitschaft, als Gutachter und Zweitprüfer zu fungieren

... die Projektpartner der Firma Andritz Hydro, im Speziellen Irmgard Bergmann für die gute Zusammenarbeit und Ihre Unterstützung

... die Projektpartner der Firma Isovolta AG, im Besonderen Joachim Danilko und Harald Stecher für die Unterstützung und die gute Zusammenarbeit

... Christian Ochs von der Firma Wacker Chemie AG für die freundliche Zusammenarbeit und Unterstützung

- ... Martin Engler von der Firma 3 M für die Zusammenarbeit und Unterstützung
- ... Denise Dörfler vom CD Labor, für die XPS-Analysen und Auswertungen
- ... Bernhard Sartory vom MCL, für die REM/EDX-Messungen und
- ... Marlis Gölles, für das Mitwirken bei den Silanisierungsversuchen
- ... Christian Keimel, für das Mitwirken bei den Laborversuchen und Messungen
- ... Michael Fuchs, für die fachliche und moralische Unterstützung
- ... Eva Wegerer für Ihre Unterstützung und ihren Einsatz
- ... Catharina Ebner für die hervorragende Laborarbeit und gute Zusammenarbeit

Ein großer Dank geht auch an jene Kollegen, die mich fachlich unterstützt oder durch aufmunternde Worte und lustige Gespräche motiviert haben. Besonderes Dankeschön an meine Bürokollegen Rainer, Katrin, Christian, Baris, Wolfi, Philipp und Denise.

Ein herzliches Dankeschön geht auch an meine Freunde, die mich durch aufmunternden Worte und viele gemeinsame Stunden der Freude unterstützt motiviert und vorallem und niemals aufgegeben haben:

Danke Catharina Ebner, Marlis Gölles, Christian Keimel, Daniel Fluch, Agnes Wöhrer, Kris Knibbster, Michael Fuchs, Amy Wolstenholme, Carina Benedikt, David Reinsberger, Stefan Weiß, Hiasi Katschnig, Sarah Blumenschein, Astrid Roschker, Rainer Puchleitner, Gigi Gittings-Hart. Ihr seid die Besten!

Zuletzt möchte ich mich von ganzem Herzen bei meiner Familie bedanken, die mich während meines ganzen Lebens begleitet, unterstützt und an mich geglaubt hat und mich zu dem Mensch gemacht hat, der ich heute bin.

*„We may not have it all together, but together we have it all“*

***Danke für Eure Liebe und eure Unterstützung in allen Lebensbereichen!***

## **Abstract**

The present thesis deals with the surface modification of boron nitride particles in order to change their surface polarity and to allow for an application in composite materials for high voltage applications.

The prerequisite for a successful industrial production process of epoxy based composite systems is a similar surface polarity, respectively surface energy, of all components involved. Due to that a surface modification of the boron nitride particles is necessary.

The first approach was the coupling of trialkoxy groups of an organosilane to the particles' surface. The intention was to modify the overall polarity of the boron nitride through specific silane head groups. The functional head groups were chosen to adjust the polarity and to provide an interface for covalent coupling of the resin matrix to the filler particles.

The second approach was based on coating boron nitride with a metal oxide to increase the polarity, and to facilitate the silylation of the surface via more accessible hydroxyl groups. The success of modification was proven by FTIR and REM/EDX measurements. In addition, the quantity of the immobilized modification reagents was determined via TGA analysis.

These modification strategies offered the opportunity to manufacture composites comprising the modified boron nitride particles, sheet silicates and an epoxy resin system, which can be used in high voltage applications with increased thermal conductivity as a final target.

## Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Modifizierung von Bornitrid zur Adaptierung der Oberflächenpolarität, um in weiterer Folge den Einsatz von Bornitrid in Kompositmaterialien für Hochspannungsanwendungen zu ermöglichen.

Die Voraussetzung für einen erfolgreichen, industriellen Produktionsprozess von epoxidbasierenden Kompositsystemen ist eine ähnliche Oberflächenpolarität beziehungsweise Oberflächenenergie aller eingesetzten Komponenten. Dagegen ist eine Oberflächenmodifizierung von Bornitrid unumgänglich.

In einem ersten Ansatz wurden Trialkoxygruppen eines Organosilanes an die Partikeloberfläche gebunden. Die funktionellen Kopfgruppen wurden hinsichtlich Adaptierung der Polarität gewählt und sollten weiters eine Grenzfläche für kovalente Anbindung der Harzmatrix an die Füllpartikel ermöglichen.

Ein weiterer Ansatz war die Beschichtung von Bornitrid mit einer Metalloxidlayer, um die Polarität zu erhöhen und durch die Generierung von Hydroxylgruppen eine Silanisierung der Oberfläche zu erleichtern. Der Modifizierungsgrad wurde mit FTIR-Spektroskopie und REM/EDX-Analysen überprüft. Die Quantität des immobilisierten Modifizierungsreagens wurde mit thermogravimetrischen Analysen bestimmt.

Die genannten Modifizierungsstrategien ermöglichen schließlich die Herstellung von Kompositen bestehend aus 3 Komponenten: modifizierte Bornitridpartikel, Schichtsilikate und epoxidbasierende Harzsysteme. Hauptziel war es, diese Komposite in Hochspannungsanwendungen mit erhöhter, thermischer Leitfähigkeit einzusetzen.

Die Eigenschaften der hergestellten Komposite wurden mit verschiedenen Methoden untersucht. REM/EDX, Zugprüfungen und Messungen der thermischen Leitfähigkeit wurden durchgeführt. Als Ergebnis konnte eine signifikante Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit durch den Einsatz von modifiziertem Bornitrid in „Stand der Technik-Systeme“ erzielt werden.

# Inhaltsverzeichnis

---

Eidesstattliche Erklärung .....	I
Affidavit .....	I
Danksagung .....	II
Abstract .....	IV
Kurzfassung .....	V
Inhaltsverzeichnis.....	VI
I. Einleitung.....	1
II. Theoretische Grundlagen .....	4
1 Glimmer.....	4
1.1 Definition, Nomenklatur, Zusammensetzung und Vorkommen .....	4
1.2 Kristallstruktur.....	8
1.3 Physikalische und chemische Eigenschaften von Glimmer.....	10
1.4 Glimmer in der technischen Anwendung.....	11
2 Bornitrid.....	14
2.1 Allgemeine Grundlagen.....	14
2.2 Strukturvorkommen.....	14
2.3 Synthese von Bornitrid .....	17
2.4 Allgemeine Eigenschaften .....	18
2.5 Thermische Stabilität.....	19
2.6 Thermische Leitfähigkeit .....	20
2.7 Modifizierung von Bornitrid .....	21
2.7.1 Einleitung.....	21
2.7.2 Funktionalisierungsstrategien nach funktionellen Gruppen.....	23
3 Thermische Leitfähigkeit .....	28
3.1 Grundlagen der Wärmeleitfähigkeit .....	28
3.2 Messung der thermischen Leitfähigkeit.....	29
3.2.1 Steady-state Methoden .....	30
3.2.2 Transiente (non-steady-state) Methoden.....	31
3.2.3 Vergleich der Messmethoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit .....	40
3.3 Modellierung der Wärmeleitfähigkeit .....	43
3.3.1 Einleitung.....	43
3.3.2 Maxwell-Modell .....	44

3.3.3	Rayleigh Modell.....	44
3.3.4	Hasselman-Johnson Modell .....	46
3.3.5	Bruggemann Modell.....	47
3.3.6	Lewis-Nielsen Modell .....	48
3.3.7	Perkolations-Modell.....	50
3.3.8	Dynamische Methoden .....	51
3.3.9	Modellierung von porösen Medien.....	52
III.	Material und Methoden .....	54
1	Methoden.....	54
1.1	Fourier Transformation Infrarotspektroskopie (FT-IR) .....	54
1.2	Thermogravimetrische Analyse (TGA) .....	54
1.3	Tensiometrie .....	54
1.4	Rasterelektronenmikroskopie (REM/EDX).....	55
1.5	Massenspektrometrie/Elektrosprayionisation (ESI-MS).....	55
1.6	Kernspinresonanzspektroskopie (NMR).....	56
1.7	Photoelektronenspektroskopie (XPS) .....	56
1.8	Layer-by-layer-Polyelektrolytbeschichtungsverfahren .....	56
1.9	Thermische Leitfähigkeit .....	57
2	Materialien .....	57
2.1	Glimmer.....	57
2.2	Hexagonales Bornitrid .....	57
2.3	Harz .....	57
2.4	Organofunktionelles Silan .....	58
2.5	Polyvinylalkohol (PVOH).....	58
IV.	Modifizierung von Bornitrid mit 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan.....	59
1	Einleitung.....	59
2	Durchführung .....	61
2.1	Charakterisierung der Bornitridtypen BN 1298 und BN 1299.....	61
2.2	Modifizierung von Bornitrid BN 1299 in Wasser.....	61
2.3	Modifizierung von Bornitrid BN 1299 in einem Wasser-Ethanol-Gemisch.....	63
2.4	Charakterisierung der Bornitridtype BN VSN 1363 .....	64
2.5	Modifizierung von BN VSN 1363 in einem 1:1 Wasser:Ethanol-Gemisch.....	64
2.6	Mehrfache Silanisierung von BN VSN 1363 .....	65
2.7	Modifizierung von BN VSN 1363 in einem 95:5 Gew.-% Ethanol:Wasser-Gemisch .....	65
2.8	Modifizierung von BN VSN 1363 mit SnCl <sub>2</sub> .....	66
2.9	Modifizierung von BN VSN 1362 mit SnCl <sub>2</sub> und Silan.....	66

3	Ergebnisse.....	67
3.1	Charakterisierung der Bornitridtypen BN 1298 und BN 1299.....	67
3.2	Modifizierung von BN 1299 in Wasser.....	71
3.3	Modifizierung von Bornitrid BN 1299 in einem Wasser-Ethanol-Gemisch.....	74
3.4	Charakterisierung der Bornitridtype BN VSN 1363.....	76
3.5	Modifizierung von Bornitrid BN VSN 1363 mit 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan in einem 1:1 Wasser:Ethanol-Gemisch.....	77
3.6	Mehrfache Silanisierung von Bornitrid BN VSN 1363.....	78
3.7	Modifizierung von Bornitrid BN VSN 1363 in einem 95:5 Gew.-%- Ethanol:Wasser-Gemisch.....	79
3.8	Modifizierung mit SnCl <sub>2</sub> .....	80
3.9	Modifizierung von Bornitrid BN VSN 1363 mit SnCl <sub>2</sub> und Silan.....	81
4	Erweiterte Analytik mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).....	82
5	Zusammenfassung.....	83
6	Technische Anwendung.....	85
V.	Modifizierung von Bornitrid mit Polyvinylalkohol in Wasser.....	86
1	Einleitung.....	86
2	Durchführung.....	87
2.1	Charakterisierung des Ausgangsmaterials.....	87
2.2	Modifizierung von Bornitrid BN VSN 1363 mit Polyvinylalkohol (PVOH).....	87
3	Ergebnisse.....	88
3.1	Charakterisierung des Polyvinylalkohols.....	88
3.2	Modifizierung von Bornitrid BN VSN 1363 mit Polyvinylalkohol (PVOH).....	89
4	Zusammenfassung.....	92
5	Technische Anwendung.....	92
6	Erweiterte Analytik der PVOH-modifiziertem Bornitrid BN VSN 1363.....	93
6.1	Durchführung.....	93
6.1.1	Modifizierung mit Polyvinylalkohol.....	93
6.1.2	Adaptierung der Infrarotspektroskopie-Methode (IR).....	93
6.1.3	Tensiometrie.....	94
6.1.4	Pyrolyse GC/MS.....	95
6.1.5	Layer-by-layer-Polyelektrolytbeschichtungsverfahren.....	96
6.1.6	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).....	99
6.2	Ergebnisse.....	99
6.2.1	Modifizierung von Bornitrid BN VSN 1363 mit Polyvinylalkohol.....	99
6.2.2	Adaptierung der IR-Methode.....	101
6.2.3	Tensiometrie.....	102

6.2.4	Pyrolyse GC-MS .....	103
6.2.5	Kontaktwinkelmessungen .....	106
6.2.6	XPS – Röntgenphotoelektronenspektroskopie .....	109
6.3	Modifizierung des Bornitrids von der Firma 3 M .....	110
7	Zusammenfassung.....	112
VI.	Papierbildung aus wässriger Dispersion mit 3 - Methacryloxypropyltrimethoxysilan modifizierten BN-Partikeln .....	113
1	Einleitung.....	113
2	Durchführung .....	114
3	Ergebnisse.....	115
3.1	Reiner Glimmer .....	115
3.2	Glimmer mit unmodifiziertem Bornitrid BN VSN 1363 .....	116
3.3	Glimmer mit 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan-modifiziertem Bornitrid .....	116
4	Zusammenfassung.....	117
VII.	Papierbildung aus wässriger Dispersion mit PVOH-modifiziertem Bornitrid.....	118
1	Einleitung.....	118
2	Durchführung .....	118
2.1	Versuchsreihe 1: BN-Glimmerverhältnis 1:15 (VS1) .....	118
2.2	Versuchsreihe 2: BN-Glimmerverhältnis 1:1,5 (VS2) .....	119
2.3	REM-Aufnahmen zur Verteilung von Glimmer und BN.....	119
3	Ergebnisse.....	120
3.1	Versuchsreihe 1: BN-Glimmer Verhältnis: 1:15 (VS1) .....	120
3.2	Versuchsreihe 2: BN-Glimmer Verhältnis = 1:1,5 (VS2) .....	121
3.3	REM-Aufnahmen zur Verteilung von Glimmer und BN.....	122
4	Zusammenfassung.....	124
VIII.	Papierherstellung nach dem „Rapid Köthen“ - Verfahren .....	125
1	Einleitung.....	125
2	Durchführung .....	127
3	Ergebnisse.....	129
4	Zusammenfassung.....	129
IX.	Charakterisierung der Papiere und des Prozesswassers .....	130
1	Einleitung.....	130
2	Durchführung .....	131
2.1	Prozesswasseranalyse mittels ESI/MS.....	131
2.2	Prozesswasseranalyse mittels NMR.....	131
3	Ergebnisse.....	132



3.1	Analyse des Prozesswassers.....	132
3.1.1	Prozesswasseranalyse mittels ESI/MS.....	132
3.1.2	Prozesswasseranalyse mittels NMR.....	135
3.2	Reisskraftmessungen an im Labor hergestellten Glimmerpapierproben.....	137
3.2.1	Einleitung.....	137
3.2.2	Durchführung.....	138
3.2.3	Ergebnisse.....	139
3.3	Reisskraftmessungen hinsichtlich Anwendung im Realbetrieb.....	142
3.3.1	Durchführung.....	142
3.3.2	Ergebnisse.....	143
3.3.3	Übersicht der Ergebnisse aus den Reisskraftmessungen.....	153
4	Zusammenfassung.....	154
X.	Thermische Leitfähigkeit von Isolationskompositen.....	155
1	Einleitung.....	155
2	Durchführung.....	156
2.1	Vergleich von reinem Glimmerpapier und Glimmerpapier mit 20 Gew.-% modifiziertem BN VSN 1363.....	156
2.2	Einfluss der BN-Partikelgröße auf die Wärmeleitfähigkeit.....	157
2.3	Optimierung der Probenvorbereitung.....	157
2.4	Konzentrationsreihe zur Bestimmung des Einflusses der Bonitridkonzentration auf die Wärmeleitfähigkeit.....	158
3	Ergebnisse.....	158
3.1	Vergleich von reinem Glimmerpapier und Glimmerpapier mit 20 Gew.-% modifiziertem BN VSN 1363.....	158
3.2	Einfluss der BN-Partikelgröße auf die Wärmeleitfähigkeit.....	160
3.3	Optimierung der Probenvorbereitung.....	161
3.4	Bestimmung des Einflusses des Bornitridgehaltes auf die Wärmeleitfähigkeit.....	164
4	Zusammenfassung.....	167
5	Modellierung der Wärmeleitfähigkeit nach dem Maxwell Modell.....	169
XI.	Industrielle Papierherstellung.....	172
1	Einleitung.....	172
2	Prozessdaten für den industriellen Versuch.....	172
3	Industrielle Papierherstellung.....	175
3.1	Tatsächlicher Bornitridgehalt der Papiere.....	178
3.2	Reisskraft.....	180
3.3	Wärmeleitfähigkeit der industriell gefertigten Papiere.....	181
4	Bandproduktionsversuch.....	182

5	Zusammenfassung.....	182
XII.	Imprägnierung der Papiere mit dem DGEBA/MHHPA-Harzsystem .....	184
1	Einleitung.....	184
2	Durchführung .....	184
3	Ergebnisse.....	186
3.1	Reiner Glimmer ohne Bornitrid.....	186
3.2	Glimmer mit 10 Gew.-% Bornitrid (PVOH-modifiziert) .....	190
3.3	Wärmeleitfähigkeit der getränkten Proben.....	193
4	Zusammenfassung.....	196
XIII.	Zusammenfassung der vorliegenden Arbeit .....	197
XIV.	Literatur .....	202
XV.	Anhang.....	225

# I. Einleitung

Das Design und die Herstellung von Hochspannungsgeneratoren durchleben eine ständige Weiterentwicklung. Das Konzept einer auf Glimmer basierenden Isolation und deren Anwendung in Hochspannungsanlagen wurden über die letzten 50 Jahre entwickelt und optimiert und hat bereits einen Reifegrad erreicht, an dem weitere Verbesserungen schwer zu erreichen sind.

Die Haupttrends von Weiterentwicklungen liegen hauptsächlich in einem gesteigerten Leistungs-/Gewichtsverhältnis, niedrigeren Produktionskosten und minimalen Wartungskosten. Eine elektrische Isolation beinhaltet ein Kompositmaterial, welches anorganische Komponenten enthält, die gegen Coronaentladungen resistent sind (Glimmer) und die mechanische Stärke der Isolation unterstützen (Glasgewebe). Als Zusatz ist ein organischer Binder (thermisch härtende Harze) erforderlich, um das Glasgewebe mit den Glimmerschichten zu laminieren und Lufteinschlüssen innerhalb der Isolation vorzubeugen [1]. Die Hauptisolation besteht zu 65 % aus Glimmerpapier, 25 % Harz und zu 10 % aus Glasgewebe oder anderen Support-Materialien (Abbildung 1 und Abbildung 2) [2][3][4]. Diese Materialien weisen zwar sehr gute elektrische Isoliereigenschaften auf, jedoch ist die thermische Leitfähigkeit vergleichsweise gering.

Aufgrund von Temperatursteigerungen (180 °C und höher) in Hochspannungsgeneratoren führt dies zur Nachfrage von permanent steigenden Anforderungen an die Isolationssysteme. Höhere thermische Leitfähigkeit der Hauptisolation stellt hier eine große Herausforderung dar.

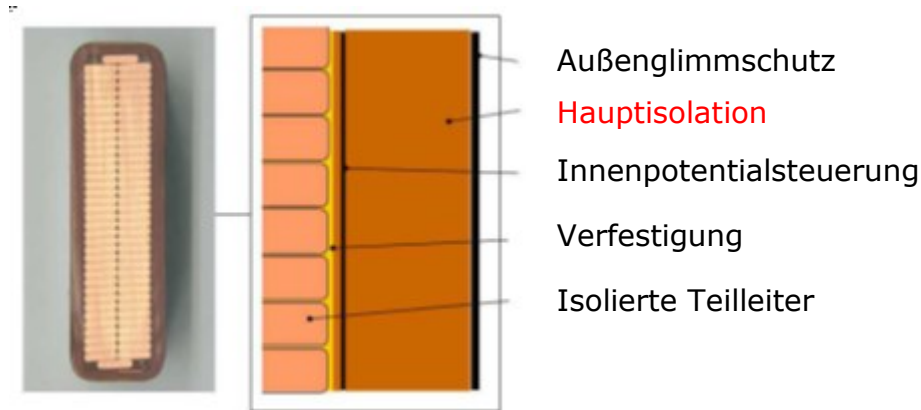


Abbildung 1 Schematische Darstellung einer Isolation



**Hauptisolation:** Verbund aus Glimmer und Reaktionsharz

Abbildung 2 Hauptisolation: Verbund aus Glimmer und Reaktionsharz

Ziel dieser Arbeit ist es, ein Isolationsmaterial mit erhöhter, thermischer Leitfähigkeit durch den Einsatz von Bornitrid, welches eine ausgesprochen hohe Wärmeleitfähigkeit besitzt, in bereits bestehende, glimmerbasierte Isolationsmaterial herzustellen.

Es soll ein Prozess entwickelt werden, welcher eine Produktion von Glimmerbändern mit maximal 20 Gew.-% Bornitrid erlaubt, der für Isolationssysteme auf polymer basierendem Bindeharz (Epoxidharzen) einsetzbar ist und industriell angewandt werden kann.

Da Bornitrid aufgrund seiner nicht-polaren Oberfläche und chemischen Inertheit limitierte Reaktivität aufweist und somit einer homogenen Verteilung im Glimmerpapier entgegenwirkt, ist eine Oberflächenmodifizierung der BN-Partikel erforderlich.

## **Aufgaben der vorliegenden Arbeit:**

„Stand der Technik-Glimmerbänder“ sollen hinsichtlich thermischer Leitfähigkeit verbessert bzw. optimiert werden. Hierfür müssen im ersten Ansatz die Bornitridpartikel hingehend Kompatibilität mit technischen Herstellungsprozessen von Isolationssystemen modifiziert werden.

Für den Glimmerherstellungsprozess muss garantiert werden können, dass keine umweltschädlichen Substanzen ins Abwasser übergehen. Weiters soll aufgrund des Einsatzes im Realbetrieb eine Vorbehandlung der Partikel vor der Oberflächenmodifizierung aus kosten- und prozesstechnischen Gründen vermieden werden.

Daher gilt es, eine Modifizierungsstrategie zu entwickeln, die den Einsatz von Bornitrid ins vorhandene, glimmerbasierte Isolationssystem erlaubt und gleichzeitig eine umweltfreundliche als auch kosteneffiziente Variante darstellt, um die Partikel im Realbetrieb einsetzen zu können.

Durch den Einsatz von Bornitrid ins Glimmerband soll letztlich die thermische Leitfähigkeit der Hauptisolation verbessert werden, wodurch letztlich geringere Wartungsabstände und somit niedrigeren Kosten entstehen sollen.

## II. Theoretische Grundlagen

### 1 Glimmer

#### 1.1 Definition, Nomenklatur, Zusammensetzung und Vorkommen

Glimmer ist der generelle Term für eine mineralogische Gruppe mit ähnlicher Struktur und ähnlichen chemischen Eigenschaften. Von der mineralogischen Seite betrachtet ist der Term „Glimmer“ nicht eindeutig definiert, jedoch wird er generell zur Gruppe der Phylite gezählt. In der Literatur wiederum wird er als eigene Gruppe der sogenannten Hydrosilikate beschrieben [5][6][7][8].

Das Prinzip der Klassifizierung von Glimmern und in weiterer Folge die Nomenklatur basieren auf der chemischen Zusammensetzung und der allgemeinen Bestimmung der Kristallstruktur. Physikalische Eigenschaften werden bei der Nomenklatur ausgeschlossen, da diese nicht die Möglichkeit bieten, zwischen den diversen Glimmerarten eindeutig zu differenzieren. Daher basiert die Klassifizierung ausschließlich auf chemischen Daten [9][10].

Trotz der großen Anzahl an Arten bildet Glimmer seine eigene Mineral-Familie mit ähnlichen Charakteristiken. Die chemische Zusammensetzung ist in der folgenden Formel dargestellt ist (Gleichung 1) [11]:



*Gleichung 1*

Hierfür gilt:

$\mathbf{X}$  =  $\text{K}^{1+}$ ,  $\text{Na}^{1+}$ ,  $\text{Rb}^{1+}$  und in manchen Fällen auch  $\text{Cs}^{1+}$ ;  $\text{Ba}^{2+}$  mit einer Koordinationzahl 12 (kubisch flächenzentriert oder als hexagonal dichteste Kugelpackung angeordnet mit jeweils 12 Nachbaratomen)

$\mathbf{Y}$  =  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Li}^{1+}$ ; selten  $\text{Zn}^{2+}$  mit einer Koordinationszahl von 6;

$\mathbf{Z}'$  =  $\text{Al}^{3+}$ , oftmals  $\text{Si}^{4+}$ , sowie  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  und  $\text{Ti}^{3+}$ ; mit einer Koordinationszahl von 4 und

$\mathbf{Z}''$  = nur  $\text{Si}^{4+}$  mit einer Koordinationszahl von 4.

Die kristallchemische Formel sollte aus chemischen Daten, Dichte und Zelldaten bestehen. Die Vorgehensweise der Formelkalkulation ist wie folgt empfohlen, vorausgesetzt, dass nur die chemischen Daten verfügbar sind:

- 1) Wenn eine solide Bestimmung von H<sub>2</sub>O gegeben ist, sollte die Formel 12 O + F Atome berücksichtigen;
- 2) Im Fall, dass kein H<sub>2</sub>O bestimmt wurde, wie in Elektronen-Mikroanalyse, ist die Annahme einer idealen Ionengruppe nötig, welche inkludiert, dass die Formel auf 22 positiven Ladungen basiert;
- 3) Basierend auf keiner H<sub>2</sub>O-Bestimmung und der Vermutung, dass eine spätere Oxidation eine Deprotonierung der Anionengruppe hervorruft, sollte die Formel aus 22 + z positiven Ladungen bestehen, wobei Z als Quantität des trivalenten Eisens definiert ist [12][13][14].

Glimmer weist eine monokline Kristallstruktur auf. Früher war es dem hexagonalen System zugeschrieben, da es eine hexagonale Kristallstruktur aufweist. Genaue Messungen ergaben jedoch, dass die Winkel nicht alle exakt 120 ° betragen. Die Härte von Glimmer beträgt zwischen 2,1 und 2,5 auf der Härteskala, welche auf der Härte von Diamant mit einem Referenzwert von 10 basiert; demzufolge ist er härter als Halit und Gips, aber weicher als Calcit.

Glimmer ist in der Natur weit verbreitet, aber an kaum einem Herkunftsort ist er in so großen Mengen verfügbar, wie es für technische Applikationen gebraucht werden würde. Von den verschiedensten Glimmertypen sind nur drei wirklich von Bedeutung für die Elektrotechnik, nämlich der Muskovit, Phlogopit und in kleinen Mengen auch der Biotit. Muskovit, welche der häufigste und somit auch der wichtigste natürliche Glimmer ist, ist in folgender Formel dargestellt (Gleichung 2) [11]:



*Gleichung 2*

Die Lücken in der Formel legen dar, dass die verschiedenen Teile in Bezug auf das jeweilige Ion zusammengehören. Die bedeutendste Überlegung von der chemischen Seite her ist die Tatsache, dass 22 positive als auch negative Ladungen auftreten. Innerhalb des Bereiches der kristallchemischen Gesetze, können

die Ladungen ausgetauscht werden, um die verschiedenen Arten von Glimmer zu bilden [11].

Muskovit ist als Kalium-Aluminium-Doppelsilikat klassifiziert. Die Färbung ist rötlich, oder auch weiß (Abbildung 3 und Abbildung 4) oder grün in verschiedenen Schattierungen, manchmal braun, teils klar, in manchen Fällen mit rötlichen oder schwarzen Flecken [15].

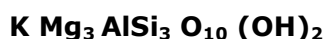


Abbildung 3 Muskovit; Sammlung f. Glimmer, Geologische Wissenschaften, FU Berlin



Abbildung 4 Muskovit, Ziegler & Co, allbiz.de, ID 1144:182

Phlogopit oder sogenannter Kreideglimmer unterscheidet sich vom Muskovit durch zwei  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen welche durch drei  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen ausgetauscht wurden und ist in der folgenden Formel dargestellt (Gleichung 3) [11]:



Gleichung 3

Phlogopit, welches auch als Bernstein bekannt ist, ist ein chemisch komplexes Kalium-Magnesium-Aluminium-Eisen-Doppelsilikat und beinhaltet eine kleine Menge an Kristall- oder Konstitutionswasser verglichen mit dem vorher erwähnten Muskovit. Hierbei ist die Mürbheit, welche auch als Weichheit charakterisiert ist, ausschlaggebend und könnte auch der Grund für die höhere Temperaturstabilität sein. Verglichen mit Muskovit, welcher zwischen 600 und 650 °C kalziniert und hierbei zu einem Verlust der soliden Kristallstruktur führt; bleibt Phlogopit in diesem Temperaturbereich fast unbeeinträchtigt [15].

Als Kalzinierung bezeichnet man das Erhitzen von festen Stoffen mit dem Ziel, diese zu entwässern oder zu zersetzen [16].



Die Kalzinierung des Konstitutionswassers ist der Grund der Trübung des bis dato völlig durchsichtigen Kristalls. Die höhere Temperaturstabilität (900 bis 1000 °C) von Phlogopit ist der Grund für den Einsatz in Heizgeräten. Die Farbe ist bernstein bis rötlich-bernstein (Abbildung 5 und Abbildung 6) [15].



Abbildung 5 Phlogopit; johnbetts-fineminerals online museum



Abbildung 6 Phlogopit; Koksha valley

Der Biotit oder Eisenglimmer (der gewöhnliche schwarze Glimmer) ist ein Phlogopit, welcher Eisenionen im Austausch für einige Magnesiumionen hat, und ist in folgender Formel dargestellt (Gleichung 4) [11]:



Gleichung 4

Die chemische Zusammensetzung von Biotit ist sehr kompliziert. Es kommt in großen Kristallen vor, seine Färbung ist fast immer recht dunkel, meistens völlig schwarz (Abbildung 7 und Abbildung 8). Aufgrund der sehr dunklen Färbung sind die auftretenden Einschlüsse kaum zu erkennen, manchmal sieht man sie überhaupt nicht. Die Anwendung von Biotit für elektrotechnische Zwecke ist mühsam und scheitert aufgrund seiner hohen Oberflächenleitfähigkeit innerhalb der Schichten.

Der Grund dafür sind metallische, unsichtbare Einschlüsse und mikroskopische kleine Schnitte [15].



Abbildung 7 Biotit; R.Weller/Cochise College; [skywalker.cochise.eduonline](http://skywalker.cochise.eduonline)



Abbildung 8 Biotit; [johnbetts-fineminerals.com](http://johnbetts-fineminerals.com); Mineralmuseum

Neben den beschriebenen Glimmerarten gibt es weitere Möglichkeiten der Substitution mit relativ seltenen Ionen wie z.B. Cr, V, Ta, Cs und Rb. [8][17].

## 1.2 Kristallstruktur

Glimmer besteht aus abwechselnden Schichten von Silikat und Kieselsäure, wobei jede Schicht von der nächsten durch z.B. Kaliumionen getrennt ist. Zwischen den Schichten herrschen nur schwache Bindungen, welche zur leichten Spaltbarkeit des Glimmers führen und gleichzeitig eine hohe Elastizität zur Folge haben. Eine weitere Konsequenz ist die stärkere Kalzinationswirkung unter Einwirkung hoher Temperaturen, die dann eintritt, wenn die zwischengelagerten Kationen wie Kalium, Calcium, Magnesium oder Natrium etc. durch Anionen ausgetauscht werden.

Glimmer wird häufig als Schichtsilikat bezeichnet, wobei die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder ein flächenförmiges Gebilde formen, das jeweils über ein Sauerstoffatom der Basis verbunden ist. Je nach Glimmerart, wie oben beschrieben, werden die  $\text{SiO}_4$ -Tetraederlayer durch Kationen zusammengehalten (z.B. Aluminium, Eisen etc.)

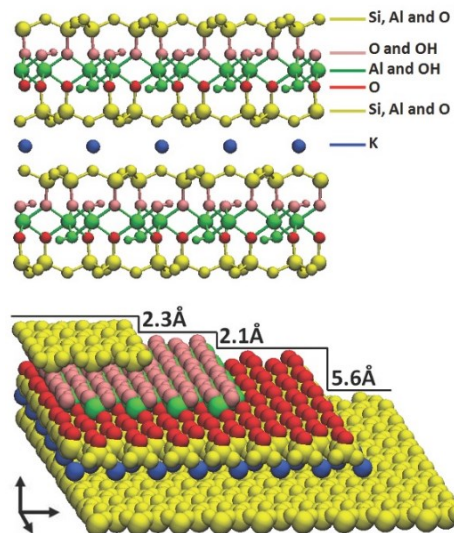


Abbildung 9 Struktur von Muskovitglimmer

Abbildung 9 zeigt ein atomares Modell von Glimmer mit zwei benachbarten Schichten, die durch ein Kaliumion zusammengehalten werden. Innerhalb jeder Schicht, keilen die Tetraederschichten, (welche Silizium, Aluminium und Sauerstoff enthalten) die oktahedralen Schichten (welche Aluminium, Sauerstoff und Wasserstoff enthalten) dazwischen ein. Die Atome sind hier nicht nach ihrer Identität eingeteilt, um das Modell besser interpretieren zu können.

Abbildung 9 zeigt weiters eine schematische Darstellung von Glimmer. Die oberste Schicht stellt die Grundoberfläche dar (gelb), gefolgt von der Schicht aus Sauerstoff Atomen und Hydroxylgruppen, die kovalent an die oktahedralen Aluminiumatomen gebunden sind (rosa). In Rot dargestellt sind die Sauerstoffatome, die kovalent an die Silizium- und Aluminiumatome in der unteren tetrahedralen Schicht gebunden sind. Ganz unten befindet sich schließlich die der Basisoberfläche (gelb) [18].

## 1.3 Physikalische und chemische Eigenschaften von Glimmer

Die verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften von kommerziell erhältlichen Glimmertypen Muskovit und Phlogopit sind in Tabelle 1 zusammengefasst:

Tabelle 1 Zusammenfassung der Eigenschaften von Muskovit und Phlogopit [6].

Eigenschaft	Einheit	Muskovit	Phlogopit
<b>Thermische Eigenschaften</b>			
Schmelztemperatur	°C	1200 to 1300	1200 to 1300
Kalzinierungsbeginn	°C	550 to 650	750 to 900
Langfristige, thermische Stabilität	°C	500	700
Thermische Leitfähigkeit	W/m·K	0.25 to 0.75	ca. 1.7
Wärmeausdehnungskoeffizient	K <sup>-1</sup>	90 × 10 <sup>-7</sup>	135 × 10 <sup>-7</sup>
Spezifische Wärme	J/g·K	0.06	0.26
Brennbarkeit		brennbar	brennbar
<b>Mechanische Eigenschaften</b>			
Dichte	g/cm <sup>3</sup>	2.6 to 3.1	2.6 to 3.2
Härte (mobs)	N/mm <sup>2</sup>	2.8 to 3.2	2.5 to 2.7
Druckfestigkeit	N/mm <sup>2</sup>	200 to 400	150 to 300
Scherfestigkeit	N/mm <sup>2</sup>	250	110
E-modul ( <i>d</i> = 250 µm)	N/mm <sup>2</sup>	180 × 10 <sup>-3</sup>	170 × 10 <sup>-3</sup>
<b>Elektrische Eigenschaften</b>			
Permittivität	ε	6 to 8	5 to 6
Dielektri. Verlustfaktor (tan δ)		3 × 10 <sup>-4</sup> (10 <sup>6</sup> Hz)	10 to 100 × 10 <sup>-4</sup>
Durchschlagsfestigkeit (20°C, 50 Hz)	KV/mm	60 to 70 (up to 1 mm)	50 (up to 1 mm)
Kriechstromfestigkeit	KB-wert	>600	>600
Glimmbeständigkeit		glimmbeständig	glimmbeständig
<b>Sonstige physikalische/chemische Eigenschaften</b>			
Brechungszahl		1.56 to 1.61	1.58 to 1.61
Strahlungsresistenz		Sehr gut	Sehr gut
Beständigkeit gegen organische Lösungsmittel		resistent	resistent
Säurebeständigkeit		beständig (ausser Flusssäure)	beständig (ausser heisse Säuren)
Ölbeständigkeit		beständig	beständig
Farbe		rötlich, grün, farblos, braun	Bernstein, grün
Physiologische Auswirkung		Keine vorbeugenden Maßnahmen notwendig	
Menge an kristallinegebundenem Wasser in %		4.5	3

Speziell für den Einsatz als elektrische Isolation ist Glimmer gegenüber allen vergleichbaren Materialien prädestiniert aufgrund seiner extrem hohen Temperaturresistenz und dem niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

Die Schmelztemperatur des natürlichen Glimmers ist im Bereich von 1200 – 1300°C. Die hohe Schmelztemperatur sagt jedoch nichts über die Temperaturbeständigkeit aus. Da natürlicher Glimmer ein Hydrosilikat ist, beinhaltet er normalerweise eine bestimmte Menge an kristallgebundenem Wasser. Abhängig von der chemischen Struktur tritt die Kalzinierung bei einer bestimmten Temperatur ein, was bedeutet, dass die Kristallbindung aufbricht, Wasser frei wird und sich dadurch manche der ursprünglichen Eigenschaften verändern.

Daher ist auch die Kalzinierungstemperatur von Bedeutung, wenn es darum geht, die Glimmerqualität zu bewerten [11]. Glimmer ist nicht brennbar, hat gute dielektrische Eigenschaften und eine hohe Durchschlagsfestigkeit. Weiters ist er kriechstromfest und glimmbeständig und daher die erste und einzige Wahl, wenn es um den Einsatz in Hochvoltisolationen geht.

## **1.4 Glimmer in der technischen Anwendung**

Die größten Glimmerdepots befinden sich in Indien (Muskovit), Kanada (Phlogopit), Argentinien und Brasilien (Muskovit), Madagaskar (Phlogopit), Afrika (Muskovit) und in den USA (Muskovit) [11].

Wie zuvor erwähnt, ist Glimmer ein Naturprodukt, welches kommerziell in großen Stücken als so genannter Block-Glimmer erhältlich ist. Durch das Spalten des Block-Glimmers in dünne Schichten entsteht schließlich der Split-Glimmer [19].

Die große Vielfalt an Qualitätsglimmer, welcher meist in der Form von Splittings genutzt wird, wird hauptsächlich in der Elektrotechnik eingesetzt. In den 1970ern wurden Splittings hauptsächlich für die Herstellung sogenannter Vakuumtubes und Kondensatoren verwendet [20].

Splittings dienen hauptsächlich der Produktion von sogenanntem Pressglimmer, der auch bekannt ist als Mikanit oder Mikafolium. In dieser Form wird er in elektrotechnischen Anwendungen eingesetzt. Aufgrund seiner Stärke und der speziell-

len Eigenschaften kann er auch nicht durch andere Materialien ersetzt werden [21][22][23].

Der kommerzielle Wert von Glimmer hängt von zwei Hauptfaktoren ab. Der erste ist die Größe, welche durch erfahrene Hersteller leicht kontrolliert werden kann. Der zweite ist die Qualität, deren Bewertung eine Menge Erfahrung voraussetzt. Für die Qualität sind drei Faktoren ausschlaggebend: (1) die grundlegende Farbe; (2) die Reinheit und (3) die Abwesenheit von Fehlern im Kristall. Der beste Glimmer sollte in leicht-rosa Schattierungen glänzen und einer Dicke von 0,1 mm entsprechen, frei von Einschlüssen, planar als auch frei von Rissen sein [15]. Es wurden auch viele Experimente zur Verwendung von Glimmer niederer Qualität durchgeführt [15][22][23][24][25][26].

Tabelle 2 zeigt die große Bandbreite an Einsatz von Glimmer in industriellen Anwendungen.

*Tabelle 2 Einsatz bzw. Anwendung von Glimmer [11].*

<b>Anwendung/Gerät</b>	<b>Beispiele für Anwendungen</b>
Elektrische Geräte	Spulen von Spannungsmessern, Stromwender, Wechselrichter, Hochspannungsgleichrichter, Drehfeldspulen, Hochspannungstransformatoren, Wärmefallen
Rundfunkgeräte, TV, Radar	Festkörpersysteme, Kondensatoren, Röhren, Mikrowellenfenster, Transistorabschirmungen
Elektrische Beleuchtungsgeräte	Bogenlampen, große Glühlampen, Unterlagen für Lampenschirme, Neonleuchten, Dimmerschalter, Blinkanlagen
Verschiedene elektrische Anwendungen	Sicherungsabdeckungsplättchen, Zündkerzen für hochverdichtende Motoren, Dichtscheiben, Isolatoren
Elektrische Haushaltsgeräte	Kaffeemaschinen, Zigarettenanzünder, Lockenwickler, Bügeleisen, Tauchsieder, Dauerwellenerzeuger, Raumerhitzer, Toaster, Vibratoren, Waffeleisen, Haartrockner
Elektrische Überwachungssysteme	Gitterwiderstände, Pyrometer, Relais, elektrische und thermische Regler
Mechanische Anwendungen	Zifferblätter, Membranen für Hörhilfen, Herz-Lungen-Maschinen, Sauerstoffbeatmungsgeräte, Dichtungen von Hochtemperaturmessgeräten, Laternenfenster und Kamine, unzerbrechliche Schutzbrillen, Lambdaviertelplatten für optische Instrumente, Sichtfenster an Öfen, synthetische optische Kristalle
Industrielle elektrotechnische Anwendungen	Riffelwalzen, Leimtöpfe, Bleibäder, Geräte für lokale Erwärmung, diverse Heizelemente, Löteisen, Thermostate

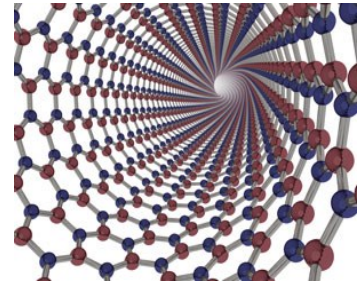
Zusätzlich ist der große Umfang an Einsatzmöglichkeiten sämtlicher sogenannter Mahlglimmer und Glimmer Pulver, die wie folgt aufgelistet sind (nicht nur elektrotechnische Anwendungen), bemerkenswert:

- Farbzusatz (Farbindustrie)
- Füllmaterial (Gummiindustrie)
- Füllmaterial (Pressstoffe)
- Seidenglanz (Tapetenproduktion)
- Ummantelung von Schweißstäben
- Zusatz zum Außenputz (Bauindustrie)
- Eisenglimmer für Korrosionsschutz-Anstriche

Glimmerpulver übertrifft andere Flake-artige Silikapulver hauptsächlich dadurch, dass die Flakes sehr dünn, sehr elastisch, glatt und säurebeständig sind. Weiters ist die Reissfestigkeit signifikant höher [27][28].

Die Vorzüge von Glimmer als Isoliermaterial in der elektrischen Industrie sind die hohe Durchschlagsfestigkeit sowie die Stabilität der Durchschlagsfestigkeit bei allen elektrotechnisch relevanten Temperaturen. Nur bei der Kalzinierungstemperatur von 650 °C kann die Durchschlagsfestigkeit Verluste erleiden [15].

## 2 Boritrid



### 2.1 Allgemeine Grundlagen

Bornitrid ist ein Material, welches zu Beginn des 19. Jahrhunderts erstmals synthetisiert wurde, kürzlich jedoch auch in der Natur entdeckt wurde. Es besteht aus gleicher Anzahl an Bor- und Stickstoffatomen und trägt die chemische Formel BN [29][30][31].

Viele einfache anorganische Verbindungen wie z.B. Natriumchlorid oder Eisenoxid sind allgemein weitgehend bekannt, wohingegen Bornitrid weit weniger Bekanntheit genießt, als man dieser Verbindung zuschreiben sollte. Dies mag darauf zurückzuführen sein, dass es keine natürlichen Quellen für Bornitrid gibt und es erst Anfang des 19. Jahrhunderts erstmals im Labor produziert wurde. Zum ersten kommerziellen Einsatz kam es um 1940 [32].

Bor und Stickstoff sind im Periodensystem Nachbarn des Kohlenstoffes und die atomaren Radien von Bor und Stickstoff sind ähnlich denen des Kohlenstoffes. Als Summe haben Bor und Stickstoff die gleiche elektrochemische Wertigkeit bzw. Oxidationszahl. Aus diesem Grund ist es nicht überraschend, dass Bornitrid und Kohlenstoff Ähnlichkeiten in ihrer Kristallstruktur aufweisen [31].

### 2.2 Strukturvorkommen

Bornitrid tritt in folgenden Strukturen auf:

***α-BN***: Bestehend aus mehreren Schichten einer planaren, hexagonalen, wabenartigen Kristallstruktur stellt diese die stabilste Form dar und ist der Kristallstruktur von Graphit sehr ähnlich und wird auch als „weißer Graphit“ bezeichnet [33][34]. Hexagonales Bornitrid besteht aus  $sp^2$ -gebundenen, zweidimensionalen Schichten, wobei Stickstoff und Bor abwechselnd vorkommen. Diese Layer sind übereinander geschichtet, über van der Waals Kräfte gebunden und bilden so einen hoch anisotropen, dreidimensionalen Kristall. Innerhalb einer Schicht sind die Boratome über eine starke kovalente Bindung an die Stickstoffatome gekop-



pelt [35][36][37]. In der hexagonalen Form gibt es zwei Modifikationen, welche sich in der Abfolge der Stapelung der Schichten unterscheiden. Das hexagonale BN-Kristallgitter, welches in Abbildung 10 dargestellt ist, besteht aus einem Stapelarrangement entlang der c-Achse der planaren Schichten hexagonaler Ringe, wobei Bor und Stickstoff abwechselnd die Ecken besetzen. Diese Struktur wurde erstmals von Pease im Jahre 1952 beschrieben [38][39].

***r-BN***: Das rhombohedrale Bornitrid, als zweite graphit-ähnliche Modifikation (Abbildung 11), zeigt eine ABCABC Schichtsequenz. Weiters existiert noch eine Variation an hexagonalen Phasen mit weniger definierten, dreidimensionalem Arrangement: das turbostratische BN (t-BN) mit einer willkürlichen Layer-Stapelung [40].

***c-BN***: Diese Modifikation ist analog der Kristallstruktur von Diamant. Diese Form ist weniger stabil als die hexagonale Struktur. Das kubische Bornitrid besitzt die Form der Zinkblenden-Struktur [41][42]. Diese Struktur macht Bornitrid zum zweithärtesten Material der Welt. Es ist schwierig herzustellen und erfordert hohe Temperaturen als auch hohe Drücke [41][43]. Es wurde erstmals erfolgreich von Wentorf im Jahre 1957 synthetisiert [44][45][46][47][48]. Die Veröffentlichung der Entdeckung von c-BN 1957 hat offengelegt, dass der niedrigste Druck und die niedrigste Temperatur, die bei der Herstellung eingesetzt wurden, bei 6.2 GPa und 1350 °C lagen. Der Name „Borazon“ wurde für kubisches Bornitrid vorgeschlagen und Wentorf berichtete, dass es hart genug sei, um Diamant zu schneiden [45]. Wie schon erwähnt, ist c-BN das härteste Material gleich nach Diamant, und der spezielle Vorteil des kubischen Bornitrids gegenüber dem Diamant ist die „Inertheit“ in Bezug auf Eisengruppenmetalle sogar bei hohen Temperaturen über 1600 K. Die Oxidationsresistenz von c-BN ist auch höher als die von Diamanten aufgrund der Bildung von  $B_2O_3$  an der Luft, welches die Oberfläche vor weiterer Oxidation schützt [38].

Die kubische Sphalerit-artige Modifikation von Bornitrid besteht aus dicht gepackten Schichten von Bor- und Stickstoffatomen (Abbildung 13). Die B-N Bindungen sind stark kovalent, Bor und Stickstoff zeigen tetrahedrale Koordination ( $sp^3$ -Hybridisierung). Jedes Bor liegt in der Mitte eines regulären Tetraeders welcher aus vier Stickstoffatomen in dessen Ecken besteht. Abwechselnd ist jedes Stickstoffatom von 4 Boratomen umgeben.

Zu beachten ist, dass die h-BN Phase nicht unter Druck in die kubische, sphalerit-Modifikation umgewandelt werden kann. Aufgrund der Änderung der dreidimensionalen Ordnung der B-N Bindungen würde dies ein Brechen eben jener Bindung voraussetzen [38].

**w-BN:** Die Wurtzit Form von Bornitrid hat die gleiche Struktur wie Lonsdaleit (hexagonaler Diamant), eine seltene Form von Kohlenstoff. Wie in der kubischen Form, sind die Stickstoff und Boratome in einem Tetraeder angeordnet, jedoch sind die Winkel zu den Nachbartetraedern unterschiedlich [49].

Diese Form des Bonitrids, welches analog zum hexagonalen Diamant ist und zu einer Wurtzit-artigen Struktur kristallisiert (Abbildung 12), wurde erstmals im Jahre 1963 synthetisiert [38][46]. Es kann in einem diffusionslosen Mechanismus von der hexagonalen Form durch statischen Druck oder dynamischer Schock Kompression umgewandelt werden. Die Grenzen der thermodynamischen Stabilität sind jedoch nicht sehr genau definiert.

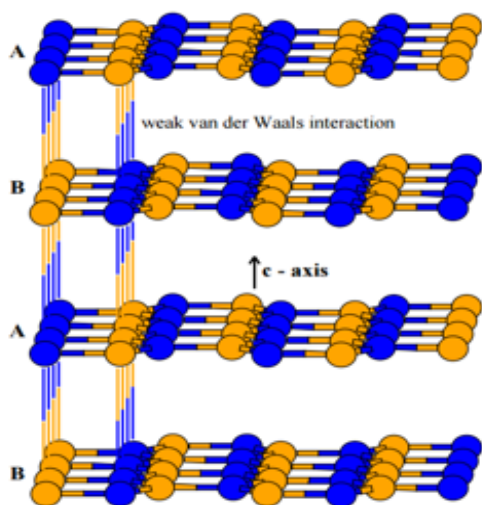


Abbildung 10 hexagonal (h-BN)

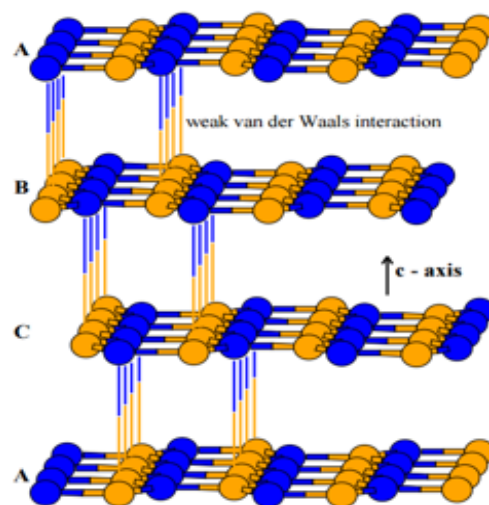


Abbildung 11 rhombohedral (r-BN)

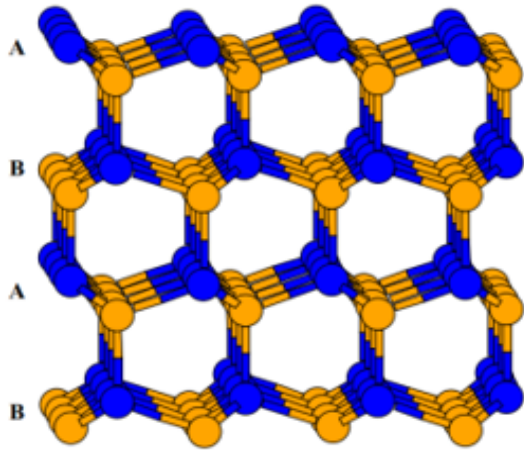


Abbildung 12 wurtzitartig (w-BN)

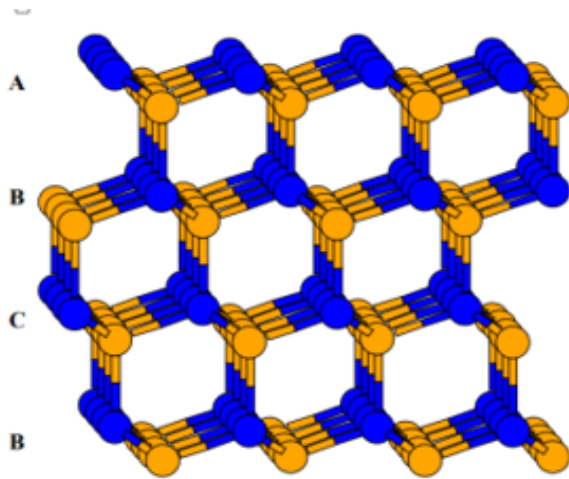
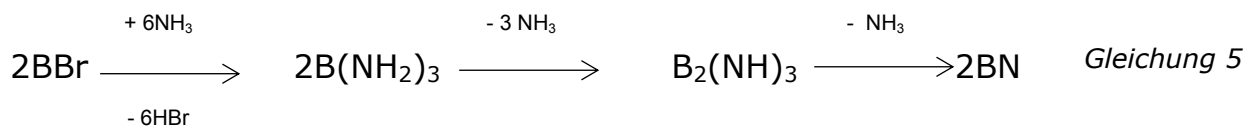


Abbildung 13 kubisch (c-BN)

## 2.3 Synthese von Bornitrid

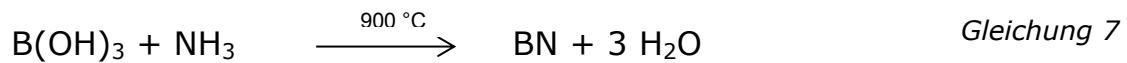
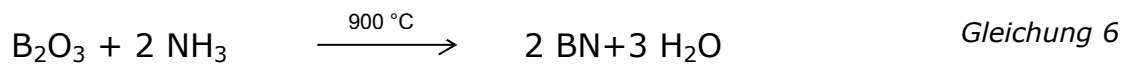
Bornitrid kann u.a. bei Weißglut aus den jeweiligen Elementen bzw. in besonders reiner Form durch die Umsetzung von Borbromid mit flüssigem Ammoniak hergestellt werden, wobei erst Boramid, anschließend Borimid und bei einer Temperatur von 750 °C schließlich Bornitrid entsteht (Gleichung 5) [50]:



### Produktion von $\alpha$ -BN Pulver

Hexagonales  $\alpha$ -BN wurde zum ersten Mal von Balmain [51][52] in der Mitte des 19. Jahrhunderts hergestellt. Obwohl eine Vielzahl an generellen Methoden für die Herstellung von Bornitrid bekannt sind [53][54], haben 3 Reaktionen hauptsächlich praktische Anwendung in Industriemaßstab gefunden:

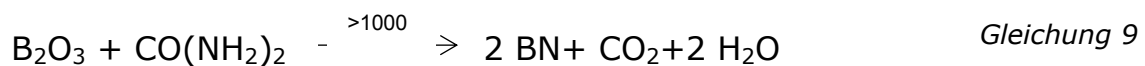
(1) Reaktion von Boroxid oder Borsäure mit Ammonium in Anwesenheit eines Füllstoffes (z.B. Kalziumphosphat) (Gleichung 8 und ) [55][34].



Das amorphe Bornitrid besteht aus ca. 92 – 95 % BN und 5- 8 % Borsäure.

Eine zweite Hitzebehandlung zur Aufreinigung und Kristallisation wird bei >1500 °C und unter N<sub>2</sub> (Gleichung 11) durchgeführt um einen Reinheitsgrad von >98 % zu erhalten. Diese Hitzebehandlung bzw. das Ausglühen führt zur Kristallisation des Bornitrids, wobei die Größe des Kristallits mit der Glühtemperatur steigt [56][34].

(2) Reaktion von Boroxid mit einer organischen Stickstoffverbindung (z.B. Harnstoff) ( ):



(3) Nitridierung von Calciumhexaborid in Anwesenheit von Borsäure:



## 2.4 Allgemeine Eigenschaften

Hexagonales Bornitrid ist als weitgehend hitzebeständig und als Schmiermittel bekannt. Die öligen Eigenschaften sind aufgrund der schwachen Bindung zwischen angrenzenden hexagonalen Schichten zurückzuführen, die eine leichte Abscherung ermöglichen. BN behält seinen niedrigen Reibungskoeffizienten bis zu

900 °C, wohingegen andere Schmiermittel, inklusive Graphit, bereits bei niedrigeren Temperaturen oxidieren [57][34].

Die hitzebeständigen Eigenschaften werden von exzellenter Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit unterstützt. Anwendungen von Bornitrid sind:

- Isolatoren für Hochtemperaturöfen (eingesetzt als Verbindungsmaterial für Heizelemente)
- Schutzeinrichtung und Isolation für Thermoelemente
- Brechringe für das horizontale Stranggießen von Stahl.

Diese Anwendungen basieren hauptsächlich auf der chemischen Inertheit, thermischen Stabilität und nicht-benetzbaren Eigenschaften dieser Verbindung [57][34][58].

Bornitrid wird außerdem mit Aluminium für feuerfeste Materialien, in Siliziumnitrid Compositstrukturen und mit Elastomeren und Thermoplasten eingesetzt [59].

Andere wichtige Eigenschaften von Bornitrid sind neben der hohen Temperaturbeständigkeit die Temperaturschockresistenz, die hohe thermische Leitfähigkeit, die Nicht-Toxizität und die umwelttechnische Sicherheit [60][34][61][62].

## 2.5 Thermische Stabilität

Hexagonales und kubisches (vermutlich auch Wurtzit-BN) zeigen beachtliche chemische und thermische Stabilität. Hexagonales Bornitrid ist stabil gegen Zersetzung bis zu Temperaturen von über 1000 °C an der Luft, 1400 °C im Vakuum und 2800 °C in einer inerten Atmosphäre.

Die thermische Stabilität kann wie folgt zusammengefasst werden:

- An der Luft bzw. Sauerstoff:  $B_2O_3$  Schutzschicht verhindert weitere Oxidation bis zu  $\sim 1300$  °C; keine Umwandlung in die hexagonale Form bei 1400 °C
- In Stickstoff: teilweise Umwandlung zu h-BN bei 1525 °C nach 12 h
- In Vakuum ( $10^{-5}$  Pa): Umwandlung zu h-BN bei 1550 – 1600 °C

## 2.6 Thermische Leitfähigkeit

Es ist bekannt, dass hexagonales Bornitrid eine der höchsten Wärmeleitfähigkeiten (basal plane: bis zu 400 W/mK bei Raumtemperatur) verglichen mit anderen Materialien besitzt, was nahezu der Wärmeleitfähigkeit von Kupfer und Silber entspricht [63]. Das steigende Interesse an hexagonalem Bornitrid wurde hervorgerufen durch die Suche nach einem elektrisch isolierendem Gegenstück von Graphen, welches für Wärmemanagement –Anwendungen einsetzbar ist [63][64][65].

Angesichts der raren Kombination von elektrisch isolierendem Verhalten und außergewöhnlich hoher thermischer Leitfähigkeit ist hexagonales Bornitrid ein vielversprechender Kandidat für die nächste Generation von Wärmemanagement-Materialien. Trotz dieser beachtlichen Eigenschaften sind „wenigschichtige hBN“-Kristalle ungeeignet für viele praktische Anwendungen, welche thermisch leitfähige Schichten erfordern. Diese Ansprüche können jedoch durch Erzeugung von Laminaten aus dünnen (vorzugsweise mehreren Monolayern) an hBN-Kristallen erreicht werden [63].

Für gewöhnlich zeigen die kommerziell erhältlichen „bulk hBNs“ eine laminierte, plättchenartige Struktur mit einer Dicke, die bis zu hunderten Nanometer reicht.

Die mechanischen Eigenschaften von niedrigdimensionalen BN Nanostrukturen sind vergleichbar mit denen von „bulk hBN“ und sind in (Tabelle 3) zusammengefasst:

Tabelle 3. Eigenschaften von niedrigdimensionalem und bulk hBN Materialien

BN Strukturen		E-Modul [TPa]	Bruchfestigkeit [GPa]	Therm. Leitfähigkeit [W/mK]	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
1D	BNNTs	0,5 – 0,3	33	~180-300	212-254
	Bamboo-like BNNTs [12]	0,225	8	-	-
2D	BNNs(monolayer)*	0,72-0,95	70-217	>600	~2600
Bulk	h-BN	0,811	-	390	<10

\*Alle Werte für die 2 D BNNs (Monolayer) sind von theoretischen Studien, andere hingegen sind von experimentellen Ergebnissen

BNNT steht für Boron Nitride Nanotubes. Dies sind strukturelle Analoge zu Carbon Nanotubes, in denen Kohlenstoffatome wechselweise durch Stickstoff- und Boratome substituiert werden. CNTs und BNNTs werden als stärkstes Leichtgewichts-Nanomaterial gesehen, wobei jedoch BNNTs eine höhere Oxidationsresistenz und höhere thermische Leitfähigkeit als CNTs aufweisen. Diese Eigenschaften machen die BNNTs für den Einsatz als mechanisches Verstärkungsmaterial, transparente Großteilkomposite, Hochtemperatur-Anwendungen sehr beliebt [66].

BNNS sind Bornitrid Nanosheets und stellen zweidimensionale Kristalle dar, die aus Bor und Stickstoff Atomen in hexagonaler Form bestehen und außergewöhnliche, physiochemische Eigenschaften besitzen [67].

Im Gegensatz zu Kohlenstoffmaterialien, deren thermische Leitfähigkeit durch freie Elektronen und Phononen bestimmt ist, ist die thermische Leitfähigkeit in elektrisch-isolierenden BN-Materialien ausschließlich durch Phononen bedingt. Es wurde gezeigt, dass die thermische Leitfähigkeit von Kohlenstoff Materialien mit einer sinkenden Material-Dimensionalität ansteigt [68]. Ebenso wurde in BN Materialien ein Anstieg der thermischen Leitfähigkeit unter Ausdünnung des BN zu einem Monolayer theoretisch vorhergesagt [69].

## **2.7 Modifizierung von Bornitrid**

### **2.7.1 Einleitung**

Wie in den vorhergehenden Kapiteln bereits erwähnt, ist Bornitrid als idealer Füllstoff mit der einzigartigen Kombination aus hoher Wärmeleitfähigkeit bei gleichzeitiger elektrischer Isolation, einer niedrigen Dielektrizitätskonstanten, exzellenter Schmier- und Trennwirkung, hoher Temperaturbeständigkeit, schlechter Benetzbarkeit durch viele Metallschmelzen und Umweltfreundlichkeit zu sehen [70].

Aufgrund dieser Eigenschaften ist es ein beliebter Füllstoff, welcher durch geeignete Funktionalisierung eine Vielzahl neuer Eigenschaften aufweisen könnte. Die schlechte Benetzbarkeit mit Wasser als auch die chemische Inertheit stellen jedoch eine große Herausforderung dar.

Obwohl die Modifizierung von BN keine einfache Aufgabe darstellt, sind dennoch einige Strategien zur erfolgreichen, chemischen Modifizierung entwickelt worden [71].

Allgemein gilt, dass die Reaktion von h-BN und auch von Graphit an deren „basal plane site“ immer die Öffnung der polarisierten oder gleich konjugierten  $\pi$ -Bindung involviert. Daher sollten die neu generierten Bindungen immer als gerade Zahl auftreten. Wenn eine funktionelle Gruppe eine Einfachbindung mit B oder N bildet, sollte eine Ausgleichsgruppe an das ungepaarte N- oder B-Atom angehängt werden, um die Gesamtladung zu kompensieren. Einige funktionelle Gruppen können überbrückende Bindungen ausbilden, wenn eine BN  $\pi$ - Bindung gebrochen wird, ähnlich zur Epoxidierung von C=C Doppelbindungen. Das einfachste, funktionalisierte BN-Strukturmodell hat für gewöhnlich zwei Gruppen an die benachbarte B-N Einheit angefügt. Jedenfalls zeigen experimentelle und theoretische Studien über die chemische Modifizierung eines konjugierten C-Systems, dass wenn die Ladungen gesättigt sind, die gebundenen, funktionellen Gruppen nicht durch die benachbarten Positionen begrenzt werden [71][72][73][74][75][76][77]. Solche Phänomene könnten auch im Falle eines h-BN Systems auftreten.

Da die B-N-Bindungen in einer h-BN-Struktur eine Teilionizität haben, sind ihre B- und N-Atome partiell positiv und negativ geladen. Diese Eigenschaft macht die B-Seite für nukleophile Gruppen angreifbar, während die N-Seiten für elektrophile Gruppen reaktiv sind. Da die B-N Bindungen in einer h-BN stark polarisiert ist, trägt das B-Atom eine positive Partialladung und reagiert somit als elektronenarmes Reaktionszentrum, und das N-Atom ist partial negativ geladen, reagiert also als elektronenreiches Zentrum. Eine Übersicht über mögliche Funktionalisierungen stellt Abbildung 14 dar, die im folgenden Punkt ausführlich beschrieben wird.



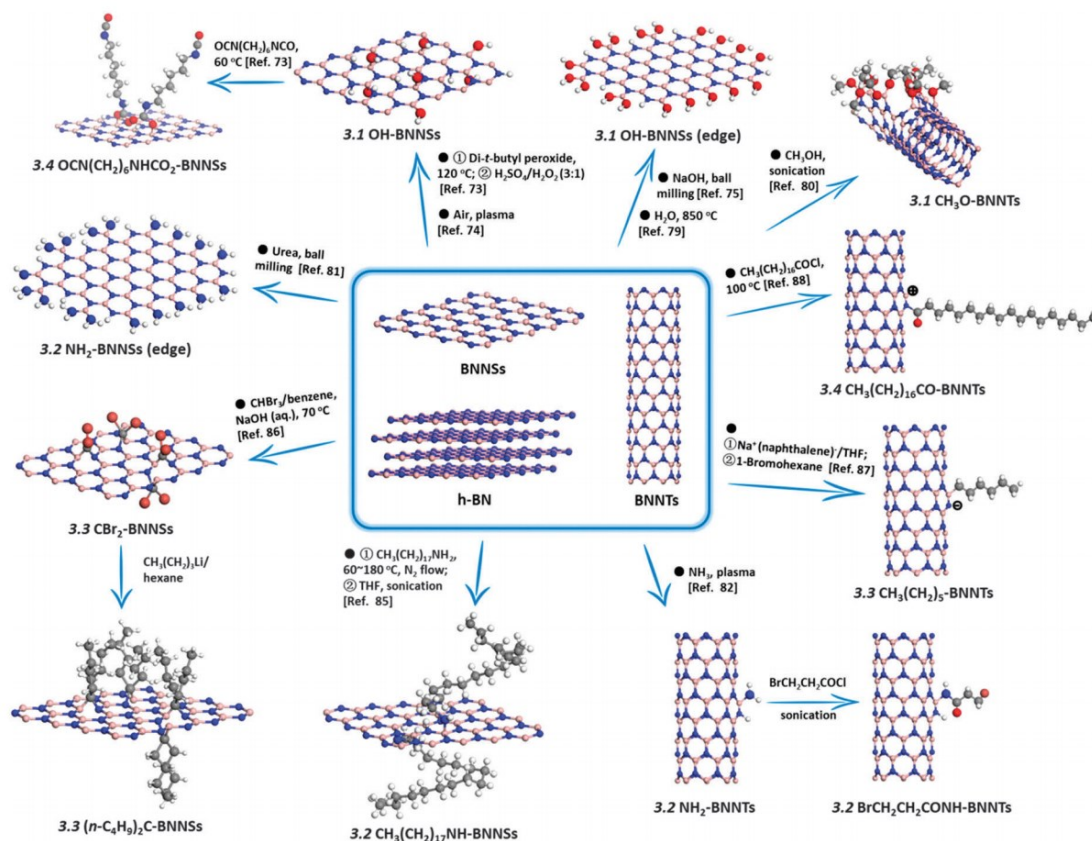


Abbildung 14 Zusammenfassung chemischer Funktionalisierungsstrategien von h-BN bulk-/Nanomaterialien [71]

## 2.7.2 Funktionalisierungsstrategien nach funktionellen Gruppen

### 2.7.2.1 Hydroxyl (-OH)

Eine OH-Gruppe kann kovalent ans elektrophile Boratom einer BN-Nanostruktur gebunden werden, welche die wichtigste funktionelle Gruppe für die chemische Modifizierung von Bornitrid darstellt.

Geht man von BNNTs (BoronNitride NanoTubes) oder BNNs (BoronNitride NanoSheets) als Vorläufer aus, stehen mehrere Möglichkeiten zur Präparation von OH-BN-Derivaten zu Verfügung: Hierzu zählen eine Plasmabehandlung, hydrothermische Reaktionen mit NaOH, Einsatz von Kugelmühlen mit Hilfe von NaOH und Reaktionen mit H<sub>2</sub>O unter hohen Temperaturen.

Eine weitere Möglichkeit wurde von Zhi et al. beschrieben, der eine Hydroxylierung von BNNTs durch chemische Reaktion von BNNTs mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> beschrieben hat.

Bei dieser Methode dissoziiert  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Autoklaven und generiert OH-Radikale, die bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  mit den BNNTs reagierten. Die OH-Gruppe wurde chemisch an die B-Site von BNNTs gebunden und mittels XPS und IR-Spektroskopie verifiziert [78][79] .

Ein einfacherer Weg zur Generierung von OH-Gruppen wurde später durch Lin et. al. entdeckt. Hier wurden die hydroxylierten BNNSs direkt über Ultraschallbehandlung von hBN-Pulvern in Wasser hergestellt [80] .

Coleman et. al. führten durch den Einsatz von di-t-butyl-Peroxid zuerst Alkoxygruppen an der BNNS Oberfläche ein und behandelten diese anschließend mit  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ . Dies führte dazu, dass die gebundenen t-butoxy-Gruppen zu OH-Gruppen hydrolysiert wurden [81].

Weng et. al. konnten kürzlich eine einfachere Nachbehandlungsmethode finden um OH-BNNS herzustellen, indem die BNNSs einer Plasmabehandlung ausgesetzt wurden [82]. Diese beruht darauf, dass Luft Sauerstoff und Feuchtigkeit enthält und dadurch wiederum OH-Radikale unter Plasmabedingungen generiert werden. Die OH- und RO- Radikale reagieren mit den B- und N-Atomen der BN-Oberfläche eher willkürlich, was in weiterer Folge vermuten lässt, dass auf gleicher Ebene als auch an den Randpositionen eine Funktionalisierung stattfindet. Die resultierenden  $\text{sp}^3$  N-O-Bindungen sind vermutlich nicht stabil und würden degeneriert oder durch andere Gruppen ersetzt werden.

Eine weitere, von den obig genannten Methoden weitgehend abweichende Methode, haben Weng et.al. entwickelt [83]. Hier wird ein Hydroxylgruppen-tragender B-Vorläufer (Abbildung 15) genutzt um die Kohlenstoffkomponente in einem N-reichen  $\text{C}_3\text{N}_4$  Festkörper bei moderaten Temperaturen zu ersetzen. Hier werden keine Nachreaktionen erwartet. Die Ergebnisse der XPS-Analysen zeigten, dass 88% der B-Atome hydroxyliert werden konnten.

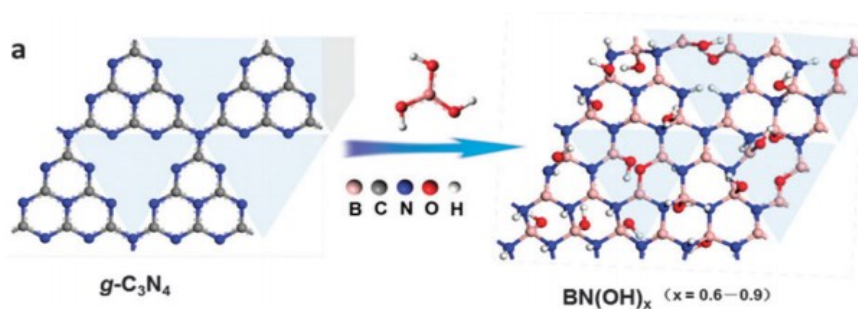


Abbildung 15 Hydroxylgruppen-tragender B-Precursor wird genutzt um die Kohlenstoffkomponente eines N-reichen  $\text{C}_3\text{N}_4$ -Festkörpers zu ersetzen [71]

In den vergangenen Jahren wurden beachtliche Fortschritte zur Randgruppen-Hydroxylierung von BNNSs gemacht. Herkömmliches h-BN Pulver als Precursor verwendend, haben Lee et. al eine hydroxid-unterstützte Kugelmühlentechnik entwickelt, die BN gleichzeitig exfoliert und funktionalisiert [84].

Erst kürzlich wurde von Xiao und Huang gezeigt, dass bei OH-BNNSs eine Wasserdampfbehandlung bei hohen Temperaturen sowohl zur gleichzeitigen Exfolierung als auch Funktionalisierung führen kann. Weiters lieferten sie den Beweis für eine Randgruppenfunktionalisierung durch EELS [85].

### **2.7.2.2 Amin (-NH<sub>2</sub>) und Alkylamin (-NHR)-Gruppen**

Die elektrophilen Bor-Zentren von BN können auch mit -NH<sub>2</sub> oder NHR-Gruppen modifiziert werden. 2007 stellten Zettl et. al. erstmals die kovalente Bindung von NH<sub>2</sub>-Gruppen an BNNT-Oberflächen durch NH<sub>3</sub> Plasma vor [86]. Liao et. al. zeigten, dass BNNTs in Ammonium-Lösung durch Ultraschallbehandlung geätzt werden konnten [87].

Lei und Chen synthetisierten NH<sub>2</sub>-BNNs mittels Kugelmühle und der Verwendung von Harnstoff. Die resultierenden NH<sub>2</sub>-BNNs zeigten gute Löslichkeit in Wasser und formten kolloidale Lösungen. Durch verschiedene Dehydrier-Mechanismen, wurden ein „Light NH<sub>2</sub>-BNNs -Aerogel“ (komplette Dehydrierung durch Gefrier-trocknung) und eine fast transparente Membran (nicht vollkommene Dehydrierung via Trocknung an Luft) erhalten [88].

Die theoretische Darstellung der Interaktion von Aminogruppen mit einer hBN-Monolayer zeigt Abbildung 16. Wie erwartet, ist aufgrund der sogenannten „dangling bond saturation“ die Struktur, in der die NH-Gruppe an das Zigzag-Ende von hBN angebunden ist (Abbildung 16 a,b) stabiler als die Strukturen, in denen die NH<sub>2</sub>-Gruppe an die Atome in der Basisfläche angekoppelt ist (Abbildung 16 e). Für die Situation, in der NH<sub>2</sub> an die Rand-B-Atome gebunden ist (Abbildung 16 a), gibt es Beweise einer zusätzlichen Interaktion zwischen den H-Atomen der Aminogruppe und den nahegelegenen N-Atomen (wahrscheinlich Wasserstoffbrückenbindungen, wie durch die strichlierte Bindung in Abbildung 16 a dargestellt). Dies wird unterstützt durch eine ungewöhnlich kurze N-N-Distanz zwischen dem N-Atom der NH<sub>2</sub>-Gruppe und dem Rand-N-atom von h-BN, als auch durch den großen H-N-H-Valenzwinkel von NH<sub>2</sub>. Diese Interaktionen stabili-

sieren die Struktur noch zusätzlich. Die Bindung von  $\text{NH}_2$  und das terminierende B-Atom ergab die stabilste und daher präferierte Konfiguration der in Abbildung 16 aufgeführten Möglichkeiten, wie auch die Enthalpien in Abbildung 16 e darstellen [88].

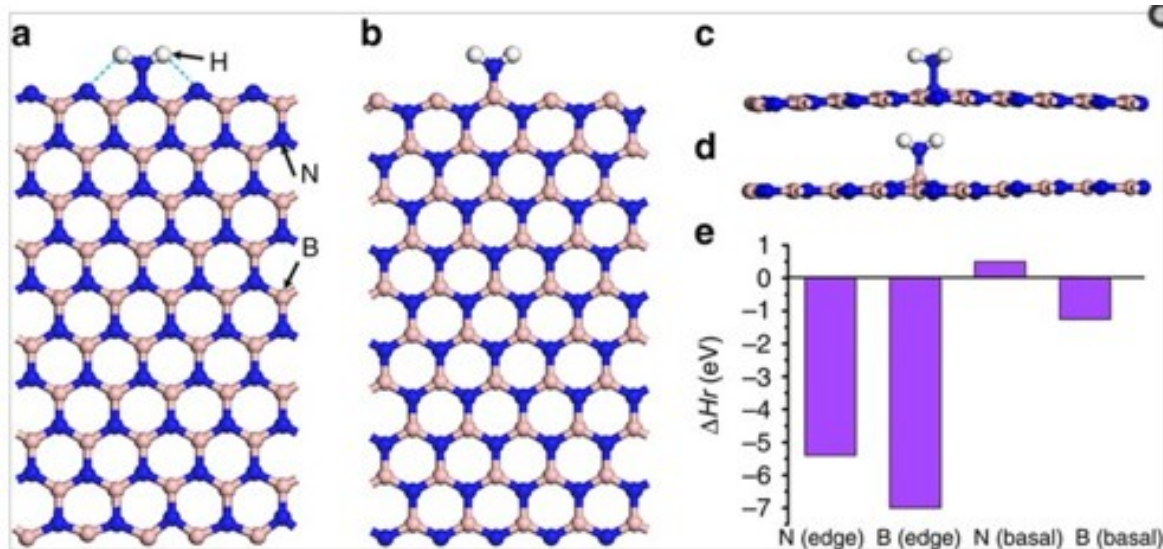


Abbildung 16 optimierte Konfigurationen von BN-Amin-Wechselwirkungen; a)  $\text{NH}_2$  am N-Randatom; b)  $\text{NH}_2$  am Boron-zigzag-Randatom; c)  $\text{NH}_2$  am basal-plane N-Atom; d)  $\text{NH}_2$  am basal-plane B-Atom; e) Reaktionsenthalpien für verschiedene, optimierte Geometrien der Konfigurationen a - d [71].

Wie schon im vorhergehenden Text erwähnt, ermöglicht die Polarisierung des B-Atoms in der BN-Struktur eine Interaktion mit Lewis-Basen. Xie et al. haben BNNTs mit  $\text{NH}_2$ -terminierten PEG-Ketten (Polyethylenglykolketten) behandelt [89]. Durch eine Optimierung der Reaktionsbedingungen, wurde von Lin et. al. nachgewiesen, dass die Lewis-Base, das  $\text{NH}_2$ -terminierte PEG, mit der hBN-Oberfläche wechselwirkt und dadurch weitere Exfolierungen und Funktionalisierungen der hBN-Oberflächen möglich sind [90].

### **2.7.2.3 Andere Gruppen (-R, -OR, OCOR, -NHCOR, -COR etc.)**

Neben den funktionellen Gruppen die unter den vorhergehenden Punkten diskutiert wurden, gibt es noch jede Menge weitere Strategien zur Funktionalisierung von BN-Oberflächen. Neben Alkoxygruppen, die direkt auf die BN-Oberfläche eingeführt werden können, oder Alkyl-Gruppen, die sich mit BN unter Bildung von B-C-N-Brücken bzw. direkt an die B/N-Sites binden können, gibt es noch Berichte über andere funktionalisierte BN-Nanostrukturen wie z.B. der Veresterung (-OCOR), Amidierung (-NHCOR) oder Acylierung (-COR) etc. Diese Derivate können direkt von deren BN-Vorläufer oder mittels deren hydroxylierten (OH-BN) oder amidierten (NH<sub>2</sub>-BN) Intermediaten hergestellt werden. (Für detaillierte Funktionalisierungsmechanismen siehe: [91][92][78][81][93][94][95][96]).

Bis jetzt existieren verschiedenste post-synthetische Methoden für die Funktionalisierung von BN, jedoch ist der Umfang als auch die Effizienz dieser Strategien in den seltensten Fällen zufriedenstellend. Die neuentwickelte Methode, die eine quasi „reverse Funktionalisierung“ darstellt [83] könnte jedoch eine effiziente Funktionalisierungsstrategie von BN oder anderen Materialien bieten. Weitere, fortgeschrittenere Strategien müssten jedoch zum Einsatz kommen, um dieser Herausforderung gerecht zu werden. In den vergangenen Jahren wurden jedoch große Fortschritte hinsichtlich atomarer und chemischer Bestimmung von Materialien [97][98][99][100][101] entwickelt.

## 3 Thermische Leitfähigkeit

### 3.1 Grundlagen der Wärmeleitfähigkeit

Einer der fundamentalsten Eigenschaften von Festkörpern ist ihre Fähigkeit, Wärme zu leiten. Diese Eigenschaft wird durch den thermischen Leitfähigkeitskoeffizienten  $K$  quantifiziert, welcher definiert ist durch das Fourier Gesetz der Wärmeleitung

$$Q = -KA\Delta T \quad \text{Gleichung 12}$$

wobei gilt:

$Q$  = Wärmetransferrate

$A$  = Gesamtquerschnittsfläche der leitenden Oberfläche

$\Delta T$  = Temperaturdifferenz und

$K$  = thermische Wärmeleitfähigkeitskoeffizient [102]

Wärmeenergie kann durch Festkörper durch Elektronen (oder Lücken), Gitterwellen (Phononen), Spinwellen, elektromagnetische Wellen oder andere Anregungen übertragen werden. In Metallen leiten die Elektronen den Großteil der Wärme, während in Isolatoren die Gitterwellen dominante Wärmeüberträger sind. Die totale Wärmeleitfähigkeit von Halbleitermaterialien ist definiert durch

$$K = K_e + K_p \quad \text{Gleichung 13}$$

wobei

$K$  = die totale Wärmeleitfähigkeit, d.h. die thermische Leitfähigkeitskomponente aufgrund von elektrischen Ladungsträgern ( $K_e$ ) und die thermische Leitfähigkeitskomponente durch Phononen (Gittervibrationen,  $K_p$ ) ist.

Phononen sind die Quanten von Gittervibrationen analog zu den Photonen, die Quanten des Lichtes sind. Phononen sind quasi-Partikel, welche die Energie  $\hbar\omega$  und ein Momentum  $p=\hbar q$  haben, die den Bose-Einstein Statistiken gehorchen [103][104].

Bei niedrigen Temperaturen ( $\sim 0\text{K}$ ) breiten sich diese Phononen durch perfekt elastische Kristalle aus, ohne untereinander zu interferieren. Bei hohen Temperaturen (über Raumtemperatur) ist der Impuls nicht in der Phonon-Phonon-Interaktion konserviert und führt zur thermischen Widerstandsfähigkeit, welche die thermische Leitfähigkeit auf  $1/T$  limitiert.

Der Gitteranteil der thermischen Leitfähigkeit in einem Metall ist für gewöhnlich aufgrund der sehr hohen Elektronenkomponente vernachlässigbar. Auf der anderen Seite erfolgt in einem Halbleiter die Leitung der Wärme hauptsächlich durch Gittervibrationen. Die Vibrationen erzeugen Wellen, die sich durch den Isolator/Halbleiter weiter verbreiten können, daher also thermische Energie von einem Ende des Festkörpers zum anderen transportieren. Die thermische Leitfähigkeit kann als Ergebnis der Bewegung von Phononen von einer wärmeren zu einer kälteren Region gesehen werden, wobei sich diese in weiterer Folge Kollisionen untereinander bzw. gegen Materialimperfektionen (Defekte, Grenzen etc.) unterziehen müssen, damit schließlich deren Energie im Raum übertragen werden kann. Diese Kollisionen werden weiters als „Streuung“ bezeichnet [102].

## **3.2 Messung der thermischen Leitfähigkeit**

Es gibt eine Vielzahl an Möglichkeiten, um die thermische Leitfähigkeit zu messen, davon ist jede für eine limitierte Bandbreite von Materialien passend, abhängig von den thermischen Eigenschaften und der Temperatur des Mediums.

Prinzipiell existieren zwei unterschiedliche Messprinzipien, um die Wärmeleitfähigkeit von Proben zu bestimmen: steady-state und non-steady-state (transiente) Methoden [105][106].

## 3.2.1 Steady-state Methoden

### 3.2.1.1 Allgemein

Generell wird diese Technik angewandt, wenn die Temperatur während der Messungen konstant bleibt. Dies macht die Signalanalyse überschaubar bzw. unkompliziert. Der Nachteil ist jedoch, dass diese Methoden ein ausgereiftes, technisches Setup erfordern.

Bei dieser Technik wird die Probe unter konstanter Druckbelastung zwischen zwei Messingplatten eingespannt, wobei beide Platten temperaturkontrolliert sind. Die untere Platte ist Teil eines kalibrierten Wärmestrom-Transducers. Sobald der Wärmestrom von der oberen Platte durch die Probe zur unteren Platte übertragen wird, wird ein axialer Temperaturgradient erstellt. Durch die Messung der Temperaturdifferenz durch die Probe zusammen mit dem Output des Wärmestrom-Transducers kann die Wärmeleitfähigkeit bestimmt werden, wenn die Dicke der Probe bekannt ist und der Gleichgewichtszustand erreicht ist [107][108].

Eine schematische Darstellung des Messprinzips zeigt Abbildung 17:

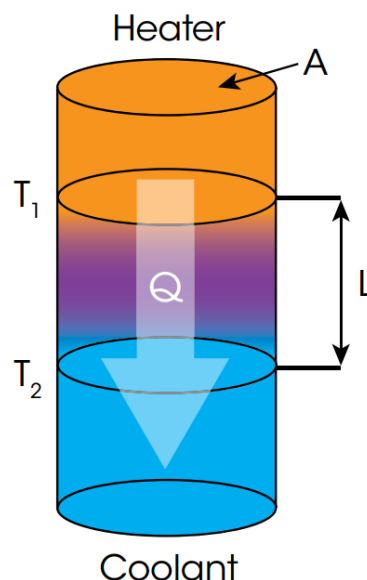


Abbildung 17 Schematische Darstellung des Messprinzips eines „DTC-300 Thermal Conductivity Meters“



Der Wärmestrom  $Q$ , durch eine Querschnittsfläche  $A$ , entsteht durch den Temperaturabfall  $\Delta T$  über die Länge  $L$ . Die steady-state Messung der thermischen Leitfähigkeit basiert auf einer präzisen Messung des Wärmestroms und des Temperaturgradienten.

### **3.2.1.2     *Andere steady state methoden***

Für gute Wärmeleiter kann die „Searle’s bar Methode“ angewandt werden [109][110][111].

Werden weniger gute Wärmeleiter untersucht, wird die „Lee’s disc method“ verwendet [112].

Zu beiden ist jedoch nur spärlich Literatur zugänglich, da beide kaum verwendet werden.

## **3.2.2 Transiente (non-steady-state) Methoden**

### **3.2.2.1     *Allgemein***

Hier erfolgt die Messung während der Aufwärmphase, was den Vorteil bietet, dass die Messungen sehr schnell durchgeführt werden können. Transiente Methoden werden für gewöhnlich mittels Nadelfühler durchgeführt. Weiters erfordern diese Methoden kein Signal, um einen konstanten Wert zu erhalten, vielmehr wird das Signal als Funktion der Zeit verstanden. Der Nachteil dieser Messmethoden ist die aufwendige, mathematische Analyse der generierten Daten.

### 3.2.2.2 Hot Disk Verfahren (oder: Transient plane source (TPS))

Diese Methode wurde von Gustaffson im Jahre 1991 entwickelt [113][114]. Das Hauptprinzip dieser Methode basiert auf einer planaren Wärmequelle (Sensor) in Form einer Serie von konzentrischen, kreisrunden Linienquellen, die an der Innenseite eines unendlich großen Mediums platziert ist. Eine schematische Darstellung des Hot Disk Verfahrens ist in Abbildung 18 gezeigt.



Abbildung 18 Schematische Darstellung des experimentellen Setups einer Hot-Disk 2500 (thermisch-konstanter Analysator) basierend auf der transient plane source – Methode (TPS) [115]

Der Sensor generiert konstante, stufenweise Wärmeleistung (Joule'sche Wärmeenergie), welche sich in der Probe ausbreitet. Die mittlere Temperatur des Sensors steigt über die Zeit. Die Temperaturfunktion hängt von mehreren Parametern ab: Heizenergie, Radius des Sensors, Anzahl der konzentrischen Ringe und thermischen Eigenschaften des umgebenden Materials. Indem die Temperaturfunktion des Sensors gemessen wird, kann die thermische Leitfähigkeit als auch thermische Diffusivität der Probe aufgrund einer einzigen Messung geschätzt werden [113]. Die thermische Diffusivität bezeichnet die thermophysikalische Eigenschaft, welche die Geschwindigkeit der Wärmeübertragung durch Wärmeleitung während Temperaturveränderungen stattfinden. Je höher die thermische Diffusivität ist, umso schneller erfolgt die Wärmeübertragung. Die thermische Diffusivität steht in Zusammenhang mit der thermischen Leitfähigkeit, spezifischen Wärmekapazität und der Dichte [107].

Diese Methode gewinnt mehr und mehr an Bedeutung, wenn es um die Bestimmung thermischer Eigenschaften verschiedenster Materialien geht. Aufgrund des robusten Designs, der schnellen Messzeit und der Möglichkeit, thermische Leitfä-

higkeit als auch thermische Diffusivität gleichzeitig messen zu können, findet diese Methode sehr häufig Anwendung [116][117].

Die Hot Disk Methode basiert auf einem vorübergehend beheizten, planaren Sensor und wird als Hot Disk Thermal Constants Analyzer bezeichnet. Der Hot Disk Sensor umfasst ein elektrisch leitendes Muster in Form einer Doppelspirale, welche aus einer dünnen Metallfolie (Nickel) geätzt wurde. Die Spirale ist zwischen zwei dünnen Schichten an Isoliermaterial (Kapton, Glimmer etc.) eingeklemmt. Während der Messung wird der flache Hot Disk Sensor zwischen zwei Stücke der Probe montiert, jedes Stück davon mit einer ebenen Oberfläche, dem Sensor gegenüberliegend. Beim Anlegen einer elektrischen Spannung, die stark genug ist, um die Temperatur des Sensors zwischen dem Bruchteil eines Grades und mehreren Grad zu erhöhen, werden sowohl der Anstieg der Temperatur als die Funktion der Zeit aufgezeichnet. Der Hot Disk Sensor wird als Wärmequelle und als dynamischer Temperatursensor verwendet [118]. Es wird also die thermische Leitfähigkeit, die als Eigenschaft eines Materials Wärme zu leiten definiert ist, gemessen [119].

### **3.2.2.3 Modified transient plane source (MTPS) method**

Eine Variation der unter 3.2.2.2 genannten Methode ist die "modified plane source method", die von Dr. Nancy Mathis entwickelt wurde. Die Apparatur besteht aus einem einseitigen, zwischen zwei Flächen befindlichen Wärmereflexionssensor (Abbildung 19), welcher der Probe eine kurzzeitig konstante Wärmequelle bietet.



Abbildung 19 Modified transient plane source – Sensor [120]

Der Unterschied zwischen dieser Methode und der traditionell transienten, flachen Quellentechnik - wie oben beschrieben - ist, dass das Heizelement auf einem Träger unterstützt wird, welcher nicht nur mechanische Unterstützung, sondern auch elektrische Isolation und thermische Isolation bietet. Die Modifikation bietet eine Messung durch Darbietung einer maximalen Flexibilität, wenn es darum geht, Flüssigkeiten, Pulver, Pasten und Festkörper zu testen [121] [122].

#### **3.2.2.4 Transient line source - Methode**

TLS ist unkompliziert und eine auch höchst übertragbare Methode zur Messung der thermischen Leitfähigkeit. Bei dieser Methode wird ein Fühler (Messsonde) in die Probe insertiert und diese wird für eine bestimmte Zeit erhitzt, während die Temperaturen in regelmäßigen Intervallen aufgezeichnet werden. Wenn die Heizperiode fertig ist, werden die Temperaturen in den gleichen Intervallen während der Abkühlphase aufgezeichnet. Die thermische Leitfähigkeit wird dann durch die folgende Formel berechnet:

$$k = \frac{q}{4\pi a} \quad \text{Gleichung 14}$$

wobei gilt

$k$  = die thermische Leitfähigkeit (W/mK)

$q$  = die Heizkraft der Messsonde

$a$  = Steigung der Temperaturlinie über den Logarithmus der Zeit [123][124] [125] [126].

Ein Beispiel für ein Transient line source -Messgerät zeigen Abbildung 20 und Abbildung 21.



Abbildung 20 Transient line source – Messgerät: Thermtest Portable's TLS - 100

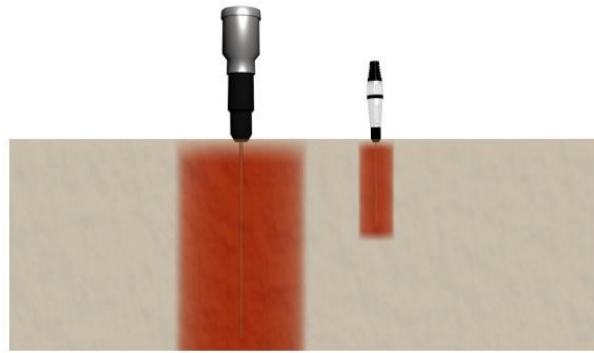


Abbildung 21 Darstellung des Einsatzes einer thermischen Nadel von „Thermtest Inc.“ für Wärmeleitfähigkeitsmessungen am Substrat

### 3.2.2.5 Die hot-wire Methode

Die hot-wire Methode ist eine standardisierte, transiente, dynamische Methode, die auf der Messung der Temperaturerhöhung in einer definierten Distanz linear zur Wärmequelle (hot wire), welche ins Testmaterial eingebettet ist, basiert. Eine Darstellung eines Hot-wire Messgerätes bzw. des Heizdrahtes zeigen Abbildung 22 und Abbildung 23.

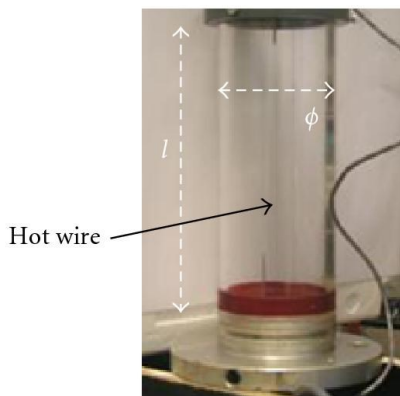


Abbildung 22 Bildliche Darstellung des Heizdrahtes für die "hot wire – Methode" [127]



Abbildung 23 Messgerät von Thermtest "THL-L1" für die Messung der Wärmeleitfähigkeit mit der "hot-wire-Methode" [128]

Wenn bei der Wärmequelle ein konstanter und gleichmäßiger Output entlang der Länge des Testmaterials angenommen wird, so kann die thermische Leitfähigkeit direkt von der resultierenden Änderung der Temperatur über einen bestimmten Zeitintervall abgeleitet werden [129].

Die „Hot wire probe Methode“ bedient sich des Prinzips der transienten hot wire Methode. Hier ist der Heizdraht als auch der Temperatursensor in einer Sonde eingebettet, die den Heizdraht als auch den Temperatursensor vom Testmaterial elektrisch isoliert [130] .

Das mathematische Model basiert auf der Annahme, dass der Heizdraht einer idealen, sehr dünnen und langen line heat source entspricht, welcher sich in der Umgebung von homogenen und isotropen Materialien mit konstanter Initialtemperatur befindet [131].

### **3.2.2.6     *Laser flash Methode***

Diese Methode beruht auf der Messung des thermischen Überganges der rückseitigen Oberfläche der Probe, wenn ein gepulster Laser die Vorderseite ausleuchtet. So ist es möglich, Interferenzen zwischen dem thermischen Sensor und der Wärmequelle zu vermeiden [132] [133].

Das physikalische Modell der Laser Flash Messungen setzt eine einzelne, pulsierte Wärmequelle, z.B. einen Lasershot, an der vorderen Oberfläche des Testmaterials voraus. Die Untersuchung des thermischen Übergangs der hinteren Oberfläche bietet in weiterer Folge die gewünschte Information. Ausgehend davon, dass der Laserstrahl der Vorderseite der Probe gleichmäßig angepasst ist, generiert die Wärmequelle einen thermischen Gradienten in eine Richtung, welcher mit einer eindimensionalen Differentialgleichung beschrieben werden kann [134][135]. Abbildung 24 und Abbildung 25 zeigen das Funktionsprinzip der Laser flash – Methode.

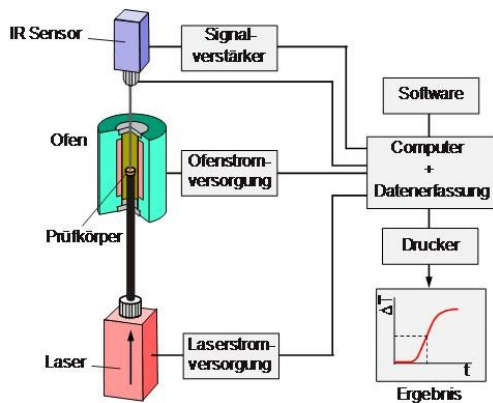


Abbildung 24 Funktionsprinzip zur Ermittlung der Temperaturleitfähigkeit mittels Laser-Flash-Methode am Beispiel des Netzsch LFA 427 [136]

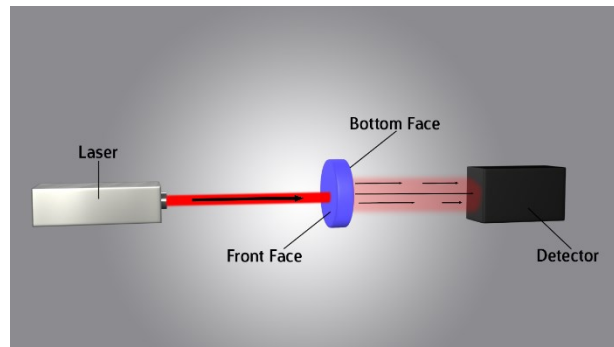


Abbildung 25 Darstellung der Laserpulsation durch das Probenmaterial [132][137]

Der Vorteil dieser Methode ist sowohl die schnelle Messzeit als auch die kleine Probengröße. Weiters können andere thermophysikalische Parameter (z.B. spezifische Wärme) gemessen werden. Die Proben können unter sehr hohen Temperaturen gemessen werden. Nachteile der Laser flash Methode sind die hohen Anschaffungskosten und die (aufwendige) Verarbeitung der erhaltenen Daten im Falle von inhomogenen oder porösen Proben [138].

### 3.2.2.7 $3\omega$ -Methode

Die 3-omega Methode für Festkörper besteht aus einer Heizquelle über dem Substrat und basiert auf einer überschlägigen Lösung des Problems der Wärmeleitung, in welcher die Schichtdicke der Heizquelle vernachlässigt wird [139].

Hierbei wird ein auf die Probe aufgebracht Metallheizer periodisch erwärmt und die dadurch entstehenden Temperaturosillationen gemessen. Aus deren Frequenzabhängigkeit können die Wärmeleitfähigkeit und thermische Diffusivität der Probe bestimmt werden.

Diese Methode dient zur Messung von Wärmeleitfähigkeiten von Volumenmaterialien (feste oder flüssige Stoffe) und dünnen Schichten. Die Probe selbst wird als Heizquelle und gleichzeitig als Temperatursensor verwendet, wenn diese elektrisch leitfähig ist und einen temperaturabhängigen elektrischen Widerstand aufweist. Für elektrisch nicht-leitfähige Proben werden Metallstreifen an die

Oberfläche angebracht, um eine Funktion als Heizquelle als auch als Sensor zu ermöglichen. Eine schematische Darstellung einer Probe mit einer Heizlinie bzw. den Aufbau für das 3-Omega-Verfahren zeigen Abbildung 26 und Abbildung 27.

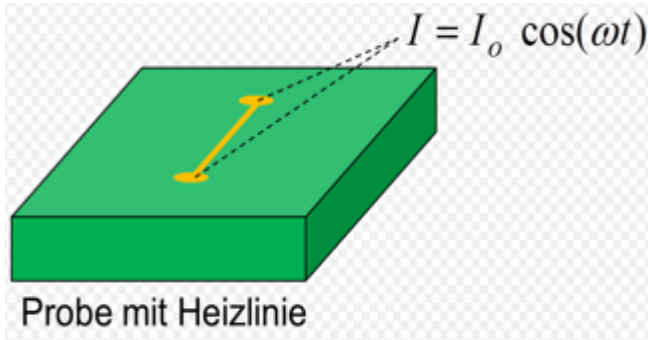


Abbildung 26 Schematische Darstellung der Probe mit einer Heizlinie



Abbildung 27 Aufbau für die thermische Charakterisierung dünner Schichten mit der 3-Omega-Methode

Speist man einen periodischen Strom des Terms  $I_0 \sin \omega t$  in die Probe oder den Metallstreifen, entsteht eine Temperaturfluktuation der Frequenz  $2\omega$  und in Folge dessen eine Wirkwiderstandsfluktuation  $2\omega$ . Dies führt in weiterer Folge zu einer Spannungsfluktuation  $3\omega$  durch die Probe. Im Spannungssignal ist demnach eine Komponente der Frequenz  $3\omega$  zu beobachten [140][141].

Die Methode ermöglichte eine Messung, in der ein eindimensionales „Heizquelle-auf-Substrat-Leitungsmodell“ mit einem eingesetzten Wärmestrom verwendet wurde, welche strenggenommen nur für eine ideale, infinite, planare Heizquelle einsetzbar war. Ein ähnliches Modell wurde verwendet, um gleichzeitig die thermische Leitfähigkeit als auch die spezifische Wärme messen zu können [142][143].



### **3.2.2.8 Freestanding sensor-based $3\omega$ -Methode**

Diese Methode wurde für die Erweiterung der herkömmliche  $3\omega$  Methode entwickelt. Dies ermöglicht die Messung von thermophysikalischen Eigenschaften und ist in weitere Folge auch für Festkörper, Pulver und Flüssigkeiten bei kryogenen Temperaturen bis zu ca. 400 K anwendbar. Die thermische Leitfähigkeit als auch thermische Diffusität können durch gewählte Sensoren gemessen werden, wobei zurzeit 2 verschiedenen Varianten solcher Sensoren erhältlich sind: Der lineare source freestanding sensor und der planare source freestanding sensor [144].

Die  $3\omega$  Methode ermöglicht die Messung von thermophysikalischen Eigenschaften von nano-scale zum bulk-scale. Diese Methode beinhaltet jedoch sämtliche Mängel in der praktischen Anwendungen wie zum Beispiel die Nicht-Wiederverwendbarkeit und die Empfindlichkeit des traditionellen  $2\omega$  Sensors; die Erforderlichkeit einer absolut glatten Probenoberfläche und die Destruktivität der Probenoberfläche [140][145][146].

### **3.2.2.9 Timedomain thermoreflectance Methode**

Diese Methode liefert berührungslose Durchschnittswerte der Messungen der thermischen Leitfähigkeit von dünnen Schichten. Basierend auf dem Pump-Probe-Prozess, bedient man sich hier zweier Laserstrahlen mit unterschiedlichen Strahlwegen. Ein Pumpstrahl wird auf die Oberfläche gerichtet, welche als Resultat der Absorption der Strahlenergie erwärmt wird. Die Wärmediffusion und Temperatur auf der Probenoberfläche ist von den Eigenschaften abhängig – speziell von der thermischen Leitfähigkeit der individuellen Schichten. Das Reflexionsvermögen, sprich das Verhältnis des Laserstrahls, welches von der Oberfläche der Probe reflektiert wird, ist von der Temperatur beeinflusst. Dies bedeutet, dass die Oberflächentemperatur durch einen Probestrahl bestimmt werden kann, der auf die Probenoberfläche fällt, nachdem der Pump-Strahl mit einer Zeitverzögerung von  $\Delta t$  auf die zu untersuchende Oberfläche aufgetroffenen ist. Der reflektierte Laserstrahl bietet somit Informationen über die Oberflächentemperatur der Probe und deren thermische Eigenschaften.

Die TDTR-Methode bietet den Vorteil, dass beides, individual Layer und Multilayer Coating-Systeme, mit einer Schichtdicke von wenigen Nanometern über Mikro-

metern bis zu einigen Millimetern bestimmt werden können. Es ist weiters möglich, die thermische Leitfähigkeit von Vollmaterialien zu messen. Generell kann jedes Material, von Polymeren, über Keramiken, Metallen oder Glas gemessen werden [147][148].

### **3.2.3 Vergleich der Messmethoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit**

#### **Steady-State Methoden:**

Bei stationären Methoden zur Messung der thermischen Leitfähigkeit wird ein stationärer Wärmestrom vorausgesetzt. Der Probekörper befindet sich im direkten Kontakt mit der Wärmequelle und dem Temperatursensor. Der Probekörper wird so lange bei eingestellter Temperatur gehalten, bis ein Gleichgewicht erlangt ist (steady-state), danach erfolgt schließlich die Messung. Diese Temperaturen erfordern lange Messzeiten und bringen hohe Temperaturunterschiede beim Vermessen der Probe mit sich.

Als Beispiele für stationäre Verfahren dienen:

- die Guarded Hot Plate (GHP) als absolute Methode
- und das Heat Flow Meter (HFM) als Vergleichsverfahren

#### **Transiente Methoden:**

Bei transienten Methoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit wird zwischen einem Verfahren mit bzw. einem Verfahren ohne Kontakt zwischen der Wärmequelle/Temperatursensor und des Probekörpers unterschieden. Hier wird ein thermischer Transient durch einen Wärmeimpuls erzeugt, wodurch ein dynamisches Temperaturfeld innerhalb des Probekörpers entsteht. Ein Sensor, der in konstantem Abstand der Wärmequelle steht, misst die Änderung der Temperatur in Abhängigkeit der Messzeit. Hier sind die Messzeiten zwar relativ kurz, jedoch ist die Auswertung der Daten relativ kompliziert und zeitaufwändig.

Als Beispiele für transiente Verfahren dienen:

Mit Kontakt: Heizquelle (= Thermometer) zwischen 2 Proben (=Kühlung)

- die Transient Hot Wire Methode (THW)
  - o einfaches Setup
  - o hohe Betriebstemperaturen
- Transient Plane Source (TPS)
  - o Messung der thermischen Leitfähigkeit und thermischen Diffusität

Ohne Kontakt: thermische Strahlungsquelle, Messung der Temperatur an Hinterseite der Probe

- Laser Flash (LFA)
  - Breiter Temperaturmessbereich
  - Begrenzt durch Voraussetzung von sehr kleinen, homogenen Proben

Die wesentlichsten Unterschiede von stationären und transienten Methoden sind in Tabelle 4 gegenübergestellt:

*Tabelle 4 Vergleich: stationäre vs. transiente Methoden*

<b>Steady-State Methoden</b>	<b>Transiente Methoden</b>
Messung der thermischen Leitfähigkeit nach Gleichgewichtszustand	Messung der Wärmeleitfähigkeit während der Probenerwärmung
Lange Messzeiten	Kurze Messzeiten
Einfache Datenaufbereitung	Datenaufbereitung kompliziert

Beispiele zu den aufgelisteten Messmethoden (steady-state Methoden: Tabelle 5 und transiente Methoden: Tabelle 6) als auch einen Überblick über den jeweiligen Messbereich und die Messgenauigkeiten sind in Tabelle 5 und Tabelle 6 zusammengefasst:

*Tabelle 5 Beispiele zu Steady state Methoden: Gerät, Messbereich und Messgenauigkeit*

<b>Methode</b>	<b>Gerät</b>	<b>Messbereich [W/mK]</b>	<b>Max. T. [°C].</b>	<b>Messunsicherheit</b>	<b>Probendim.</b>	<b>Literatur</b>
HFM	DTC 300	0,1-40	300	3% - 8%	50 x 25,4 mm <sup>2</sup>	[149]
HFM	FOX 300 HT	0,1-10	250	< 1% (40 °C)	≤ø 51 mm	[150]
GHP	GHP 600	0,1-10	250	1% (40 °C)	≤ø 51 mm	[150]
GHP	Netzsch Titan 456	0,005-20	250	< 2%	300 x 300 x ≤100 mm <sup>3</sup>	[150]

*Tabelle 6 Beispiele zu Transienten Methoden: Gerät, Messbereich und Messgenauigkeit*

<b>Methode</b>	<b>Gerät</b>	<b>Messbereich [W/mK]</b>	<b>Max. T. [°C].</b>	<b>Messunsicherheit</b>	<b>Probendurchmesser</b>	<b>Literatur</b>
Hot Disk	Hotdisk AB	0,005-1800	1000	<5%	Min. 13 x3 mm	[150]
Modified transient plane source	TCi/C-Therm	0-500	200	k.A.	Min. 17 mm	[151]
Transient line source	Thermtest	0,1-5	100	5 %	k.A.	[152]
Hot wire	TCT 426/Netzsch	1-30	1600	k.A.	250 x 125 x 75 mm	[153]
Laser flash	LFA 1000	0,1-2000	1600	k.A.	10 x 10 x 6 mm <sup>3</sup>	[150]

## **3.3 Modellierung der Wärmeleitfähigkeit**

### **3.3.1 Einleitung**

Das Hauptproblem der Wärmeleitung von heterogenen Materialien ist mathematisch analog zu dem Problem der elektrischen Leitfähigkeit, Permittivität und magnetischen Permeabilität von solchen Materialien.

Die ersten Studien bzw. Aufzeichnungen zu diesem Thema gehen zurück auf Maxwell und Lord Rayleigh [154][155]. Gegen Ende des 19. Jahrhunderts wurden viele Modelle zur Vorhersage der effektiven, thermischen Leitfähigkeit von verschiedensten Kompositmaterialien vorgeschlagen. In der Mehrheit der älteren Modelle wurde jedoch die thermische, zwischen zwei Flächen auftretende, thermische Resistenz (ITR) zwischen Matrix und Füllern nicht berücksichtigt. Spätere Studien zeigen jedoch, dass diese Art von thermischer Resistenz einen verhältnismäßig großen Einfluss auf den Wert der tatsächlichen, thermischen Leitfähigkeit hat [156][157].

Die ersten mathematischen Ausdrücke effektiver, thermischer Leitfähigkeiten von Kompositmaterialien, welche bereits den Einfluss der ITR miteinbezogen hatten, wurden von Hasselmann und Johnson im Jahre 1985, durch die eine Erweiterung des originalen Maxwell Modells abgeleitet [158].

Folgende Modelle für die thermische Leitfähigkeit von Kompositmaterial – in und außer Anbetracht der auftretenden thermischen Resistenz (ITR) – sind in der Literatur am häufigsten aufgeführt:

### 3.3.2 Maxwell-Modell

Maxwell war der erste, der dem Thema effektive Leitfähigkeit von heterogenen Medien analytische Lösungen bieten konnte, die in seiner bekannten Arbeit über Elektrizität und Magnetismus zu finden sind [155]. Er betrachtete das Problem von wässrigen Dispersionen von sphärischen Partikel mit der Leitfähigkeit  $k_1$ , die in eine beständige Matrix der Leitfähigkeit  $k_m$  eingebettet sind und die thermischen Interaktionen zwischen Füllerpartikel außer Acht gelassen werden [159].

Maxwell's Gleichung hierfür lautet wie folgt:

$$\frac{k_{eff}}{k_m} = 1 + \frac{3\phi}{\left(\frac{k_1+2k_m}{k_1-k_m}\right) - \phi}$$

*Gleichung 15*

Hier stellt  $\phi$  den Volumenanteil des Füllers dar. Maxwells Formel war, wie sich herausstellte, nur gültig im Falle eines geringen Volumenanteil  $\phi$  (unter ca. 25%). Viele Forscher modifizierten Maxwell's Modell, um sämtliche Effekte berücksichtigen zu können.

Eucken [160] hat dieses Modell erweitert, um Kalkulationen für multiple, verschiedenen Phasen von Füllerpartikeln in eine durchgängige Matrix zu erlauben.

Burger [161] als auch Hamilton und Crosser [162] versuchten Effekte mit verschiedenen Partikelformen einzubauen.

### 3.3.3 Rayleigh Modell

Rayleigh [154] erforschte Materialien mit sphärischen Einschlüssen, die in einfacher, kubischer Abfolge angeordnet und in eine durchgängige Matrix eingebettet waren. In seinen Berechnungen hatte er die thermischen Interaktionen zwischen Partikeln miteinbezogen, was erlaubte, bessere Ergebnisse für hohe Füllstoffanteile, verglichen zum Maxwell Modell, erhalten zu können. Genaugenommen liefern beide Formeln jedoch sehr ähnliche Ergebnisse und sind weit entfernt von der Realität, wenn man von einem höheren Volumenanteil  $\phi$  ausgeht.

Rayleigh's Formel lautet wie folgt:

$$\frac{k_{eff}}{k_m} = 1 + \frac{3\phi}{\left(\frac{k_1-2k_m}{k_1-k_m}\right) - \phi + 1.569\left(\frac{k_1-k_m}{3k_1-4k_m}\right)\phi^{\frac{10}{3}} + \dots} \quad \text{Gleichung 16}$$

Im Nenner tritt eine unendliche Serie auf, in welchem Komponenten höherer Ordnung ignoriert wurden. Wenn dies alles außer Acht gelassen wird, wird Rayleigh's Gleichung zu Maxwell's Vorschlag reduziert.

Trotzdem ist Rayleigh's Arbeit sehr wichtig, da sie Berechnungen für die effektive, thermische Leitfähigkeit von anderen Komposittypen ermöglicht – z.B. bei einer kontinuierlichen Matrix, die durch parallele, zylindrische Fasern verstärkt ist und in einem uniaxialen, einfach kubischen Feld angeordnet ist. Die thermische Leitfähigkeit solcher Materialien ist richtungsabhängig. Vorausgesetzt, dass z die Parallelachse zu den Fasern ist, lautet die Formel wie folgt [159] :

$$\frac{k_{eff,ZZ}}{k_m} = 1 + \left(\frac{k_1 - k_m}{k_m}\right)\phi \quad \text{Gleichung 17}$$

$$\frac{k_{eff,XX}}{k_m} = \frac{k_{eff,yy}}{k_m} = 1 + \frac{2\phi}{C_1 - \phi + C_2(0.30584\phi^4 + 0.013363\phi^8 + \dots)} \quad \text{Gleichung 18}$$

wobei gilt:

$$C_1 = \frac{k_1+k_m}{k_1-k_m} \quad \text{und} \quad C_2 = \frac{k_1-k_m}{k_1+k_m} \quad \text{Gleichung 19}$$

### 3.3.4 Hasselman-Johnson Modell

Haselmann und Johnson erweiterten die bisherigen mathematischen Ansätze für ein Komposit mit einer vorgegebenen Gestalt an Einschlüssen, sodass die thermische Leitfähigkeit nicht nur vom Füller-Volumenanteil abhängig ist, sondern auch von der Partikelgröße.

Dieses Modell beschreibt den Einfluss von zwischen zwei Flächen befindlichen Leerräumen zwischen Füller und Matrix auf die thermische Diffusität und Leitfähigkeit von Ni-Glaskomposite [163]. Sie verbanden diese Beobachtungen unter Berücksichtigung von sogenannten „Interfacial thermal resistance“-Phänomenen (ITR). Kurz darauf konnte eine vereinfachte Modifikationen des Maxwell und Rayleighs Models vorgeschlagen werden, mit denen die erste mathematisch/physikalische Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit von Kompositmaterialien mit einer interfacial thermal resistance ungleich Null möglich war [158].

Die Neuheit in der Hasselman-Johnson Formel ist die Abhängigkeit der effektiven, thermischen Leitfähigkeit vom Partikelradius  $a$  und der Umfangsleitfähigkeit  $h_c$  [W/(m<sup>2</sup>K)], welche reziprok zu der ITR ist [164]. Die Autoren leiteten mathematischen Gleichungen für eine kontinuierliche Matrixphase von Dispersionen mit sphärischen (6), zylindrischen (7), und flacher Scheiben-Geometrie (8) Partikel her.

Unabhängig davon, erhielten Benveniste und Miloh eine ähnliche Formel für Komposite mit ITR-verwendenden, mikromechanischen Analysen [165][166].

$$k_{eff} = k_m \frac{\left[ 2 \left( \frac{k_1}{k_m} - \frac{k_1}{ah_c} - 1 \right) \phi + \frac{k_1}{k_m} + \frac{2k_1}{ah_c} + 2 \right]}{\left[ \left( 1 - \frac{k_1}{k_m} + \frac{k_1}{ah_c} \right) \phi + \frac{k_1}{k_m} + \frac{2k_1}{ah_c} + 2 \right]} \quad \text{Gleichung 20}$$

$$k_{eff} = k_m \frac{\left[ \left( \frac{k_1}{k_m} - \frac{k_1}{ah_c} - 1 \right) \phi + \left( 1 + \frac{k_1}{k_m} + \frac{k_1}{ah_c} \right) \right]}{\left[ \left( 1 - \frac{k_1}{k_m} + \frac{k_1}{ah_c} \right) \phi + \left( 1 - \frac{k_1}{k_m} + \frac{k_1}{ah_c} \right) \right]} \quad \text{Gleichung 21}$$

$$k_{eff} = \frac{k_1}{\left[ \left( 1 - \frac{k_1}{k_m} + \frac{2k_1}{ah_c} \right) \phi + \frac{k_1}{k_m} \right]} \quad \text{Gleichung 22}$$



### 3.3.5 Bruggemann Modell

Der mathematische Formalismus, vorgeschlagen von Bruggemann [167], und weiterentwickelt von Landauer [168], erlaubt eine Abschätzung über viele effektive Eigenschaften von heterogenen Materialien, z.B. elektrische und thermische Leitfähigkeit, thermische Diffusivität, magnetische Permeabilität oder elektrische Permittivität. Die Hauptannahme dieser Theorie setzt voraus, dass das Kompositmaterial stufenweise durch Einführen von kleinsten Änderungen in ein bereits existierendes Material konstruiert wird. Diese Vorgehensweise führt zu Differentialgleichungen und wird darum als „differential effective Medium theory“ oder „differential effective medium scheme (DEM)“ bezeichnet.

Der Vorteil dieses Schemas ist, dass es für ein weiteres Spektrum an Materialien wie z.B. Komposite, Nanofluids, poröse Materialien, Aerosole etc. anwendbar ist. Es ermöglicht außerdem eine mathematische Darstellung von Multi-Komponenten-Systemen in Ergänzung zu den klassischen 2-Komponenten-Systemen.

Basierend auf dem Schema von Benveniste und Miloh [169], die eines der beiden ersten Modelle zur Berechnung von Interface-Effekten zwischen Füllstoff und Matrix entwickelten, entstand das Modell von Bruggemann.

Bruggemann's Schema wird als das genaueste erachtet, wenn man von hohen Füller-Volumenanteilen ausgeht. Basierend auf Bruggemann's Annäherung erhielten Every und Tzou [156] eine Gleichung für die effektive, thermische Leitfähigkeit von partikelförmigen Kompositen durch Abänderung von Benveniste's Denkanatz [165].

Die Formel lautet wie folgt:

$$(1 - \phi)^3 = \left( \frac{k_m}{k_{eff}} \right)^{(1+2\alpha)/(1-\alpha)} \left( \frac{k_{eff} - k_1(1 - \alpha)}{k_m - k_1(1 - \alpha)} \right)^{3/(1-\alpha)} \quad \text{Gleichung 23}$$

Hier ist  $\alpha$  als dimensionsloser Parameter gilt, der von der ITR zwischen Füllstoff und Matrix abhängt.  $\alpha$  ist definiert als  $\alpha = a_k/a$ , wo  $a$  den Partikelradius darstellt und  $a_k$  der Kapitza Radius ( $a_k = R_{int}k_m$ ) ist. Im Fall von Nanofüllstoffen stellen die bereits erwähnten thermal interface resistance-Phänomene (ITR) einen weiteren

Schlüsselparameter dar, die den Wärmetransport beeinflussen. Die thermal interface resistance, die auch als Kapitza-resistance bezeichnet wird, stellte eine zusätzliche Barriere für den Wärmestrom dar. Der Kapitzaradius kann als äquivalente Dicke einer Matrixlayer um die sphärischen Partikel beschrieben werden [170][171][172].

Diese Formel wurde durch experimentelle Messungen von ZnS/Diamant-Kompositen verifiziert, wobei zwei Partikelgrößen verwendet und der prozentuelle Anteil an Füllstoffen variiert wurde.

Vorausgesetzt, dass die Leitfähigkeit des Füllers viel größer als die der Matrix ist, was für ein ZnS/Diamanten-Komposit der Fall ist, kann die Formel wie folgt vereinfacht dargestellt werden:

$$\frac{k_1}{k_m} = \frac{1}{(1 - \phi)^{3(1-\alpha)/(1+2\alpha)}} \quad \text{Gleichung 24}$$

Diese Formel ist jedoch nur auf Sphären anwendbar. Sollte die Gestalt bzw. Form der Partikel einer anderen entsprechen, ist mit gewissen Unstimmigkeiten von experimentellen Daten und theoretischen Berechnungen zu rechnen. Trotz dieser Diskrepanzen stelle dieses Modell von Every und Tzou eine große Errungenschaft dar, wenn es darum geht, Einflüsse von Mikrostrukturen auf die Eigenschaften von partikelförmigen Kompositen zu verstehen [173].

### **3.3.6 Lewis-Nielsen Modell**

Dies empirische Modell tritt in der Literatur sehr häufig auf und bietet gute Ergebnisse trotz der Tatsache, dass die ITR nicht berücksichtigt werden. Es wurde für moderate Füllstoff-Volumenanteile bis zu 40 % entwickelt. Für höhere Anteile werden die Werte jedoch instabil [174]. Der große Vorteil dieses Modells ist die Einfachheit und die Eigenschaft, einen weitgehenden Bereich von Partikelformen und Mustern abzudecken.

Experimentelle Daten und die theoretische Modellierung unterstützen die Annahme, dass die effektivste Wärmeübertragung in Kompositen oder Nanofluids mit Stäbchen und Plättchen erreicht wird, wohingegen Komposite mit Sphären

weniger effizient leiten. Weiters kann ein Cluster von Partikeln jeglicher Form die Wärmeleitfähigkeit signifikant erhöhen.

Die effektive, thermische Leitfähigkeit eines Komposits beruhend auf dem Lewis-Nielsen Modell wird wie folgt beschrieben:

$$k_{eff} = \frac{1 + AB\phi}{1 - B\psi\phi} \quad \text{Gleichung 25}$$

wobei gilt:

$$B = \left( \frac{k_1/k_m - 1}{k_1/k_m + A} \right) \quad \text{Gleichung 26}$$

$$\psi = 1 + \left( \frac{1 - \phi_m}{\phi_m^2} \right) \phi \quad \text{Gleichung 27}$$

In der Gleichung ist  $k_m$  die thermische Leitfähigkeit der Matrix,  $k_1$  die thermische Leitfähigkeit des Füllstoffes,  $\phi$  ist der Füllstoff-Volumenanteil,  $\phi_m$  ist der maximale Füllstoff-Volumenanteil und  $A$  ist der Formkoeffizient für die Füllstoff-Partikel. (Details [175]).

Für Nanocomposite können die thermische Ausdehnung, akustische Diskrepanz und möglicher schwacher mechanischer oder chemischer Kontakt an der Grenzfläche zu einem ineffektiven Transport von Phononen durch die Grenzfläche führen. Wie schon erwähnt, wird dies als interfacial thermal resistance (ITR) oder Kapitza resistance bezeichnet. Dies führt zu einer Temperaturdiskontinuität an der Partikel-Polymer-Grenzfläche welche jedoch nicht mehr auftritt, wenn die Partikellänge 100 nm oder weniger erreicht [172][164][176].

Die thermische Leitfähigkeit von Polymersystemen, die kleine Mengen an oberflächenmodifizierten Nanopartikel enthalten, wird durch die an der Grenzfläche liegenden Polymerschicht, die hauptsächlich für die Wärmeleitung verantwortlich ist, kontrolliert.

Werden die ITR-Phänomene berücksichtigt, entsteht das drei-Phasen-Modell von Lewis und Nielson, welches für das Fitten der experimentellen Daten entwickelt wurde. Es wird hauptsächlich für Nanofluids verwendet Das Modell fittet die ex-

perimentell Daten zwar präzise, aufgrund der Komplexität der Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit von Partikeln, der Dicke der Interface-Layer und deren thermischer Leitfähigkeit ist es jedoch äußerst schwierig, die erhaltenen Fitting-Parameter experimentell zu bestätigen. Aufgrund dieser Aspekte entstehen die großen Nachteile und somit die Limitierung des drei-Phasen-Modells von Lewis-Nielsen [177][178].

### **3.3.7 Perkolations-Modell**

Wenn man die Menge an Füllstoff pro Volumeneinheit erhöht, erreicht man letztendlich einen Punkt, an dem die Partikel der Füller in Kontakt treten. Vorausgesetzt, dass der Füller hochgradig thermisch leitfähig ist, ist die Wärmeübertragung zwischen zwei sich berührenden Partikeln einfacher als zwischen Partikel und Matrix. Mit steigendem Füllstoffanteil beginnen schließlich Ketten von verbundenen, leitfähigen Partikeln aufzutreten. Diese Ketten agieren als Kanäle mit erhöhter Wärmeleitung. Die Bildung solcher Kanäle führt zu einem Anstieg der effektiven, thermischen Leitfähigkeit des Materials. Der Effekt zeigt sich als Shift von einer flachen, zu einer Steillage wenn man die thermische Leitfähigkeit gegen den Füllstoff-Volumenanteil aufträgt. Der Punkt oder der Volumenanteil, an dem schließlich dieser Shift auftritt, wird als Perkolationschwelle bezeichnet. Abbildung 28 zeigt diesen Effekt sehr deutlich. Hier wurde die Leitfähigkeit des Komposits für verschieden Werte der Biot Zahl aufgetragen. Die Biot Zahl ist eine dimensionslose Kennzahl, die für die Berechnung von Wärmeübertragungen eingesetzt wird und beschreibt das Verhältnis des Wärmeleitwiderstandes eines Körpers zum Wärmeübergangswiderstandes des umgebenden Mediums [174][179][180][157].

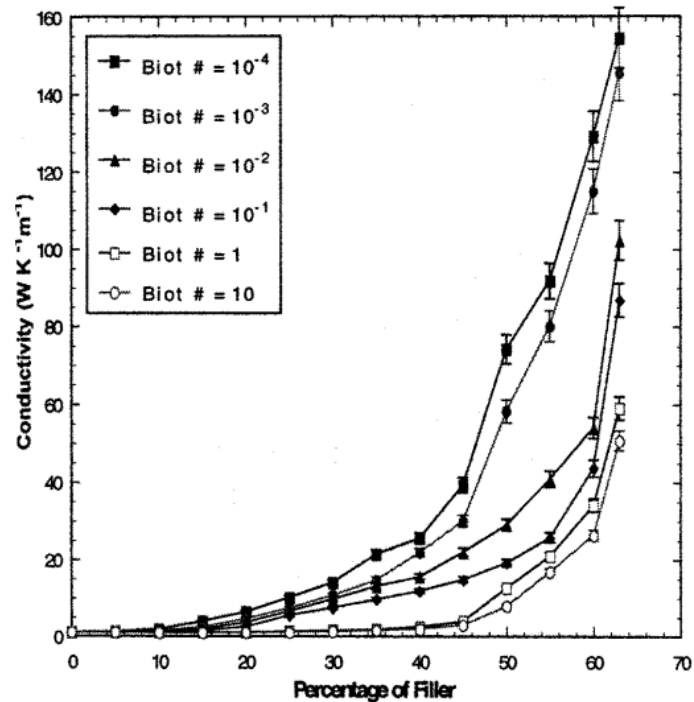


Abbildung 28 Leitfähigkeit des Komposits für verschiedene Werte der Biot Zahl

Um die Bedeutung der Perkolationschwelle verstehen zu können, muss man zuerst den Zusammenhang der thermischen Leitfähigkeitskurve mit dem Füllstoffanteil verstehen. Es wurde beobachtet, dass die thermische Leitfähigkeit nicht linear vom Füllstoffanteil abhängt [181]. Die Wärmeleitfähigkeit steigt zunächst nur sehr langsam und nach einem bestimmten Punkt steigt sie rapide an, fast proportional zu der zusätzlichen Menge an Füllstoffpartikeln. Dieser Punkt ist die Perkolationschwelle. In Abbildung 28 liegt diese Schwelle bei etwa 40 % Füllergehalt. Generell möchte man die Perkolationschwelle relativ klein halten, um eine höhere Leitfähigkeit bei kleineren Füllstoffkonzentrationen erreichen zu können.

### 3.3.8 Dynamische Methoden

Die meisten klassischen Modelle setzten eine konstante Wärmeleitung im Kompositmedium voraus. In einigen Anwendungen wie z.B. Luft- und Raumfahrt oder der Automobilindustrie treten jedoch extrem hohe Temperaturen auf, was nicht-konstante Wärmeströme wahrscheinlicher macht. Die Modellierung ist hier ziemlich komplex, daher wurde bisher nicht allzu viel Aufwand hinsichtlich Erforschung von nicht-konstanten, effektiven, thermischen Eigenschaften betrieben. Einige Annäherungen tauchen jedoch durchaus auf [182][183][184][185][186].

### 3.3.9 Modellierung von porösen Medien

Durchlässige Medien wie z.B. Silica-Aerogele repräsentieren eine unterschiedliche Klasse als typische Kompositmaterialien. Man kann diese porösen Materialien als Komposit-System betrachten, welches aus einer festen Matrix und gasförmigen Einschlüssen besteht. Die Wärmeübertragung durch das Gas und die feste-gasförmige Grenze ist jedoch signifikant unterschiedlich verglichen mit einem festen Einschluss und einer Festkörper-Festkörper-Grenzfläche. Die totale thermische Leitfähigkeit von durchlässigen Materialien entsteht aus Festkörper-Konduktion, Gas-Konvektion und Konduktion und Strahlung [187]. Die Gaskonvektion ist meist vernachlässigbar aufgrund der kleinen Porengrößen. Wenn die Porengröße unter 80 nm ist, wird die Gaskonduktion stark unterdrückt [188]. In den meisten Fällen ist die feste Fraktion in solchen Materialien sehr klein, der Wärmeweg in der festen Struktur ist nicht ausreichend lang und komplex, um eine Festkörper-Leitung garantieren zu können. Aufgrund dieser Eigenschaften werden durchlässige Materialien hauptsächlich in Isolationen angewendet. Unter modernen, thermischen Isolationen besitzen Silica-Aerogele eine extrem niedrige, totale thermische Leitfähigkeit, die sogar geringer als die von Luft unter Umgebungskonditionen ist [189].

Aufgrund der überragenden, isolierenden Eigenschaften von Aerogelen ist großes technisches Interesse vorhanden, als auch die Notwendigkeit von guten Modellen zur Vorherbestimmung der thermischen Leitfähigkeit gegeben. In ersten Modellierungs-Ansätzen wird die Tatsache, dass die effektive, thermische Leitfähigkeit eine durchschnittliche Größe ist [188] und daher einige Aspekte der Mikrostrukturen der Materialien bei der Modellierung vernachlässigt werden können, genutzt und die willkürliche Struktur eines Aerogels durch eine reguläre Struktur ersetzt. So wird das effektive, thermische Leitfähigkeitsmodell (einschließlich für Gase und Festkörper) vorhergesagt.

In darauffolgenden Modellierungsansätzen gibt es eine Tendenz, immer mehr Details zur Materialstruktur und Wärmeübertragungsmechanismen zu erkennen. Für bessere Ergebnisse entwickelten die Autoren J. Zhao, Y. Duan und X. Wang 3-D finite Volumen-numerische Modelle der Materialien um eine annähernd reale Silika Aerogel Struktur zu generieren [190].

Die finite Elementmethode (FEM) ist häufig verwendet, um die Wärmeübertragung in Kompositen zu modellieren als auch eine Berechnung der effektiven thermischen Leitfähigkeit zu ermöglichen [191][192][193][194][195][196][197].

Neben den FEM wurden andere numerische Modelle vorgeschlagen. Flaquer et al. [198][45] haben einen numerischen Algorithmus für das Design der Geometrie synthetischer Diamantenpartikel entwickelt.

Die effektive Einheitszellen-Annäherung wurde von Ganapathy et al. vorgeschlagen [199]. Deren Methode ist durch niedrig berechnende Kosten charakterisiert und kann auf Partikel- und Faserverstärkte Komposite angewendet werden.

Im Bereich der Nanokomposit- und Dünnschicht-Technologie wird oftmals eine Methode Namens „molecular dynamic simulations“ [200][201][202][203] benutzt um leitfähige Eigenschaften von Materialien zu bestimmen und die Wärmeübertragung von Fest-Fest-Grenzflächen zu untersuchen. Diese Art der Modellierung ist sehr nützlich, wenn es um die Untersuchung von nanostrukturierten Materialien geht, ist jedoch nicht geeignet für Komposite, bei denen eine zu große Anzahl an Atomen eine direkte Modellierung unmöglich macht.

# III. Material und Methoden

Es folgt eine Auflistung der eingesetzten Methoden bzw. verwendeter Parameter.

## 1 Methoden

### 1.1 Fourier Transformation Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Hersteller: Perkin Elmer

Modell: Spektrum One

Messbereich:  $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $600\text{ cm}^{-1}$

Scans: 64

Auflösung: Standardspektralauflösung:  $0,4\text{cm}^{-1}$

### 1.2 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Hersteller: Mettler-Toledo

Modell: TGA/DSC 1

Tiegel: Aluminiumoxid

Temperaturbereich:  $25^{\circ}\text{C}$  bis  $900^{\circ}\text{C}$

Heizrate:  $12\text{ K/min}$

### 1.3 Tensiometrie

Hersteller: Fa. Krüss

Modell: Tensiometer K100

Methode: Sorptionsmessung (Pulverkontaktwinkelmethode nach Washburn)

Verwendete Lösungsmittel: organische Flüssigkeiten der Reihenfolge nach zunehmender Polarität vermessen. (n-Heptan – Toluol -  $\text{CHCl}_3$  – DMSO – EtOH -  $\text{H}_2\text{O}$ )



## 1.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM/EDX)

Anlage	Auriga 40/Fa. Zeiss SMT
Probengröße	15 x 15 x 15 mm
Vakuum	High Vakuum ( $10^5 - 10^7$ mbar)
Rotation	360°
Verkipfung	70°
Analytik	EDX Apolo 40+ (40 mm <sup>2</sup> )/ Fa. EDAX Elemente: B - U / Auflösung 120 eV
Vergrößerung	Mag. 30 - Max. Mag. 40000 (100000)
Kathode	Feldemitter
Elektronenstrahl	0,5 - 30 kV
Probenstrom	1pA bis 5nA
Detektoren	SESI (Ionendetektor/Transparenz), BSE, InLEns, InLens-EsB und STEM Detektor

Diese Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Bernhard Sartory am MCL (Materials Center Leoben, Forschungs GmbH) durchgeführt.

Auch die Probenvorbereitung erfolgte am MCL.

## 1.5 Massenspektrometrie/Elektrosprayionisation (ESI-MS)

Hersteller: Thermo Science

Modell: HSurveyor MSQ Plus (nur ESI-Einheit verwendet)

Reagenzien zur Verdünnung/Stabilisierung: Die jeweilige mit Tetrahydrofuran (stabilisiert mit Butylhydroxytoluol (BHT) 250 ppm) verdünnte Probelösung (1:1, v:v) wurde direkt in das MS-Spektrometer über eine 500 µL Injektionsspritze eingespritzt und im positiven ESI Modus (ESI-(+)-MS) analysiert.

Detektionsbereich für das Masse-Ladungsverhältnis: 350-850 m/z, 150-2000 m/z oder 150-1000 m/z eingestellt. Das BHT (220 g/mol) ist nur im negativen ESI-MS Modus nachweisbar und beeinflusst daher die Messergebnisse im ESI-(+)-MS.

## 1.6 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Hersteller: Varian 400-NMR Spectrometer

Spektren:  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR, bei 399.66 MHz and 100.5 MHz

## 1.7 Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Hersteller: Thermo Fisher K-Alpha Spektrometer

<b>Parameter</b>		<b>Erläuterung</b>
Scannummer	3	Anzahl der Wiederholungen je Einzelmessung
Gerätetyp	Al K Alpha	Verwendete Röntgenstrahlung (typ. 1486.6eV)
Spotgröße	300 $\mu\text{m}$	Größe des Röntgenflecks
Linienmodus	Standard	Modus des Linsensystems
Analysermodus	CAE : Pass Energy 50.0 eV	Einstellung des Detektors
Energie	0.100 eV	Schrittweite bei Einzelscans

## 1.8 Layer-by-layer-Polyelektrolytbeschichtungsverfahren

Verwendete Chemikalien:

Polyethylenimin (PEI) der Firma BASF, unter dem Produktnamen Lupasol bekannt,

Polystyrolsulfonat (PSS, 70.000 MW) und

Polyallylaminhydrochlorid (PAH) von der Firma Alfa Aersar verwendet

Methodenbeschreibung unter Punkt 1, Methoden, 1.8

## 1.9 Thermische Leitfähigkeit

Gerät: DTC-300 Thermal Conductivity Meter

Hersteller: TA Instruments

Methode: nach ASTM E1530 Standard

Temperaturprogramm: Low Temperature: 30-60-90

## 2 Materialien

### 2.1 Glimmer

**Glimmerart:** Muskovit

**Herkunft:** USA

**Grammatur:** 160 und 180 g/cm<sup>3</sup>

**Papier:** unkalziniert

### 2.2 Hexagonales Bornitrid

BN 1298: Firma 3 M, durchschnittl. Partikelgröße: 30µm

BN 1299: Firma 3 M, Partikelgröße: 100µm

BN1363: hergestellt von 3 M, durchschnittliche Partikelgröße: 200 µm

### 2.3 Harz

Bezeichnung: Resin-Rich-Harz

Harzzusammensetzung: Epoxid-Novolak in 79 % MEK

## 2.4 Organofunktionelles Silan

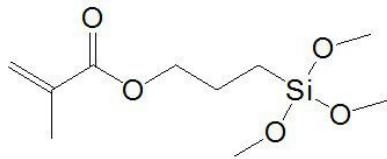
Hersteller: Wacker Chemie AG

Produktname: Geniosil GF 31

Chemische Bezeichnung: 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan

Summenformel:  $C_{10}H_{22}O_4Si$

Strukturformel:



## 2.5 Polyvinylalkohol (PVOH)

Hersteller: Dupont

Handelsname: Elvanol 90-50

Summenformel:  $(C_2H_4O)_x$

Strukturformel:



# IV. Modifizierung von Bornitrid mit 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan

## 1 Einleitung

Die Versuche erfolgten in Zusammenarbeit mit Marlis Gölles.

Für eine Modellreaktion wurde das 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (Geniosil GF 31, Wacker Chemie AG;

Abbildung 29) gewählt und für alle in diesem Kapitel beschriebenen Versuche eingesetzt.

Die Kopfgruppe sollte die Oberflächenpolarität der Partikel erhöhen bzw. funktionelle Gruppen für kovalente Anbindung der Harzmatrix und der Füllstoffe generieren.

Ein weiterer Vorteil dieses Organosilans ist die Tatsache, dass eine erfolgreiche Modifizierung über FTIR detektiert werden kann und zusätzlich die Möglichkeit bietet, die Partikel in Wasser dispergieren zu können.

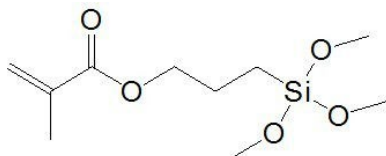


Abbildung 29 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan

Die Herangehensweise folgte in Anlehnung an die Arbeit von Made et. al. [204].

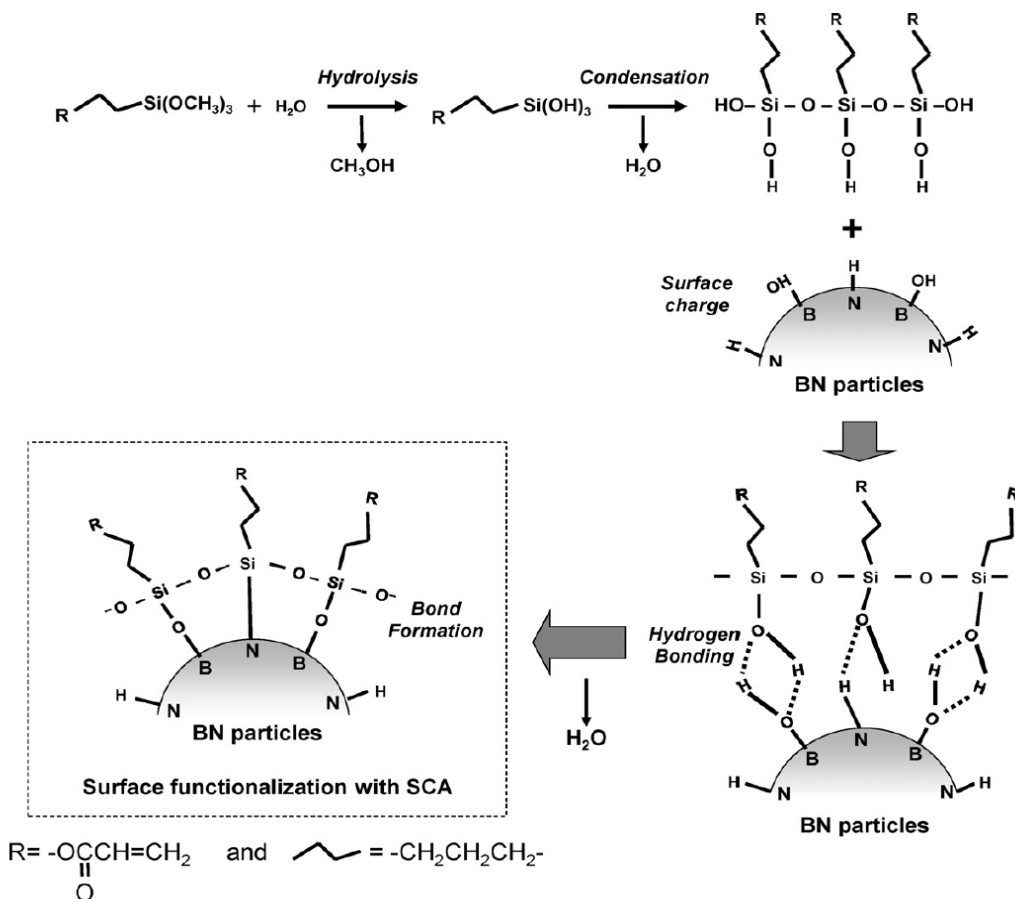


Abbildung 30 Schematische Darstellung einer Oberflächenfunktionalisierung von Bornitridpartikeln mit Silanen (SCA = silane coupling agent)

Der erste Schritt in Richtung der h-BN Oberflächenmodifizierung ist die Hydrolyse und Kondensation des Alkoxysilanes. Die Si-OH-Gruppen am Ende der adsorbierten Silankette dissoziieren und formen eine Si-O-Verbindung in wässriger Lösung. Als nächste Reaktion entsteht eine Wasserstoffbrückenbindung bzw. Siloxanbindung an die Oberfläche des hBN-Partikels. Unter Wasserabspaltung entsteht schließlich ein Oberflächenfunktionalisierter Bornitrid Partikel mit einem sogenannten „silane coupling agent“ (SCA).

## **2 Durchführung**

### **2.1 Charakterisierung der Bornitridtypen**

#### **BN 1298 und BN 1299**

Die Bornitridtypen BN 1298 und BN 1299 wurden via thermogravimetrischer Analyse (TGA) und Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) analysiert. Ein Rasterelektronenmikroskopie-Image (REM) wurde aufgenommen. Die Probenvorbereitung für die REM-Aufnahmen erfolgte am MCL Leoben.

### **2.2 Modifizierung von Bornitrid BN 1299 in Wasser**

Um die optimalen Reaktionsbedingungen für einen maximalen Modifizierungsgrad eruiieren zu können, wurden sowohl die Reaktionstemperatur (Raumtemperatur und 60 °C) als auch die Menge an eingesetztem Silan (5-facher und 10-facher Überschuss bezogen auf die zu modifizierende Bornitridmenge) variiert.

Für die Modifizierung wurden 200 g destilliertes Wasser und 0,5 Gewichtsprozent entsprechend 1 g Bornitrid (bezogen auf die Wassermenge von 200 g) eingesetzt. Der Ansatz wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt, bevor die entsprechende Silanmenge zugefügt wurde. Nach Rühren des Ansatzes für 1 h bei der jeweiligen Temperatur wurde das Produkt abfiltriert und 4-mal mit 50 ml destilliertem Wasser gewaschen, um das nicht-gebundene Silan zu entfernen. Die Partikel wurden über Nacht bei Raumtemperatur, anschließend bei 60 °C für 48 h getrocknet. Sowohl für die qualitative als auch für die quantitative Analyse wurde ein IR-Spektrum aufgenommen und eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt.

Die Versuchsreihe beziehungsweise die Bedingungen sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7 Auflistung der Experimente und Reaktionsbedingungen

	<b>Medium</b>	<b>BN 1299</b>	<b>Silanmenge</b>	<b>Temp.[°C]</b>
<b>1</b>	200 g	0,5 Gew.-% = 1 g	0,5 Gew.-% = 1 g	RT
<b>2</b>	200 g	0,5 Gew.-% = 1 g	0,5 Gew.-% = 1 g	60
<b>3</b>	200 g	0,5 Gew.-% = 1 g	1 Gew.-% = 2 g	RT
<b>4</b>	200 g	0,5 Gew.-% = 1 g	2,5 Gew.-% = 5g	60
<b>5</b>	200 g	0,5 Gew.-% = 1 g	1 Gew.-% = 2 g	60
<b>6</b>	EtOH:H <sub>2</sub> O (1: 9)	0,5 Gew.-% = 1 g	1 Gew.-% = 2 g	RT
<b>7</b>	200 g	0,5 Gew.-% = 1 g	1 Gew.-% = 2 g	60
<b>8</b>	200 g	0,5 Gew.-% = 1 g	5 Gew.-% = 10 g	RT
<b>9</b>	200 g	0,5 Gew.-% = 1 g	1 Gew.-% = 2 g	60
<b>10</b>	200 g	0,5 Gew.-% = 1 g	5 Gew.-% = 10 g	60
<b>11</b>	200 g	0,5 Gew.-% = 1 g	2,5 Gew.-% = 5 g	RT
<b>12</b>	200 g	0,5 Gew.-% = 1 g	2,5 Gew.-% = 5 g	60
<b>13</b>	200 g	0,5 Gew.-% = 1 g	2,5 Gew.-% = 5 g	RT
<b>14</b>	200 g	0,5 Gew.-% = 1 g	5 Gew.-% = 10 g	RT
<b>15</b>	200 g	0,5 Gew.-% = 1 g	5 Gew.-% = 10 g	60
<b>16</b>	200 g	0,5 Gew.-% = 1 g	2,5 Gew.-% = 5 g	60
<b>17</b>	200 g	0,5 Gew.-% = 1 g	2,5 Gew.-% = 5 g	RT
<b>18</b>	200 g	0,5 Gew.-% = 1 g	5 Gew.-% = 10 g	RT
<b>19</b>	200 g	0,5 Gew.-% = 1 g	5 Gew.-% = 10 g	60



## 2.3 Modifizierung von Bornitrid BN 1299 in einem Wasser-Ethanol-Gemisch

Da sich das Silan nicht homogen mit Wasser mischen ließ, was eine Reproduzierbarkeit des Modifizierungsgrades erschweren kann, wurde dem Gemisch kontinuierlich Ethanol zugesetzt, bis sich das Silan vollständig in Wasser gelöst hatte. Aufgrund der Vorversuche fiel die Entscheidung auf ein 50:50 Wasser:EtOH-Gemisch (Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 8). Einer Phasentrennung zwischen Silan und Gemisch konnte hierdurch entgegengewirkt werden.

Für die Modifizierung wurden 200 g destilliertes Wasser und 0,5 Gewichtsprozent entsprechend 1 g Bornitrid eingesetzt. Der Ansatz wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt bevor die entsprechende Silanmenge zugefügt wurde. Nach Rühren des ganzen Ansatzes für 1 h bei der jeweiligen Temperatur wurde das Produkt abfiltriert und 4-mal mit 50 ml destilliertem Wasser gewaschen, um das nichtgebundene Silan zu entfernen. Die Partikel wurden über Nacht bei Raumtemperatur, anschließend bei 60 °C für 48 h getrocknet. Für die qualitative und quantitative Analyse wurde ein IR-Spektrum aufgenommen und eine thermogravimetrische Messung durchgeführt.

*Tabelle 8 Versuchsansätze und Reaktionsbedingungen für die Modifizierung in einem Wasser:Ethanol-Gemisch*

<b>Ansatz</b>	<b>EtOH: H<sub>2</sub>O</b>	<b>Bornitrid BN 1299</b>	<b>Silan</b>	<b>Temp.</b>
<b>24</b>	100 g : 100 g	0,5 Gew.-% = 1 g	2,5 Gew.-% = 5 g	RT
<b>25</b>	100 g : 100 g	0,5 Gew.-% = 1 g	5 Gew.-% = 10 g	RT
<b>3</b>	100 g : 100 g	0,5 Gew.-% = 1 g	2,5 Gew.-% = 5 g	RT
<b>4</b>	100 g : 100 g	0,5 Gew.-% = 1 g	5 Gew.-% = 10 g	RT

## 2.4 Charakterisierung der Bornitridtype BN VSN 1363

Die Bornitrid-Type VSN 1363 mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 200 µm wurde gezielt für das Projekt hergestellt, um die Größe der BN-Partikel den Glimmerpartikeln anzunähern.

Das Ausgangsmaterial wurde wieder mittels FTIR, TGA und REM charakterisiert. Für die Modifizierung wurde das 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan verwendet.

## 2.5 Modifizierung von BN VSN 1363 in einem 1:1 Wasser:Ethanol-Gemisch

In den hier angeführten Ansätzen (Tabelle 9) wurden 100 g Ethanol mit 100 g destilliertem Wasser gemischt und 0,5 Gew.-% entsprechend 1 g Bornitrid zugeetzt. Dies wurde auf einem Magnetrührer für 15 min gerührt. Anschließend wurde die jeweilige Menge Silan zugegeben und der Ansatz für 1 h bei der angegebenen Temperatur gerührt. Das Produkt wurde abfiltriert und 4-mal mit 50 ml destilliertem Wasser gewaschen. Der Ansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur und weiters für 2 Tage bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet.

*Tabelle 9 Versuchsansätze und Reaktionsbedingungen für die Modifizierung in einem Wasser:Ethanol-Gemisch*

<b>Ansatz</b>	<b>EtOH: H<sub>2</sub>O</b>	<b>Bornitrid BN 1299</b>	<b>Silanmenge</b>	<b>Temp.</b>
<b>5</b>	100 g : 100g	0,5 Gew.-% = 1g	2,5 Gew.-% = 5g	RT
<b>6</b>	100 g : 100g	0,5 Gew.-% = 1g	5 Gew.-% = 10g	RT

## 2.6 Mehrfache Silanisierung von BN VSN 1363

In diesem Versuch sollte herausgefunden werden, ob der Modifizierungsgrad durch eine wiederholte Silanisierung an der gleichen Probe (Tabelle 10) erhöht werden kann. Die Probe wurde wie u.a. in Punkt 2.5 beschrieben modifiziert. Nach Trocknung der silanisierten Partikel wurde der Modifizierungsprozess wiederholt (Tabelle 11).

*Tabelle 10 Versuchsansätze und Reaktionsbedingungen für die Modifizierung in einem Wasser:Ethanol-Gemisch*

<b>Ansatz</b>	<b>EtOH: H<sub>2</sub>O</b>	<b>Bornitrid BN 1299</b>	<b>Silanmenge</b>	<b>Temp. [°C]</b>
<b>7</b>	100 g : 100 g	0,5 Gew.-% = 1 g	2,5 Gew.-% = 5 g	RT

*Tabelle 11 Versuchsansätze und Reaktionsbedingungen für die Modifizierung in einem Wasser:Ethanol-Gemisch*

<b>Ansatz</b>	<b>EtOH: H<sub>2</sub>O</b>	<b>Bornitrid BN 1299</b>	<b>Silanmenge</b>	<b>Temp. [°C]</b>
<b>10</b>	100 g : 100 g	0,5 Gew.-% = 1 g	2,5 Gew.-% = 5 g	RT

## 2.7 Modifizierung von BN VSN 1363 in einem 95:5 Gew.-% Ethanol:Wasser-Gemisch

In diesem Versuch wurden 95 % Ethanol mit 5 % Wasser gemischt, entsprechend 190mg Ethanol und 10mg destilliertem Wasser (Tabelle 12). Der Modifizierungsprozess erfolgte wie unter Punkt 2.5. beschrieben.

*Tabelle 12 Ansätze für die Modifizierung in Ethanol:Wasser-Gemisch*

<b>Ansatz</b>	<b>EtOH: H<sub>2</sub>O</b>	<b>Bornitrid BN 1299</b>	<b>Silanmenge</b>	<b>Temp. [°C]</b>
<b>11</b>	190 g : 10g	0,5 Gew.-% = 1g	2,5 Gew.-% = 5g	RT

## **2.8 Modifizierung von BN VSN 1363 mit SnCl<sub>2</sub>**

Wie Han et. al. [205] zeigten, kann durch Einsatz von Metalloxiden eine Zwischenschicht (Interlayer) für eine bessere Anbindung des Silanes geschaffen werden. Für die Modifizierung wurden 4,8 g Zinn(II)chlorid in 200 ml destilliertes Wasser gegeben. Weiters wurden 3,2 ml HCl (37%) hinzugefügt. Es wurden 60 mg Bornitrid VSN 1363 eingewogen und dazugegeben. Der Ansatz wurde bei Raumtemperatur für 1h gerührt. Das Produkt wurde 5-mal mit destilliertem Wasser gewaschen, um die überschüssigen Säure zu entfernen. Anschließend wurde das Produkt für 2 h bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet.

## **2.9 Modifizierung von BN VSN 1362 mit SnCl<sub>2</sub> und Silan**

Für die Modifizierung wurden 4,8 g Zinn(II)chlorid in 200 ml destilliertes Wasser gegeben. Weiters wurden 3,2 mL HCl (37%) hinzugefügt. Es wurden 60 mg Bornitrid VSN 1363 eingewogen und dazugegeben. Der Ansatz wurde bei Raumtemperatur für 1h gerührt. Weiters wurde der Ansatz abfiltriert und 5-mal mit destilliertem Wasser gewaschen und schließlich 2 h im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet. Dann wurde das mit Zinnchlorid modifizierte Bornitrid in 100 ml Wasser gegeben, 100 ml Ethanol hinzugefügt und mit Essigsäure auf pH 4 gebracht. Weiters wurden 5 ml Silan dazugegeben und der Ansatz bei Raumtemperatur eine weitere Stunde gerührt. Das Produkt wurde abermals 5-mal mit destilliertem Wasser gewaschen und zum Trocknen in den Trockenschrank bei 100 °C gestellt. Zum Schluss wurden die Proben 3-mal bei 2500 rpm für jeweils 5 min zentrifugiert. Anschließend wurde ein IR Spektrum aufgenommen und eine thermogravimetrische Analyse (TGA) durchgeführt.

## 3 Ergebnisse

### 3.1 Charakterisierung der Bornitridtypen BN 1298 und BN 1299

Es wurden zwei verschiedenen Bornitridtypen (BN 1298 und 1299) zur Verfügung gestellt.

#### FTIR-Spektroskopie

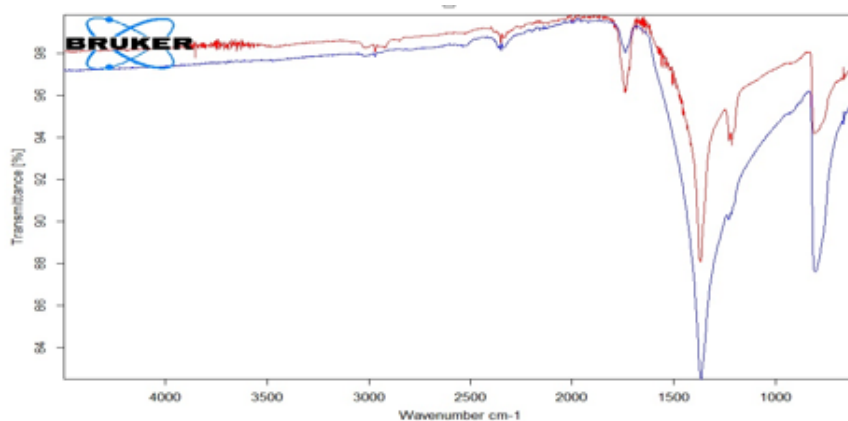


Abbildung 31 IR-Spektren von BN 1298 (blau) und BN 1299 (rot)

Die IR-Spektren (Abbildung 31) zeigen, dass beide Bornitridtypen für hexagonales Bornitrid charakteristische Absorptionen bei ca. 780 cm<sup>-1</sup> und 1380 cm<sup>-1</sup> aufweisen und sich nicht signifikant unterscheiden. Die Absorption bei 1380 cm<sup>-1</sup> wird den B-N Streckschwingungen (in-plane) in der Ebene der Sechseringe (Abbildung 32) zugeordnet. Die Absorption bei 780 cm<sup>-1</sup> wird den B-N-B-Schwingungen senkrecht dazu (out-of-plane) zugeordnet. Die Spektren stimmen mit jenen aus den Literaturstellen [206][86][207][208] überein.

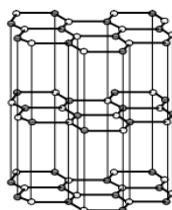


Abbildung 32 Kristallstruktur von hexagonalem Bornitrid [208]

## Thermogravimetrische Analyse

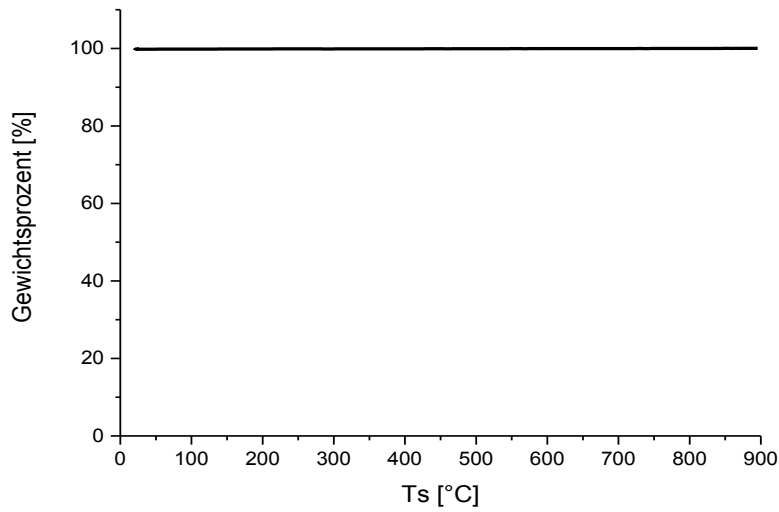


Abbildung 33 TGA-Kurve von Bornitrid BN 1298

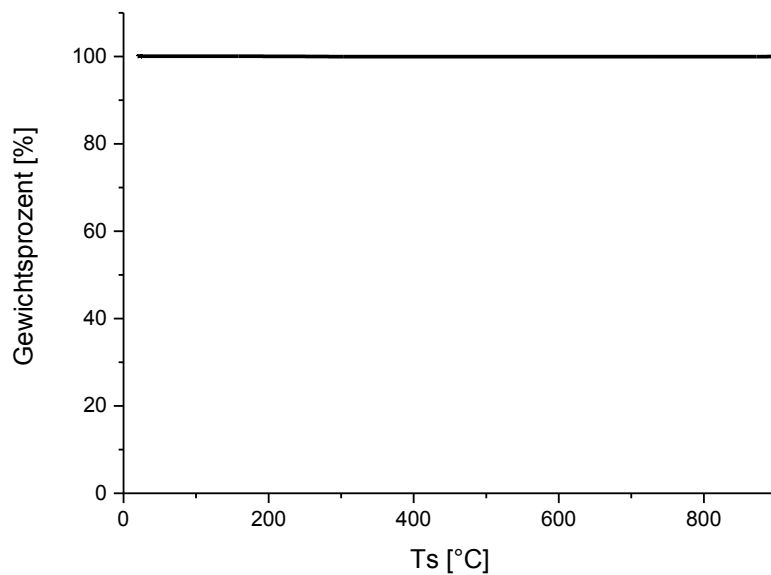
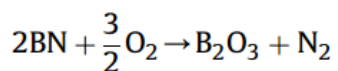


Abbildung 34 TGA-Kurve von Bornitrid BN 1299

Beide Partikeltypen, die in einem Temperaturbereich von 25 °C – 900 °C vermessen wurden, sind – wie erwartet – thermisch stabil und weisen daher keinen Gewichtsverlust auf (Abbildung 33 und Abbildung 34). Aus der Literatur sind viele Studien zur thermischen Stabilität von hexagonalem Bornitrid bekannt. Kostoglou et. al. zeigten mittels thermogravimetrischer Analyse eine thermische Stabilität von h-BN-Nanoplättchen bis zu 1000 °C [209], welche ca. 50 °C höher ist

als die gemessene Oxidationstemperatur von h-BN-Fasern [210] und h-BN Nanokristallen [211]. Die Zersetzung und darauffolgende aktive Oxidation der Plättchen begann bei Temperaturen über 1000 °C, was sich in einem abrupten Anstieg der TGA-Kurve im Temperaturbereich zwischen 1000 °C und 1200 °C äußerte und schließlich einen Sättigungspunkt erreichte (Plateau). Dies kann auf die BN-Oxidation und die anschließende Bildung von Bortrioxid (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) an der Oberfläche zurückgeführt werden. Sobald die Zersetzung des Pulvers beginnt, reagiert das Bor mit dem atmosphärischen Sauerstoff und bildet B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, während Stickstoffgas freigesetzt wird [212]; weiters wurde festgestellt, dass eine bestimmte Menge von Stickstoffoxid (NO<sub>x</sub>) freigesetzt werden kann [213]. Der Prozess kann durch die folgende chemische Gleichung beschrieben werden (Gleichung 28):



*Gleichung 28*

Bis zum Erreichen der Endtemperatur der Messung bei 1290 °C kam es zu einem signifikanten Anstieg der finalen Masse (ca. 20 %) in Bezug auf die Anfangsmasse aufgrund der B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bildung. Laut Wang. et. al. [211] kann die Oxidationsresistenz auf den Kristallisierungsgrad und die spezifische Oberfläche von Bornitrid zurückgeführt werden.

Die Ergebnisse der angeführten Literatur können durch die TGA-Analysen aus Abbildung 33 und Abbildung 34 bestätigt werden.

## Rasterelektronenmikroskopie

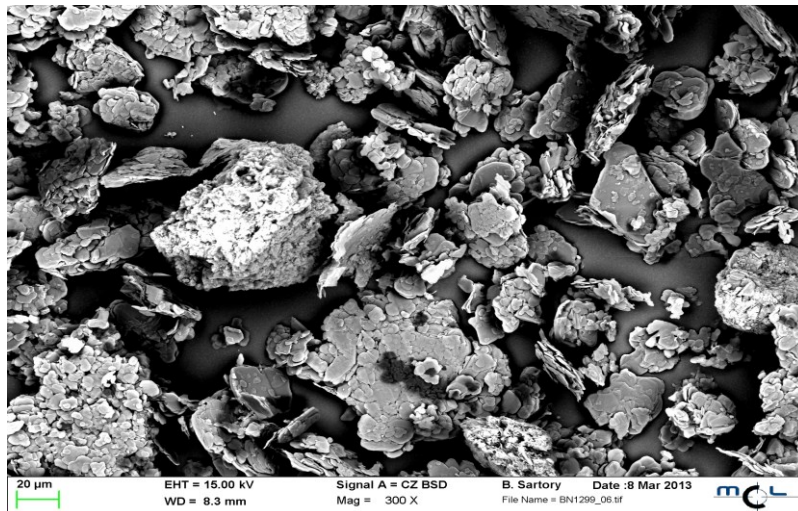


Abbildung 35 REM-Aufnahme von Bornitrid BN 1299 (300-fache Vergrößerung)

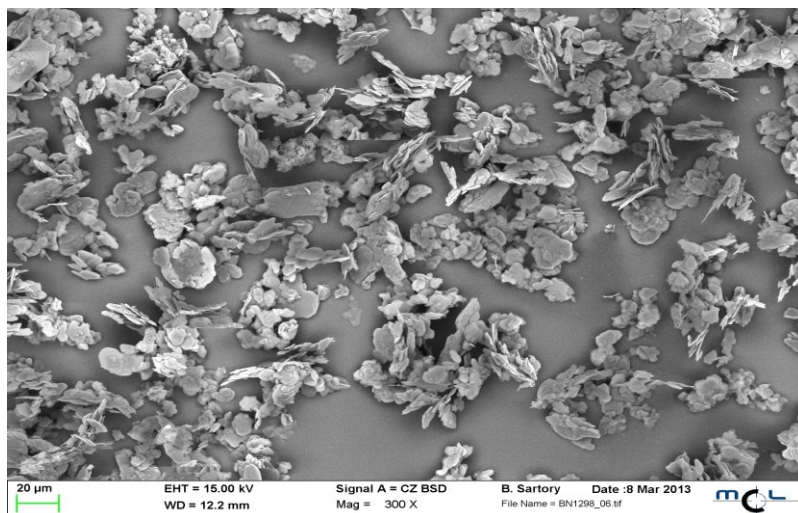


Abbildung 36 REM-Aufnahme von Bornitrid BN 1298 (300-fache Vergrößerung)

Wie die REM-Bilder zeigen, besteht ein wesentlicher Unterschied in der Morphologie der Bornitridpartikel. Für weitere Versuche wurde – nach Rücksprache mit den Projektpartnern – die Bornitridtype BN 1299 verwendet, da diese größere Teilchen besitzt als Bornitrid BN 1298 (Abbildung 35 und Abbildung 36). Theoretisch wären hinsichtlich Modifizierung die kleineren Partikel besser geeignet, da diese eine größere spezifische Oberfläche besitzen und mehr funktionelle (Rand-)Gruppen für chemische Reaktionen aufweisen. Aus Vorversuchen und aufgrund der vorgesehenen technischen Anwendung der modifizierten Partikel wurde jedoch die Type mit den größeren Partikeln (BN 1299) gewählt.



## 3.2 Modifizierung von BN 1299 in Wasser

In der Versuchsreihe wurden, wie unter Punkt 2 („Durchführung“) beschrieben, verschiedenste Experimente durchgeführt, wobei die Modifizierungstemperatur (RT und 60 °C) als auch die Silanmenge (1x, 2x, 5x und 10x) variiert wurden.

In den Versuchen, in denen ein Bornitrid:Silan-Verhältnis von 1:1 (bezogen auf das Gewicht) als auch 1:2 eingesetzt wurde, konnte weder durch Infrarotspektroskopie (FT-IR) noch mittels thermogravimetrische Analyse (TGA) eine erfolgreiche Modifizierung nachgewiesen werden. Hier scheint die Menge an eingesetztem Silan zu gering zu sein, um eine Modifizierung der Partikeloberfläche erreichen zu können.

Ab dem Einsatz eines 5-fachen Silanüberschusses konnten positive Ergebnisse hinsichtlich der Oberflächenmodifizierung erlangt werden.

Die besten Ergebnisse lieferten Ansatz 4 (5-facher Silanüberschuss bei 60 °C) und Ansatz 8 (10-facher Silanüberschuss, RT). Beide weisen im IR - Spektrum einen Peak bei  $1720\text{ cm}^{-1}$  auf (Abbildung 37 und Abbildung 38), was auf die Modifizierung zurückzuführen ist und der Carbonylgruppe des Organosilans zugeordnet werden kann.

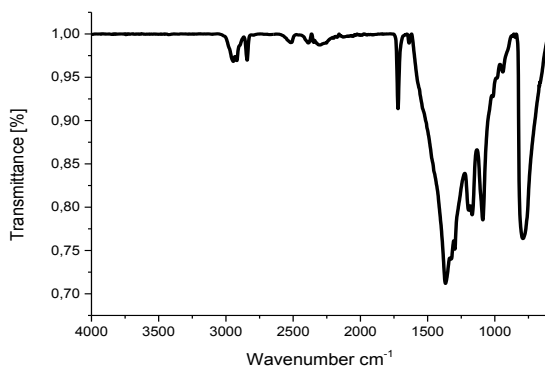


Abbildung 37 IR-Spektrum von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 4

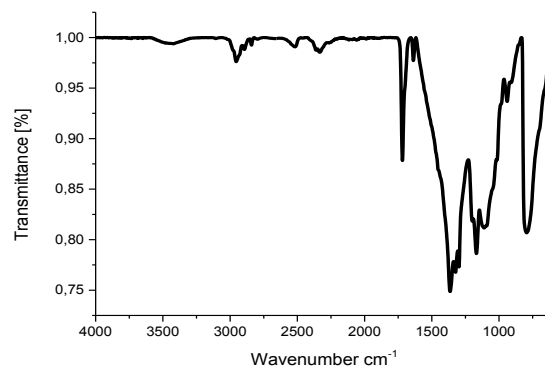


Abbildung 38 -IR Spektrum von Silan-modifiziertem Bornitrid des Ansatz 8

Das Ergebnis der TGA von Ansatz 4 (Abbildung 39) zeigt im Bereich zwischen 100 – 200 °C den Gewichtsverlust einer niedermolekularen, nicht gebundenen Substanz (eventuell H<sub>2</sub>O). Der Gewichtsverlust zwischen 300 und 600°C entspricht 0,44% und stellt das gebundene Silan dar.

Ansatz 8 zeigt hier, dass die Menge an gebundenem Silan mit der Menge des eingesetzten Silans zunimmt. Der Peak zwischen 300 – 600 °C entspricht einem Gewichtsverlust von 1,3 % (Abbildung 40).

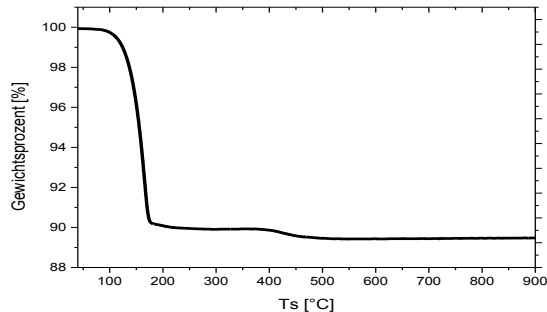


Abbildung 39 TGA-Kurve von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 4

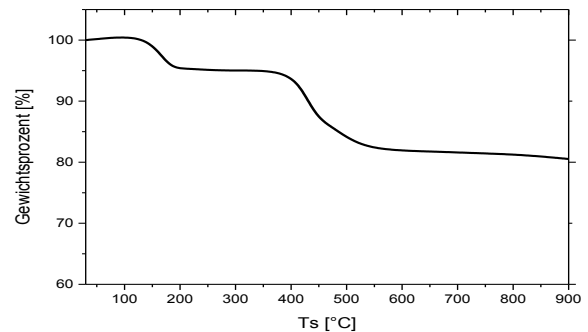


Abbildung 40 TGA-Kurve von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 8

Da die Ansätze 4 und 8 die aussagekräftigsten Ergebnisse lieferten, wurden diese den in der nächstfolgenden Versuchsreihe hergestellten Ansätzen 13 und 19 (gleiche Bedingungen) gegenübergestellt.

Zunächst werden die Ergebnisse der Ansätze 4 und 13 verglichen, wobei hier der Unterschied in der Modifizierungstemperatur liegt. Im IR-Spektrum von Ansatz 4 ist der Carbonylpeak bei  $1720\text{ cm}^{-1}$  sehr gut sichtbar, was auf die erfolgreiche Modifizierung zurückzuführen ist. Bei Ansatz 13 wurde der gleiche Überschuss an Silan (5-fach) verwendet, jedoch erfolgte die Modifizierung bei Raumtemperatur. Das IR-Spektrum weist hier keinen typischen Peak auf (Abbildung 41).

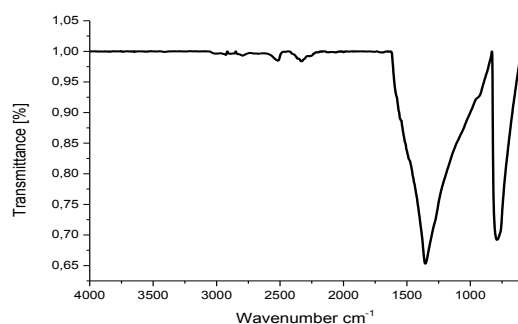


Abbildung 41 IR-Spektrum von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 13

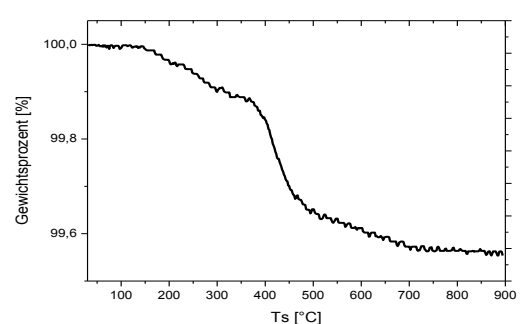


Abbildung 42 TGA-Kurve von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 13

Die TGA von Ansatz 13 (Abbildung 42) zeigt im Bereich zwischen 300 und 600°C einen Gewichtsverlust von 0,26 % verglichen mit Ansatz 4, mit einem Wert von 0,44 % (Abbildung 39).

Es ergeben sich bei verschiedenen Modifizierungstemperaturen unterschiedliche Anteile von Silan auf der Oberfläche, wobei sich nur mittels TGA eine Modifizierung beider Ansätze (Ansatz 13 zu geringe Modifizierungsrate für IR-Spektroskopie) nachweisen lässt. Allerdings ist zu sehen, dass bei dieser Modifizierungsmethode eine erhöhte Temperatur zu einer erhöhten Menge an gebundenem Silan führt.

Bei den Ansätzen 8 (Abbildung 38) und 19 (Abbildung 43), die sich ebenfalls durch die Modifizierungstemperatur unterscheiden, ist die Modifizierung mittels IR nachweisbar. Auch die TGA Ergebnisse weisen auf eine erfolgreiche Modifizierung hin. Der Peak zwischen 300 und 600 °C zeigt das gebundene Silan und entspricht einem Gewichtsverlust von 1,3 % bei Ansatz 8 (Abbildung 40) und 1,6 % bei Ansatz 19 (Abbildung 44).

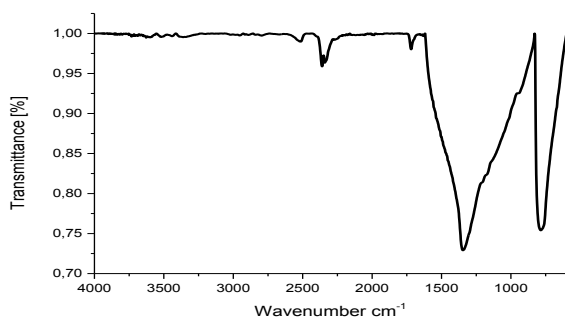


Abbildung 43 IR-Spektrum von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 19

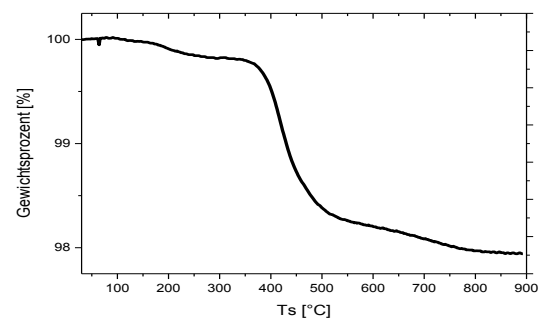


Abbildung 44 TGA-Kurve von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 19

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass eine höhere Temperatur zu einem etwas höheren Silananteil (Ansatz 4 und 13) führen. Weiters weisen die Ergebnisse darauf hin, dass eine höhere Konzentration an eingesetztem Silan zu signifikant höheren Silananteilen (Ansatz 4 und Ansatz 19) an der BN-Partikeloberfläche führt.

### 3.3 Modifizierung von Bornitrid BN 1299 in einem Wasser-Ethanol-Gemisch

Wie aus den IR-Spektren der Ansätze 24 und 25 (Abbildung 45 und Abbildung 46) ersichtlich, ist mittels Infrarotspektroskopie keine Modifizierung nachweisbar. Es ist bei  $1720\text{ cm}^{-1}$  kein Peak zu sehen.

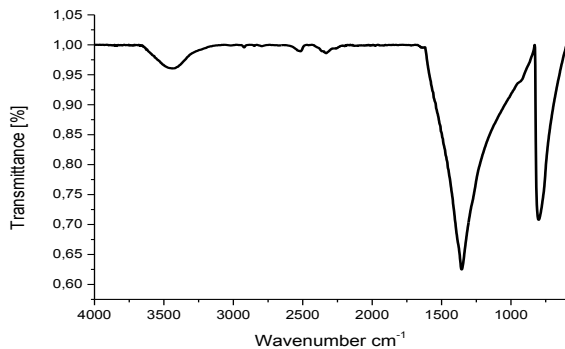


Abbildung 45 IR-Spektrum von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 24

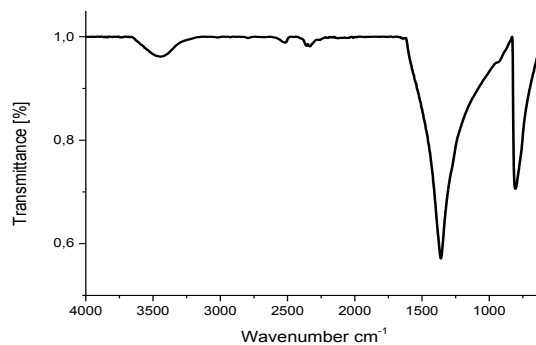


Abbildung 46 IR-Spektrum von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 25

Bei Ansatz 24 ergibt sich aus der TGA-Kurve (Abbildung 47) ein kontinuierlicher Gewichtsverlust von  $30 - 900\text{ °C}$ , jedoch ist hier kein signifikanter Peak für den Gewichtsverlust zwischen  $300 -$  und  $600\text{ °C}$ , entsprechend dem Silan, zu sehen.

Bei Ansatz 25 (Abbildung 48) ist ein Gewichtsverlust zwischen  $300 -$  und  $600\text{ °C}$  ersichtlich. Der Gewichtsverlust im Bereich  $300 - 600\text{ °C}$  beträgt  $0,3\%$ , was auf eine erfolgreiche Modifizierung schließen lässt.

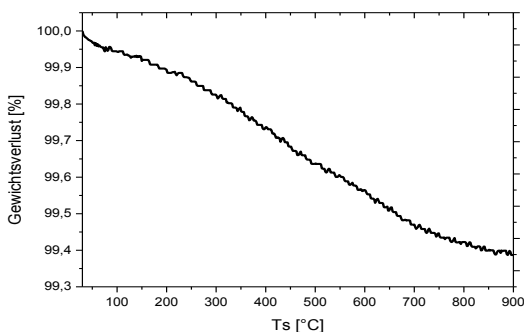


Abbildung 47 TGA-Kurve von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 24

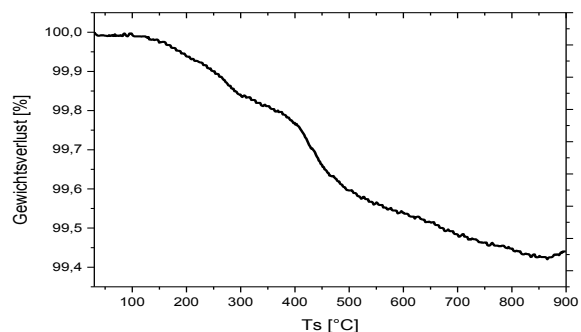


Abbildung 48 TGA-Kurve von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 25

In einer zweiten Versuchsreihe wurde ebenfalls bei beiden Proben kein signifikantes Spektrum erhalten (Abbildung 49 und Abbildung 50).

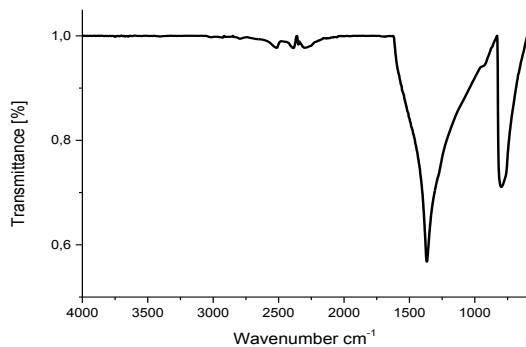


Abbildung 49 IR-Spektrum von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 3

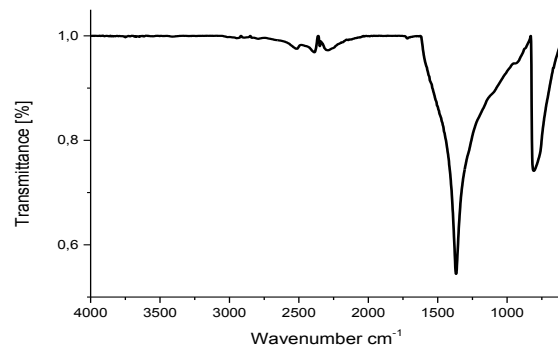


Abbildung 50 IR-Spektrum von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 4

Die TGA (Abbildung 51) ergab bei Ansatz 3 (5-facher Silananteil) einen Gewichtsverlust von 0,2 %; bei Ansatz 4 (Abbildung 52, 10-facher Silananteil) lag der Gewichtsverlust bei 0,6 %.

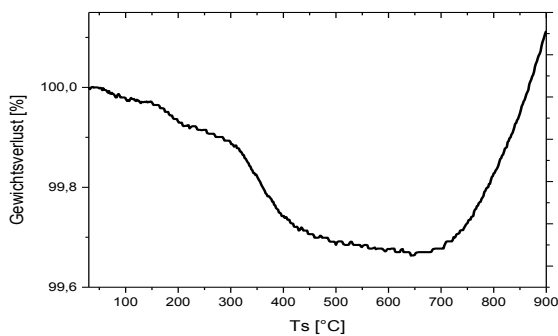


Abbildung 51 TGA-Kurve von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 3

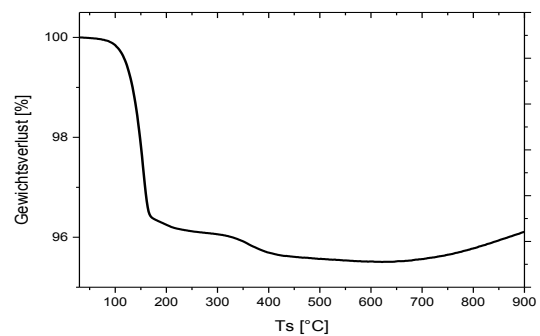


Abbildung 52 TGA-Kurve von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 4

Die Werte unterscheiden sich von denen der ersten Versuchsreihe, der Trend bleibt jedoch gleich. Verwendet man einen 5-fachen Silanüberschuss, ist die Modifizierung relativ gering bis gar nicht nachweisbar. Ab dem Einsatz einer 10-fachen Silanmenge kann von einer erfolgreichen Modifizierung gesprochen werden. Verglichen mit den Ergebnissen der Modifizierung in Wasser konnte keine signifikante Erhöhung des Modifizierungsgrad festgestellt werden.

### 3.4 Charakterisierung der Bornitridtype BN VSN 1363

Wie aus dem IR-Spektrum (Abbildung 53) ersichtlich, wurden die für hexagonales Bornitrid (hBN) charakteristischen Peaks bei ca.  $780\text{ cm}^{-1}$  und  $1380\text{ cm}^{-1}$  identifiziert.

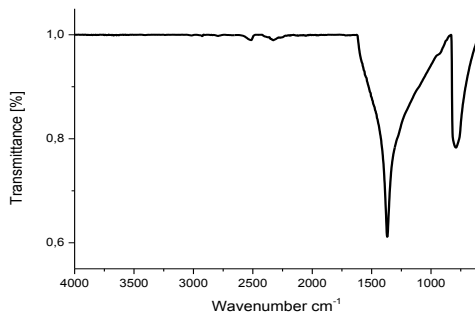


Abbildung 53 IR-Spektrum von Bornitrid  
BN VSN 1363

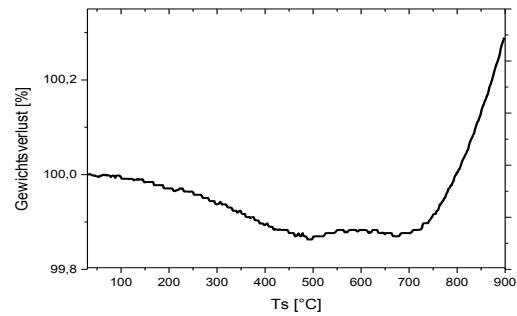


Abbildung 54 TGA-Kurve von Bornitrid  
BN VSN 1363

Wie die TGA-Kurve (Abbildung 54) zeigt, scheint Bornitrid VSN 1363, verglichen mit den TGA-Kurven von BN 1298 und 1299, auf den ersten Blick nicht thermisch stabil. Im Temperaturbereich von 300 bis ca.  $500\text{ °C}$  ist ein minimaler Gewichtsverlust messbar. Ab  $700\text{ °C}$  ist eine Gewichtszunahme ersichtlich, wobei der Effekt relativ klein ist. Die in der Kurve ersichtlichen Gewichtsschwankungen sind jedoch nicht signifikant und auf Messschwankungen zurückzuführen, sodass durchaus von thermischer Stabilität im Bereich  $25\text{ °C} - 900\text{ °C}$  gesprochen werden kann.

### 3.5 Modifizierung von Bornitrid BN VSN 1363 mit 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan in einem 1:1 Wasser:Ethanol-Gemisch

Wie aus den Ergebnissen ersichtlich, hat eine Modifizierung stattgefunden. Die Modifizierung lässt sich auch mittels FTIR nachweisen. Bei Ansatz 5 (Abbildung 55 und Abbildung 56) als auch Ansatz 6 ist der Carbonylpeak bei  $1720\text{ cm}^{-1}$  ersichtlich, was auf die erfolgreiche Modifizierung zurückzuführen ist.

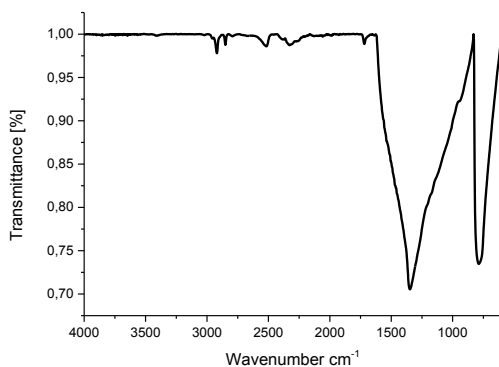


Abbildung 55 IR-Spektrum von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 5

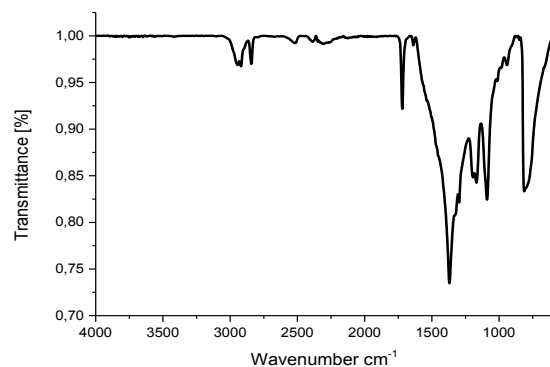


Abbildung 56 von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 6

Bei der TGA-Messung von Ansatz 5 (Abbildung 57) wurde zwischen  $300 - 600\text{ °C}$  ein Gewichtsverlust von  $0,5\%$ , bei Ansatz 6 (Abbildung 58) ein Gewichtsverlust von  $1,1\%$  ermittelt, was ebenfalls auf die erfolgreiche Modifizierung zurückzuführen ist. Auch hier zeigen die Ergebnisse eindeutig, dass mit einer Erhöhung der Silanmenge beim Modifizierungsprozess auch mehr Silan an die Oberfläche gebunden werden kann.

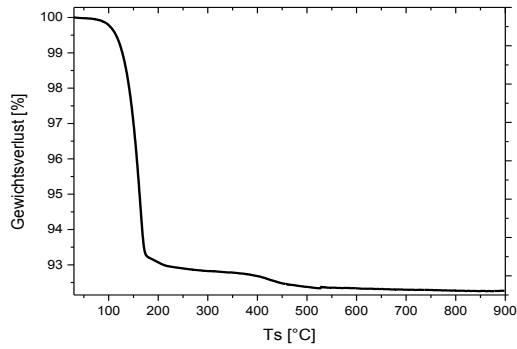


Abbildung 57 TGA-Kurve von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 5

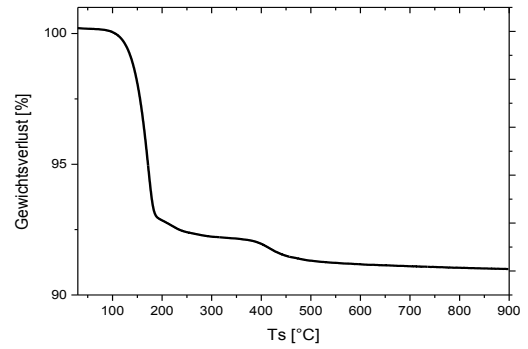


Abbildung 58 TGA-Kurve von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 6

### 3.6 Mehrfache Silanisierung von Bornitrid BN VSN 1363

Die IR-Spektren beider Ansätze 7 (Abbildung 59) und 10 (Abbildung 60) weisen keinen für die Modifizierung charakteristischen Peak auf.

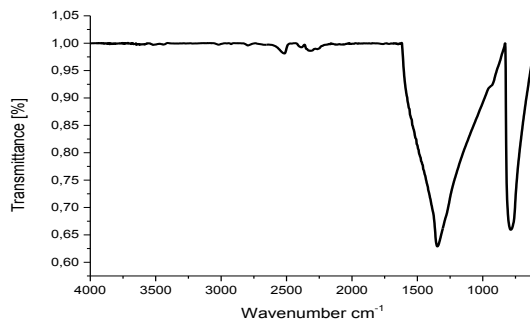


Abbildung 59 IR-Spektrum von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 7

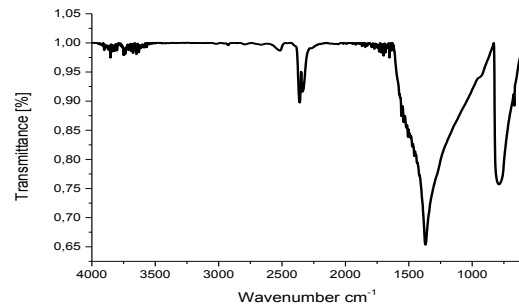


Abbildung 60 IR-Spektrum von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 10

Die TGA-Analyse von Ansatz 7 (Abbildung 61) zeigt einen Gewichtsverlust von 0,2 %. Das bereits modifizierte Bornitrid wurde in einem zweiten Ansatz nochmals mit 5-fachem Überschuss an Silan modifiziert. Danach betrug der Gewichtsverlust 0,4 % (Abbildung 62). Dies lässt darauf schließen, dass eine Doppelfunktionalisierung möglich ist.



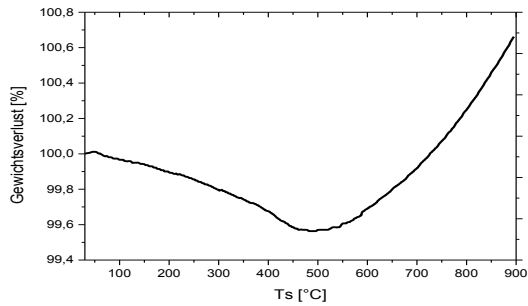


Abbildung 61 TGA-Kurve von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 7

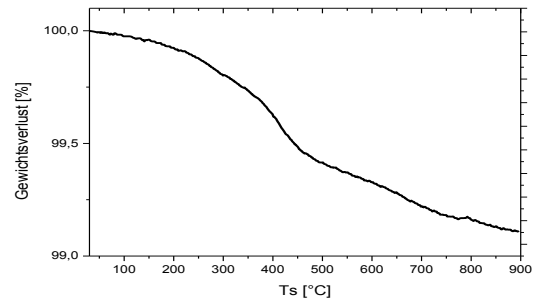


Abbildung 62 TGA-Kurve von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 10

### 3.7 Modifizierung von Bornitrid BN VSN 1363 in einem 95:5 Gew.- %- Ethanol:Wasser-Gemisch

Die Modifizierung ist mittels IR nicht nachweisbar (Abbildung 63), da für einen erfolgreichen Nachweis nicht genug Silan an der Oberfläche gebunden ist.

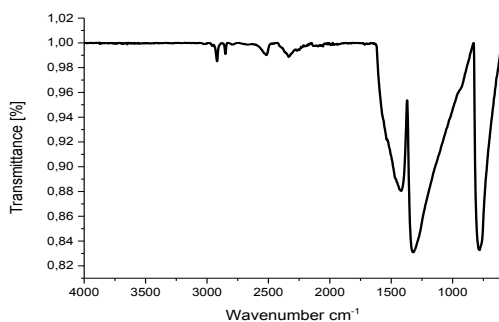


Abbildung 63 IR-Spektrum von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 11

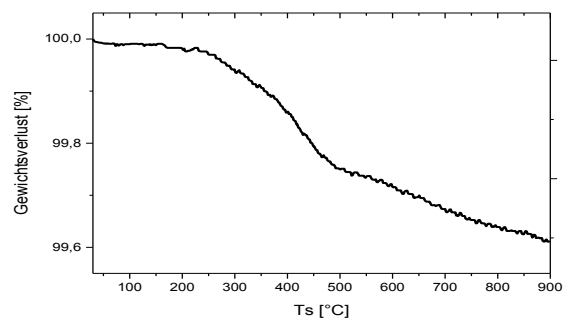
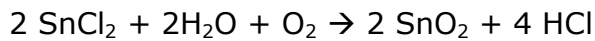


Abbildung 64 TGA-Kurve von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 11

Der Gewichtsverlust beträgt 0,4 % (Abbildung 64). Dieser Versuch lässt darauf schließen, dass ein Ethanol-Überschuss im Modifizierungsprozess keinen signifikanten Einfluss auf den Modifizierungsgrad hat.

### 3.8 Modifizierung mit SnCl<sub>2</sub>

Nach der Publikation von Han et. al. [205] erfolgt mittels dieser Reaktionsführung die Bildung von Zinnoxid auf der Oberfläche der Bornitridpartikel:



Gleichung 29

Durch die generierten OH-Gruppen an der Oberfläche soll die Anbindung von Silanen erleichtert bzw. die Menge an gebundenem Silan erhöht werden.

Wie aus dem IR-Spektrum (Abbildung 65) ersichtlich, sind keine zusätzlichen charakteristischen Banden von Zinnoxid zu sehen, was darauf hindeutet, dass die IR-Messung hier nicht geeignet ist bzw. die Menge zu gering ist, um eine Modifizierung nachweisen zu können.

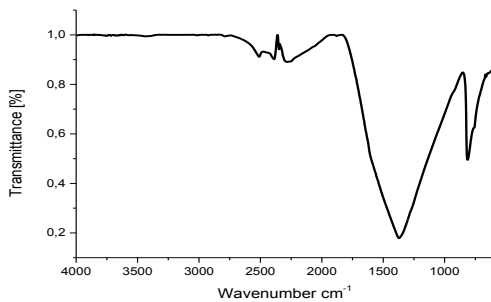


Abbildung 65 IR-Spektrum von SnCl<sub>2</sub>-modifiziertem Bornitrid BN VSN 1363

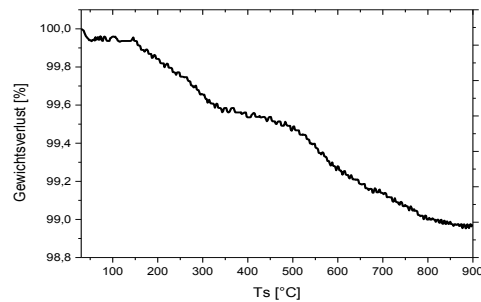


Abbildung 66 TGA-Kurve von SnCl<sub>2</sub>-modifiziertem Bornitrid BN VSN 1363

Die TGA-Kurve im Bereich zwischen 300 und 600 °C (Abbildung 66) lässt darauf schließen, dass sich OH-Gruppen an der Oberfläche gebildet haben und als Wasser abgespalten werden.

### 3.9 Modifizierung von Bornitrid BN VSN 1363 mit SnCl<sub>2</sub> und Silan

Das IR-Spektrum (Abbildung 67) zeigt keinen Unterschied zum Spektrum in Abbildung 65. Wie schon erwähnt, dürfte die IR-Messung nicht geeignet sein, um eine Modifizierung nachweisen zu können.

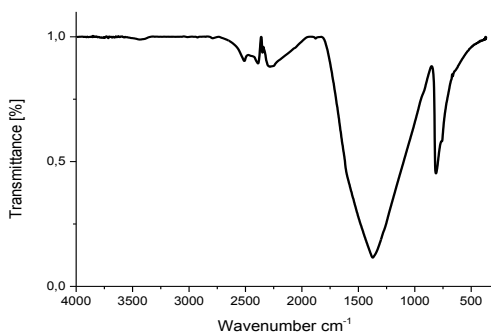


Abbildung 67 IR-Spektrum von modifiziertem Bornitrid mit SnCl<sub>2</sub> und Silan

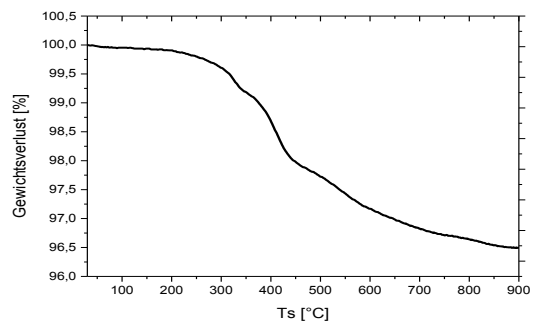


Abbildung 68 TGA Kurve von modifiziertem Bornitrid mit SnCl<sub>2</sub> und Silan

Bei der TGA wurde zwischen 300 und 600 °C ein Gewichtsverlust von 2,4 % gemessen (Abbildung 68), welches das gebundene Silan darstellt. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die Menge an gebundenem Silan an der Partikeloberfläche durch eine Metalloxid Interlayer beträchtlich erhöht werden kann.

## 4 Erweiterte Analytik mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Eine genauere Aussage über die Elementverteilung an der Oberfläche liefert die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). zeigt einen Überblicksscan des mit 5-facher Silanmenge (Ansatz 4) modifizierten Bornitrids und weist einen für das Silan typischen Peak bei 100 eV auf. Betrachtet man , der den Survey-Scan von mit 10-fachem Überschuss an Silan modifiziertem Bornitrid (Ansatz 8) darstellt, ist ebenfalls ein signifikanter Peak bei 100 eV zu erkennen, der dem Silan zugeordnet ist. Betrachtet man Tabelle 13, in der die Atom-% der jeweiligen Elemente aufgelistet sind, sieht man eindeutig, dass die Modifizierung erfolgreich stattgefunden hat. Bei unmodifiziertem Bornitrid ist kein Silizium an der Oberfläche zu finden. Modifiziert man die Partikel mit fünffachem Überschuss an Silan, sind 10,8% Silizium an der Oberfläche zu finden. Beim Einsatz eines zehnfachen Silanüberschusses bezogen auf die Bornitridmenge ist ein Silizium-Prozentanteil von 27,2% an der Oberfläche zu finden. Die vorhergehend gezeigten Ergebnisse können durch diese Messung bestätigt werden und führen zu dem Schluss, dass erstens, eine Modifizierung erfolgreich durchgeführt wurde und weiters die an die Oberfläche gebundene Silanmenge mit der eingesetzten Menge an Silan während des Modifizierungsprozesses steigt.

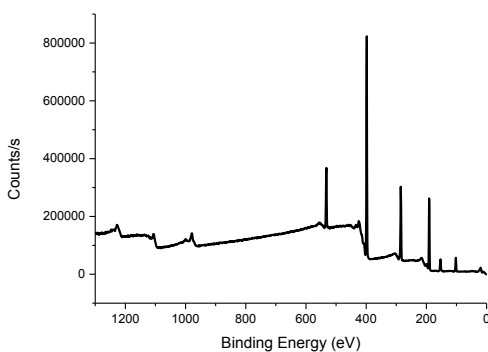


Abbildung 69 Übersichtsscan von Bornitrid modifiziert mit 5-facher Menge Silan nach Ansatz 4

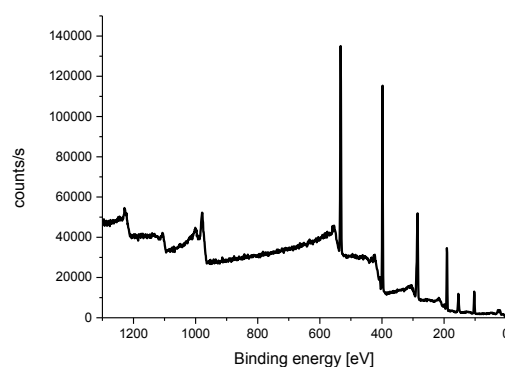


Abbildung 70 Übersichtsscan von Bornitrid modifiziert mit 5-facher Menge Silan nach Ansatz 8

Tabelle 13 Elementzusammensetzung der Oberfläche von Bornitrid vor und nach der Modifizierung mit dem Organosilan 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (Geniosil GF 31)

	Bornitrid modifiziert mit 5-facher Silan- menge		Bornitrid modifiziert mit 10-fache Silan- menge		unmodifiziertes Bornitrid	
	Spot 1	Spot 2	Spot 1	Spot 2	Spot 1	Spot 2
C1s	15,5	15,9	21,2	21,4	12,1	11,0
O1s	6,4	7,7	14,5	14,2	3,1	2,9
N1s	32,6	31,4	17,3	17,8	41,5	41,9
B1s	34,9	33,9	19,4	19,8	43,3	44,2
<b>Si2p</b>	<b>10,6</b>	<b>11,1</b>	<b>27,6</b>	<b>26,8</b>	-	-

## 5 Zusammenfassung

Obwohl Bornitrid u. a. wegen seiner chemischen Inertheit bekannt ist, zeigen die Ergebnisse, dass eine Oberflächenmodifizierung ohne vorhergehender Funktionalisierung der Partikel möglich ist. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass durch die technische Herstellung von BN durch Nitridierung von Dibortrioxid  $B_2O_3$  mit Ammoniak und Stickstoff bei 800-900 °C in Anwesenheit von Calciumphosphat (Details dazu siehe „Theoretische Grundlagen, Kapitel Bornitrid) keine 100 %ige Reinheit gewährleistet werden kann und somit Amin- als auch Hydroxylgruppen in geringen Mengen an der Oberfläche zu finden sind.

Chung und Lin beschrieben kürzlich (2016), dass die Anzahl an funktionellen Gruppen an der Bornitridoberfläche aufgrund der verschiedenen Synthesemethoden variiert: z.B. das durch Oxidation synthetisierte h-BN wird weniger OH-Gruppen oder aktive Stellen an der Oberfläche aufweisen als das kommerziell erhältliche h-BN, folglich wird dieses auch geringere Mengen an Silan binden. Weiters haben Chung und Lin gezeigt, dass die Partikelgröße und in weiterer Folge die spezifische Oberfläche einen signifikanten Einfluss auf den Reinheitsgrad der Partikel hat. Bei einer durchschnittlichen Partikelgröße von 3,6  $\mu m$  (Sauerstoffgehalt: 2,63 Gew.-%, spezifische OF: 35, 83  $m^2/g$ ) betragen die Verunreinigung 3,52 %, bei einer durchschnittlichen Partikelgröße von 10,6  $\mu m$  (Sauer-

stoffgehalt: 2,63 Gew.-%, spezifische OF: 35, 83 m<sup>2</sup>/g) waren Verunreinigungen im Ausmaß von <2,34 % zu finden [206].

Dies wurde auch durch den Hersteller der BN-Partikel (3M Technical Ceramics, Kempten, Germany; ehemalige ESK Ceramics) in einer Privatmitteilung von Herrn M. Engler bestätigt, die wie folgt lautete:

*„Die VSN 1363 BN thin flakes sind >99% reines hexagonales BN. Mögliche Verunreinigungen können sogenannter Gitter-Sauerstoff (im hexagonalen Kristall aus B und N eingebauter O, anstelle N) in der Größenordnung <0,1% und anhaftende, wasserlösliche B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verbindungen in der Größenordnung <0.01% sein.*

*Daher ist die Bezeichnung „99,9% rein“ nicht ganz gerechtfertigt, „99,8% rein“ ist jedoch vertretbar. Erfahrungsgemäß verhält sich hexagonales Bornitrid bzgl. Oberflächenmodifizierungsversuchen, im Vergleich zu den vielen anderen, bekannten Materialien, ganz anders. BN-Pulver Qualitäten lassen sich unter anderem auch nach ihrer Größe, d.h. dem mittleren Primärpartikelgrößenverteilungswert (Plättchendurchmesser, wie er im Mikroskop zu beobachten ist), z.B. d50 (1µm) und d50 (15µm) klassifizieren. Je reiner die Qualität, je kristalliner das Material, je größer die Primärpartikelplättchen (15µm) – desto geringer die Anzahl der funktionellen Gruppen. Je kleiner die Partikel (1µm), je geringer die Kristallinität, desto „niedriger“ die Reinheit.*

*Es kann nichtsdestotrotz von einer 97-99 %igen Reinheit gesprochen werden, bzw. in weiterer Folge von 1 – 3 % Sauerstoff oder Sauerstoffverbindungen (Borat) als Verunreinigung, die sich in einem Anstieg der verfügbaren funktionellen Gruppen an der Oberfläche äußert.*

*Für „reine“ Pulvergrade wird das Material nach der Kristallisation üblicherweise nasschemisch aufgereinigt. Wird dieser Schritt ausgelassen oder erfolgt die Aufreinigung nur bis zu einem gewissen Niveau, stehen einer Oberflächenmodifikation geringfügig mehr Reaktionspartner (in Form von feinverteilten Boraten) zur Verfügung [214].*

Weiters konnten Chung und Lin eine erfolgreiche Silanisierung von hexagonalem Bornitrid mit 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (GPTMS) ohne vorhergehende Funktionalisierung der Partikel erzielen und mittels FTIR und TGA nachweisen [206].

Y. Xu und D. D. L. Chung beschrieben bereits im Jahre 2000 eine erfolgreiche Silanisierung von hexagonalem Bornitrid ohne Vorbehandlung. Ihre Arbeit be-

schrieb die Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit von Bornitrid durch verschiedene Oberflächenbehandlungen, u.a. einem Epoxysilan (Z-6040, Firma Dow Corning Corp.). Durch thermogravimetrische Analysen konnten mit der vorliegenden Arbeit vergleichbare Trends gefunden werden: Sie setzten 3 verschiedenen Konzentrationen an einem Silan-Wasser-Gemisch ein und konnten zeigen, dass die gebundene Menge an Silan an der BN-Partikeloberfläche mit eingesetzter Konzentration an Silan während des Modifizierungsprozesses anstieg. Der maximal gemessene Gewichtsverlust wurde mit 2,4 % gemessen, was in der gleichen Größenordnung der Versuche dieser Arbeit (0,2 – 2,4 %) liegt [215].

Wie aus den Literaturstellen aus Abschnitt II, Theoretische Grundlagen, Kapitel C Bornitrid, hervorgeht, wurde in allen genannten Literaturstellen Bornitrid vor weiteren Modifizierungen funktionalisiert, um so reaktive Gruppen an der Oberfläche generieren zu können. Laut den Ergebnissen aus unseren Versuchen in Kapitel IV und Kapitel V wurde jedoch gezeigt, dass eine Modifizierung der Oberfläche ohne eine Vorbehandlung prinzipiell möglich ist. Aufgrund der weiteren, technischen Anwendung (siehe nächstes Kapitel 6, technische Anwendung) wurden Methoden mit einer Vorbehandlung (Funktionalisierung) nicht weiter in Betracht gezogen, da diese im industriellen Prozess nicht effizient bzw. auch nicht umsetzbar wären.

## **6 Technische Anwendung**

Wie aus Kapitel I Einleitung hervorgeht, sollten die Partikel hingehend einer homogenen Verteilung der Bornitridpartikel im Glimmerpapier modifiziert werden. Durch den Einsatz der modifizierten Partikel in das Glimmerband soll in weiterer Folge eine Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit erzielt werden. Hierfür wurden Papierherstellungsversuche durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung der Papierherstellungsversuche und deren Ergebnissen folgt in Kapitel VI.

Da bei keinem einzigen Papierherstellungsversuch eine homogene Verteilung von Silan-modifiziertem Bornitrid und Glimmer erlangt werden konnte, wurde der Versuchsansatz der Silanisierung nicht weiter verfolgt.

Für weitere Modifizierungsversuche sollte Polyvinylalkohol (PVOH) als Modifizierungsreagens eingesetzt werden (Details hierzu siehe Kapitel V).

# **V. Modifizierung von Bornitrid mit Polyvinylalkohol in Wasser**

## **1 Einleitung**

Die Versuche in diesem Kapitel erfolgten in Zusammenarbeit mit Catharina Ebner.

Der Einsatz von Polyvinylalkohol ist eine vielversprechende Variante, da es u.a. als Stabilisierungsreagenz gilt. Murakami et. al. [216] beschrieben Polyvinylalkohol als schwaches Tensid, welches eine Suspension oder auch Dispersion der Partikel in Wasser fördert und das Sedimentationsverhalten während des Modifizierungsprozesses reduziert [217].

Auch die Tatsache, dass Polyvinylalkohol (PVOH) als nicht-toxisch und umweltfreundlich eingestuft wird und weiters eine preisgünstige Variante für den Groß-einsatz darstellt, ist für die industriell geplante Anwendung von großem Vorteil.

Diesmal wurden gleich nach den ersten Modifizierungsversuchen mit PVOH, wie in den folgenden Kapiteln ausführlich beschrieben, Papiere hergestellt. Wie die Papierherstellungsergebnisse zeigten, konnte mit PVOH-modifizierten Bornitridpartikeln eine homogene Verteilung im Glimmerpapier erlangt werden (Details hierzu folgen in Kapitel VII).



## **2 Durchführung**

### **2.1 Charakterisierung des Ausgangsmaterials**

Es wurde ein FTIR Spektrum aufgenommen, was für nachfolgende Versuche als Referenzspektrum dienen sollte.

### **2.2 Modifizierung von Bornitrid BN VSN 1363 mit Polyvinylalkohol (PVOH)**

Zur Optimierung der Modifizierung mit PVOH wurden verschiedenste Konzentrationen getestet. Hierfür wurde mit der höchst möglichen PVOH-Konzentration (10 Gew.-%) gestartet. Die niedrigste Konzentration, die getestet wurde, lag bei 0,01 Gew.-% bezogen auf die eingesetzte Menge an Bornitrid.

Für die Modifizierung wurden Polyvinylalkohollösungen der Konzentration 0,01 Gew.-%, 0,1 Gew.-%, 0,5 Gew.-%, 5 Gew.-% und 10 Gew.-% hergestellt. Für die Herstellung der Lösung wurde der PVOH bei 80 °C in Wasser gelöst. Danach wurden 0,5 g des reinen Bornitrids VSN 1363 in die Lösung gegeben und der Ansatz für eine Stunde gerührt. Das Produkt wurde abfiltriert, bei Raumtemperatur über Nacht und anschließend bei 70 °C für 2 h im Trockenschrank getrocknet.

## 3 Ergebnisse

### 3.1 Charakterisierung des Polyvinylalkohols

Die Charakterisierung wurde durch FT-IR-Spektroskopie durchgeführt. Ein breiter Peak bei  $3300\text{ cm}^{-1}$  wurde eindeutig detektiert (Abbildung 71). Dieser Peak ist auf die O-H Streckschwingung zurückzuführen und stellt einen charakteristischen Peak für Polyvinylalkohol dar.

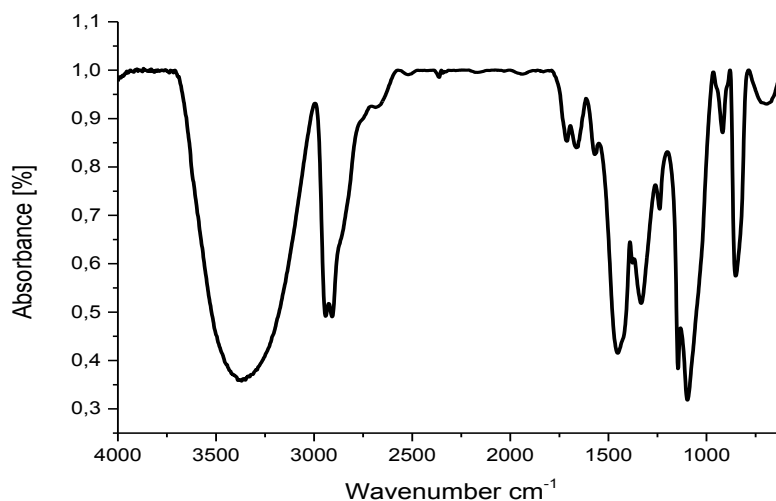


Abbildung 71 IR-Spektrum von reinem Polyvinylalkohol

Das typische Spektrum für Polyvinylalkohol ist in zahlreichen Literaturstellen zu finden (u.a. [218][219][220][221][222][223]). Verglichen mit den IR-Spektren aus den genannten Literaturstellen, konnten alle für Polyvinylalkohol typischen Banden identifiziert werden.

Der Peak bei ca.  $600\text{ cm}^{-1}$  zeigt eine Nickschwingung (englisch: wagging) der OH-Gruppe. Die darauffolgende scharfe Bande bei ca.  $850\text{ cm}^{-1}$  bezeichnet ein  $\text{CH}_2$ -Schaukelschwingung (englisch: rocking). Zur schwachen Bande bei ca.  $922\text{ cm}^{-1}$  sind in der Literatur unterschiedliche Interpretationen angeführt. Krimm et. al. [220] ordnen diese einer  $\text{CH}_2$ -Schaukelschwingung zu, wohingegen Tadokoro et. al. [223] die Bande als eine Gerüstschwingung (englisch: lattice vibration) interpretieren. Finch et.al. [219] beschreiben hier eine symmetrische C-O Schwin-

gung. Laut Skriptum „Spektreninterpretation“ der Uni Stuttgart [224] handelt es sich um eine OH-Deformationsschwingung (out of plane - Carbonsäuren-Dimere). Der scharfe Peak bei ca.  $1097\text{ cm}^{-1}$  stellt eine C-O-Streckschwingung dar, der Peak bei ca.  $1145\text{ cm}^{-1}$  weist auf die Kristallinität des Polymers hin [219][223][225]. Die Bande bei ca.  $1230\text{ cm}^{-1}$  bezeichnet eine C-H-Nickschwingung. Die Bande bei  $1335\text{ cm}^{-1}$  stellt eine Kombination einer O-H-Beugeschwingung und einer C-H-Nickschwingung dar. Eine weitere Bande tritt bei ca.  $1430\text{ cm}^{-1}$  auf, wobei in der Literatur von Finch et. al. und Tadokoro et. al. zwei Banden zwischen  $1420\text{ cm}^{-1}$  und  $1440\text{ cm}^{-1}$  beschrieben werden. Die erste ist einer Kombination von O-H-Beugeschwingungen und einer  $\text{CH}_2$ -Streckschwingung zuzuordnen und die zweite auf eine  $\text{CH}_2$ -Beugeschwingung zurückzuführen ist. Der signifikante Peak bei  $1722\text{ cm}^{-1}$  stellt die Carbonylgruppe dar. Der Doppelpeak bei ca.  $2900\text{ cm}^{-1}$  und  $2945\text{ cm}^{-1}$  ist als symmetrische und asymmetrische  $\text{CH}_2$ -Streckschwingung zu interpretieren.

Der signifikante, breite und somit charakteristischste Peak für PVOH ist zwischen  $3500\text{ cm}^{-1}$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen [226].

### **3.2 Modifizierung von Bornitrid BN VSN 1363 mit Polyvinylalkohol (PVOH)**

Wie aus den IR-Spektren ersichtlich ist, konnte bei keiner der eingesetzten Konzentrationen an Polyvinylalkohol eine Modifizierung des Bornitrids nachgewiesen werden. Daher wird in diesem Kapitel nur das IR-Spektrum des mit 10 Gew.-% PVOH modifizierten Bornitrids als Beispiel angeführt (Abbildung 72). Die Spektren die bei niedrigeren Konzentrationen erhalten wurden (0,5; 0,1; 0,01 und 0,001 Gew.-%) sind in Kapitel XV „Anhang“ aufgeführt.

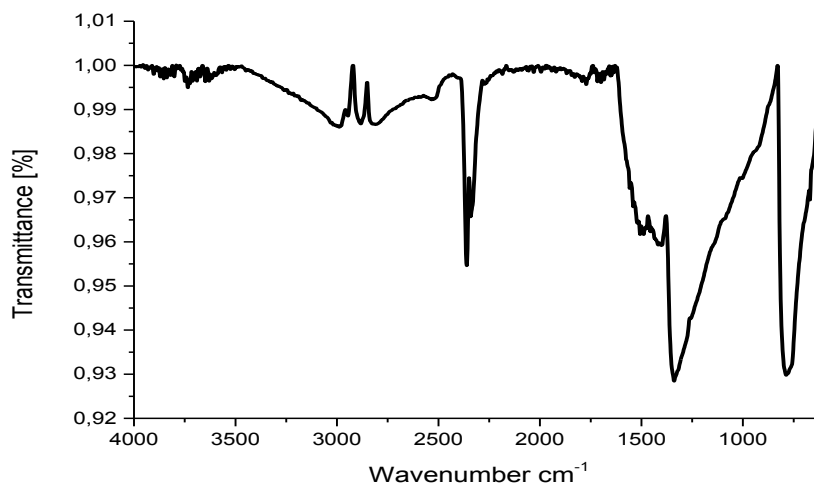


Abbildung 72 IR-Spektrum von Bornitrid modifiziert mit 10 Gew.-% PVOH

Für die TGA-Auswertung der mit PVOH modifizierten Partikel müssen 3 Bereiche betrachtet werden. Der erste Gewichtsverlust erfolgt in der Temperaturregion von 36 °C – 145 °C durch Verdampfung von physikalischen schwachen und chemisch stark gebundenem H<sub>2</sub>O der Polymermatrix. Der Hauptgewichtsverlust findet zwischen 178 °C und 368°C statt. Dies ist auf den Abbau der Seitenkette des Polyvinylalkohols zurückzuführen. Schließlich wäre noch der Gewichtsverlust zwischen 370 °C und 430 °C zu betrachten, der auf die Spaltung des C-C-Backbones zurückzuführen ist und üblicherweise als Karbonisierung beschrieben wird. Folgende Gewichtsverluste (Tabelle 14) der jeweiligen PVOH-Konzentrationen konnten gemessen werden:

Tabelle 14 Gewichtsverlust von modifizierten BN-Partikeln im Temperaturbereich zwischen 178 – 368 °C bei bestimmten Konzentrationen an PVOH

Konzentration an PVOH [Gew.-%]	Gewichtsverlust 178 °C – 368 °C
0,001	0,1
0,01	0,2
0,1	0,3
0,5	0,3
5	0,6
10	3,1

Für die Auswertung wurde nur der Hauptbereich zwischen 178 °C – 368 °C betrachtet, da der Gewichtsverlust in den anderen, oben genannten Temperaturbereichen zu gering war, um signifikant zur Auswertung beizutragen. Auch hier wird nur die TGA-Kurve des mit 10 Gew.-% PVOH modifizierten Bornitrids als Beispiel angeführt (Abbildung 73). Die TGA-Kurven der niedrigeren Konzentrationen (0,5; 0,1; 0,01 und 0,001 Gew.-%) sind in Kapitel XV „Anhang“ zu finden.

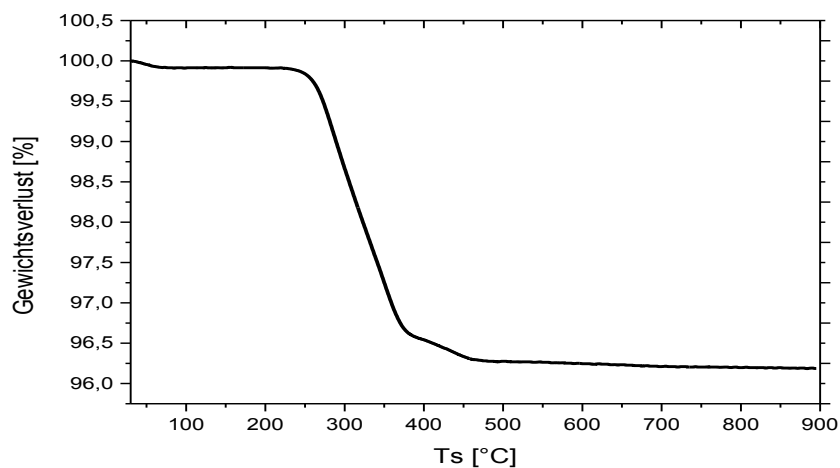


Abbildung 73 TGA-Kurve von Bornitrid modifiziert mit PVOH 10 Gew.-%

## 4 Zusammenfassung

Wie die Werte Tabelle 14 zeigen, fällt der Gewichtsverlust bei den Konzentrationen 0,001 Gew.-% und 0,01 Gew.-% mit 0,2 % eher gering aus. Auch der Einsatz von 0,1 und 0,5 Gew.-% PVOH führt zu keiner signifikanten Erhöhung des Modifizierungsgrades. Ab einem Einsatz von 5 Gew.-% Polyvinylalkohol verdoppelt sich der Gewichtsverlust; ein Wert von 0,6 % konnte gemessen werden (Abbildungen im Anhang).

Signifikant höher war der Gewichtsverlust bei einem Einsatz von 10 Gew.-% an Polyvinylalkohol und lieferte einen Wert von 3,1 %.

Trotz dieses Ergebnisses ist es nicht ratsam, eine so hohe Konzentration an Polyvinylalkohol zu verwenden, da sich bereits die Modifizierung als schwierig erwies. Da bei einer Konzentration von 10 Gew.-% die Löslichkeitsgrenze erreicht war, wurde die Lösung hochviskos, wodurch das Abfiltrieren lange Zeit in Anspruch nahm und das Produkt teilweise verklumpte.

Aufgrund der TGA-Messungen konnte eine erfolgreiche Modifizierung nachgewiesen werden. Für eine genauere Beurteilung sollten weitere analytische Methoden eingesetzt werden (siehe Punkt 6, Erweiterte Analytik).

## 5 Technische Anwendung

Da sich die PVOH-modifizierten BN-Partikel homogen im Glimmerpapier homogen zu verteilen schienen (Details siehe Kapitel VII), wurden weitere analytische Methoden zur Beurteilung der Oberflächenmodifizierung durchgeführt. Nach den ersten Papierherstellungsversuchen konnte jedoch schon davon ausgegangen werden, dass sich die Modifizierung für weitere technische Anwendungen eignet.

## **6 Erweiterte Analytik der PVOH-modifiziertem Bornitrid BN VSN 1363**

### **6.1 Durchführung**

#### **6.1.1 Modifizierung mit Polyvinylalkohol**

Da die zur Modifizierung eingesetzten Mengen für den realen Herstellungsprozess nicht effizient erschienen, wurde die eingesetzte Menge an Bornitrid um den Faktor 10 erhöht. Bisher wurden auf 200 ml PVOH-Lösung 0,5 g Bornitrid eingesetzt (bezeichnet als Versuchsreihe 1: VS1) , bei der neuen Versuchsreihe wurden 5 g Bornitrid in der gleichen Menge PVOH-Lösung modifiziert (bezeichnet als Versuchsreihe 2: VS2). Zur Optimierung der Modifizierung mit PVOH wurden verschiedenste Konzentrationen getestet. Hierfür wurde mit der höchst möglichen PVOH-Konzentration (5 Gew.-%) gestartet. Die niedrigste Konzentration, die bisher getestet wurde, lag bei 0,001 Gew.-%. Auf die 10 Gew.-%ige Lösung wurde aufgrund der bereits erwähnten Aspekten verzichtet.

Für die Modifizierung wurden Polyvinylalkohollösungen der jeweiligen Konzentration hergestellt. Für die Herstellung der Lösung wurde der PVOH bei 80 °C in Wasser gelöst. Danach wurden 5 g des unmodifizierten Bornitrids VSN 1363 in die Lösung gegeben und eine Stunde gerührt. Anschließend wurde das Produkt abfiltriert, bei RT über Nacht und anschließend bei 60°C für 2 h im Trockenschrank getrocknet.

#### **6.1.2 Adaptierung der Infrarotspektroskopie-Methode (IR)**

Bisher wurde das Bornitrid mit KBr 1:20 gemischt, zu einem Plättchen gepresst und vermessen. Mittels dieser Methode konnte eine Modifizierung mit PVOH nicht bestätigt werden. Daher wurde bei diesen Messungen das Pulver direkt auf der ATR-Einheit vermessen.

### 6.1.3 Tensiometrie

Um die Oberflächenspannung bzw. den Kontaktwinkel von Pulvern ermitteln zu können, wurde das Tensiometer K100 der Firma Krüss verwendet. Gewählt wurde die Pulverkontaktwinkelmethode (Sorptionsmessung) nach Washburn. Hierfür wurden 1,3 g des zu vermessenden Pulvers in ein Glasrohr mit Filterboden gefüllt und dieses an der in der Messvorrichtung eingebauten Waage befestigt. Nach dem Kontakt des Gefäßes mit der Flüssigkeit wird die Geschwindigkeit, mit der die Flüssigkeit in der Pulverschüttung aufsteigt, anhand der Gewichtszunahme mit der Zeit gemessen.

Eine Pulverschüttung, durch die eine Flüssigkeit fließt, lässt sich wie ein Bündel von Kapillaren betrachten. Die Berechnung des Fortschrittswinkels, der dem Kontaktwinkel zwischen Feststoff und Flüssigkeit entspricht, kann daher nach der für Kapillaren geltenden Washburn-Gleichung berechnet werden.

$$\frac{l^2}{t} = \frac{\sigma_l \cdot r \cdot \cos \theta}{2\eta} \quad \text{Gleichung 30}$$

wobei gilt:

I = Fließstrecke

t= Fließzeit

$\sigma_l$ = Oberflächenspannung der Flüssigkeit

r = Kapillarradius

$\Theta$  = Fortschrittswinkel

H = Viskosität der Flüssigkeit

Der Kapillarradius r muss bei Pulverschüttungen durch eine Größe ersetzt werden, die die Orientierung der mikropillaren Konstante c und den durchschnittlichen Radius beschreibt. Daher wird r durch die Konstante ( $c \cdot \bar{r}$ ) ersetzt, die jeweils für ein bestimmtes Pulver gilt.

$$\frac{l^2}{t} = \frac{(c \cdot \bar{r}) \cdot \sigma_l \cdot \cos \theta}{2\eta} \quad \text{Gleichung 31}$$



Von einer konstanten Schüttdichte des Pulvers wird dabei ausgegangen.

Da die Fließstrecke nicht direkt ermittelt werden kann, muss sie anhand der gemessenen Gewichtszunahme, der Flüssigkeitsdichte und des Röhrchendurchmessers berechnet werden. Viskosität und Oberflächenspannung der Flüssigkeit sind bekannt, es bleiben jedoch zwei unbekannte Größen: Der gesuchte Fortschreitwinkel (Kontaktwinkel) und die Materialkonstante ( $c \cdot r$ ). Daher wird zunächst eine Messung mit einer optimal benetzenden Flüssigkeit durchgeführt (in unserem Fall n-Heptan), deren Fortschreitwinkel fast bei  $0^\circ$  liegt, was zu einem  $\cos\Theta$  von annähernd 1 führt.

Die Auftragung des Terms

$$2\eta \frac{l^2}{\sigma_l}$$

*Gleichung 32*

gegen  $t$  zeigt einen linearen Bereich, dessen Steigung ( $c \cdot r$ ) die gesuchte Konstante ist.

Für Messungen mit weiteren Flüssigkeiten kann diese Konstante in die Washburn-Gleichung eingesetzt werden, so dass der Fortschreitwinkel  $\Theta$  für weitere Flüssigkeiten ermittelt werden kann.

Für weitere Messungen wurden organische Flüssigkeiten in einer Reihenfolge nach zunehmender Polarität vermessen (n-Heptan – Toluol –  $\text{CHCl}_3$  – DMSO – EtOH –  $\text{H}_2\text{O}$ ).

#### **6.1.4 Pyrolyse GC/MS**

Die Pyrolyse GC/MS-Analysen erfolgten in Zusammenarbeit mit Melanie Brasch. Es wurden 2 Proben und 2 Kontrollen mittels Pyrolysator GC/MS gemessen. Es handelte sich dabei um den Pyrolysator (Py) 2020id der Firma Frontier Lab und um eine GC-MS QM2010 Plus von der Firma Shimadzu. Die GC ist mit einer Optima-5-Accent-Säule (30 m,  $0,25\mu\text{m}$ ,  $0,25\text{ mm}$ ; 5% diphenyl - 95% dimethylpolysiloxane) ausgestattet. Als Trägergas wird Helium verwendet. Die jeweiligen Proben wurden ohne weitere Vorbehandlung in ein separates Probegefäß überführt, welches für den Pyrolysator geeignet ist. Zusätzlich wurden die reinen Bor-nitridpartikel und der reine Polyvinylalkohol als Referenz mitgemessen.

### 6.1.5 Layer-by-layer-Polyelektrolytbeschichtungsverfahren

Diese Methode wurde in Zusammenarbeit mit Baris Kaynak getestet.

Eine weitere Möglichkeit, die Oberflächenspannung und in weiterer Folge den polaren Anteil der Partikel ermitteln zu können, ist das sogenannte Layer-by-Layer-Polyelektrolyt-Beschichtungsverfahren [227].

Der Begriff Layer-by-Layer-Verfahren bzw. Substratschichtung bezeichnet ein Verfahren zur Aufbringung monomolekularer Schichten aus Polyelektrolyten auf ein Substrat. Das Substrat muss eine Oberflächenladung tragen, damit sich ein entgegengesetzt geladener Polyelektrolyt anlagern kann. Durch abwechselndes Aufbringen von kationischer bzw. anionischer Polyelektrolyt-Lösung entsteht ein Schichtsystem, das auf Grund starker Coulomb-Wechselwirkung sehr stabil ist. Nach jeder Schicht ist ein Waschvorgang nötig. Hierbei werden nicht an der Oberfläche haftende Polyelektrolyte entfernt, um die Lösung der Folgeschicht nicht zu neutralisieren. Die Lösungen können durch Aufsprühen oder Rotationsbeschichtung auf das Substrat gebracht werden oder das Substrat wird direkt in die Polyelektrolyt-Lösung getaucht.

Für die layer-by-layer-Methode kommen verschiedene Polyelektrolyte zum Einsatz. Dabei wird Polyethylenimin (PEI) der Firma BASF, unter dem Produktnamen Lupasol bekannt, Polystyrolsulfonat (PSS, 70.000 MW) und Polyallylaminhydrochlorid (PAH) von der Firma Alfa Aersar verwendet. In der Abbildung 74 werden die verwendeten Polyelektrolyte dargestellt.

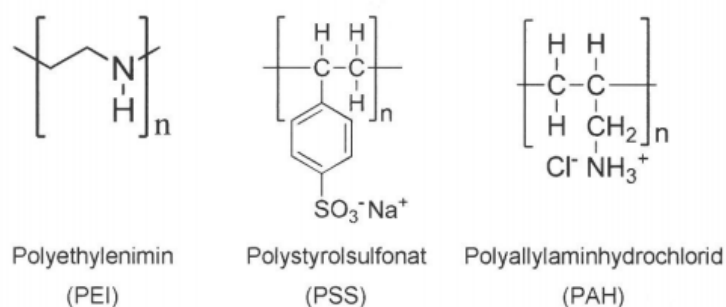


Abbildung 74 Polyelektrolyte für layer-by-layer-Methode

Die Objektträger (Breite x Tiefe x Höhe: 76 x 26 x 1 mm), die zur Beschichtung dienen, wurden über 20 Stunden in einem Becherglas, gefüllt mit einem Gemisch aus Ammoniak (25 Gew.-%) und Wasserstoffperoxid (35 Gew.-%) im Volumensverhältnis 1: 1 eingetaucht, um die Objektträger zu reinigen. Dies ermöglicht eine bessere Haftung der Polyelektrolyte auf den Objektträgern.

In ein 250 ml Becherglas wurde eine Lösung aus PEI und 200 ml Reinstwasser mit einer Konzentration von 10 g/l hergestellt. Das Gemisch wurde mit einem Magnetrührer über Nacht gerührt, da PEI aufgrund seiner hohen Viskosität einige Zeit in Anspruch nimmt, bis es sich vollständig gelöst hat.

In ein weiteres Becherglas wurden zu 120 mg PSS 200 ml Natriumchloridlösung (0,5 M) hinzugegeben und so lange gerührt, bis sich das PSS vollständig gelöst hatte.

Aus 50 mg PAH und 200 ml Natriumchloridlösung wurde eine weitere Lösung in einem 250 ml Becherglas hergestellt. Das Gemisch wurde ebenfalls so lange gerührt, bis sich ebenfalls das PAH vollständig gelöst hatte.

Die vorbehandelten Objektträger wurden in der Reihenfolge, PEI, PSS und PAH-Lösung je für 20 min eingetaucht. Zwischen jedem Tauchvorgang werden die Objektträger für 5 min in Reinstwasser eingetaucht, um die überschüssigen Polyelektrolyte von der Oberfläche zu lösen und somit Monoschichten zu erhalten. Zuletzt wurden die beschichteten Objektträger senkrecht gestellt, damit das Wasser abtropfen konnte. Danach werden die Objektträger mittels einer temperaturgeregelten Heizplatte bei ca. 40 °C getrocknet. Auf der Heizplatte war zudem ein Blech aus Aluminium untergelegt, um Verschmutzung der sich anschließenden Applikation der Suspension zu vermeiden.

Mit einer Airbrush-Pistole wurde die Bornitrid-Ethanol-Suspension auf die Objektträger appliziert. Das Vorgehen bei der Applikation wurde wie folgt durchgeführt:

- 1) Einmaliges Schwenken der Airbrushpistole über den Objektträger in einem Abstand von ca. 20 cm.
- 2) Warten bis die Trocknung der applizierten Schicht abgeschlossen ist. Dieses ist durch einen Wechsel der Oberfläche von glänzend (flüssig) zu matt (trocken) eindeutig zu erkennen
- 3) Nach dem Trocknungsvorgang wurde die Lichtdurchlässigkeit optisch ermittelt. Sollte noch eine Transparenz des Objektträgers mit der applizierten Schicht zu erkennen sein, wird der Vorgang (Schritt 1-3 wiederholt)

Die Vorgehensweise wird in Abbildung 75 bis Abbildung 77 dargestellt.

Nach Erreichen einer homogenen Schicht auf dem Objektträger wurde schließlich der Kontaktwinkel gemessen. Um schließlich die Oberflächenspannung und somit den polaren Anteil der Partikeloberfläche ermitteln zu können, wurde der Kontaktwinkel mit drei verschiedenen Flüssigkeiten gemessen: Wasser, Ethylenglycol und Diiodmethan [227].



*Abbildung 75 Auftragung der Polyelektrolyte mittels Airbrush*



*Abbildung 76 Auftragung der Polyelektrolyte mittels Airbrush*



*Abbildung 77 Airbrush-Gefäß*

## 6.1.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Proben wurden auf ein doppelseitiges Carbon-Tape aufgetragen und unter Hochvakuum von Denise Dörfler (Mitarbeiterin von Prof. Griebler, CD-Labor) vermessen.

## 6.2 Ergebnisse

### 6.2.1 Modifizierung von Bornitrid BN VSN 1363 mit Polyvinylalkohol

Um die Effizienz des Modifizierungsprozesses zu erhöhen, wurde die eingesetzte Menge an Bornitrid um den Faktor 10 erhöht. Bisher wurden auf 200 ml PVOH-Lösung 0,5 g Bornitrid eingesetzt, bei der neuen Versuchsreihe wurden 5 g Bornitrid in der gleichen Menge PVOH-Lösung modifiziert

In keinem der IR-Spektren konnte ein signifikanter Peak im Vergleich zum Spektrum des Ausgangsmaterials detektiert werden, weshalb hier nur das IR-Spektrum der höchsten Konzentration an PVOH (5 Gew.-%) als Beispiel aufgeführt wird (Abbildung 78). Die Spektren der niedrigeren Konzentrationen sind unter Kapitel XV „Anhang“ zu finden.

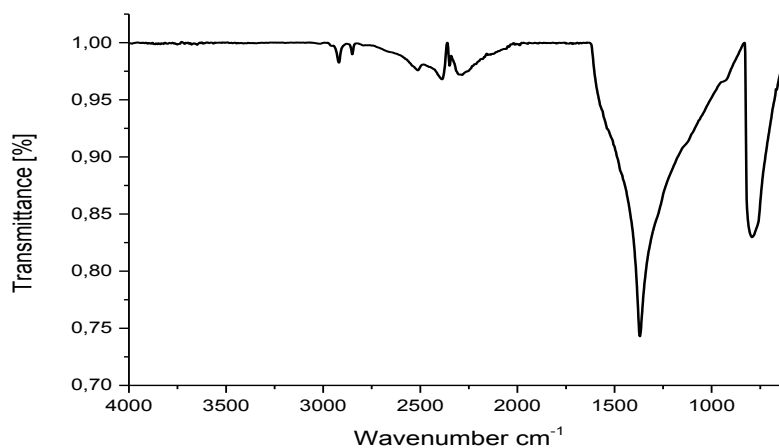


Abbildung 78 IR-Spektrum von Bornitrid modifiziert mit 5 Gew.-% PVOH

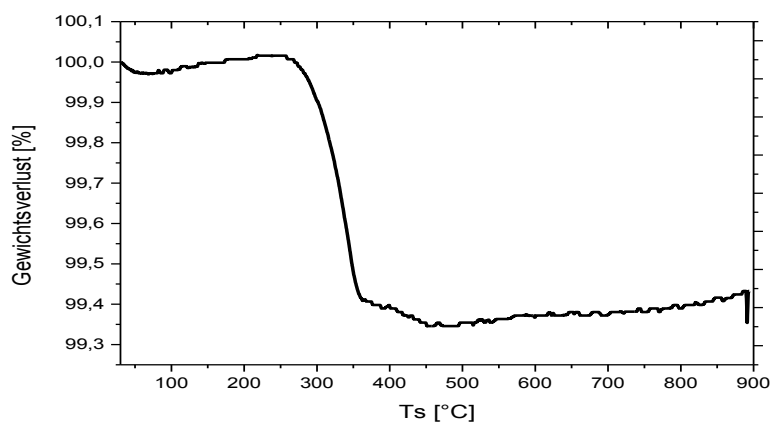
Die Auswertung der thermogravimetrischen Analyse (TGA) im Temperaturbereich von 178 °C – 368°C lieferte folgende Werte:

*Tabelle 15 Gewichtsverluste von mit PVOH modifiziertem Bornitrid im Temperaturbereich von 178 °C – 368 °C*

Konzentration PVOH [Gew.-%]	Gewichtsverlust 178 °C – 368 °C
0,001	0,0
0,01	0,1
0,1	0,3
0,5	0,3
5	0,6

Auch hier wird nur die TGA-Kurve der höchsten eingesetzten Konzentration an PVOH (5 Gew.-%) als Beispiel angeführt. Die Kurven der geringeren Konzentrationen befinden sich in Kapitel XV „Anhang“.

Wie die Werte zeigen, ist bei der Konzentration von 0,001 Gew.-% PVOH kein Gewichtsverlust detektierbar. Bei 0,01 Gew.-% PVOH beträgt der Gewichtsverlust 0,1 %. Der Einsatz 0,5 Gew.-% PVOH führt zu einer signifikanten Erhöhung des Modifizierungsgrades und liegt bei beiden Konzentrationen bei 0,3 Gew.-%. Ab einem Einsatz von 5 Gew.-% (Abbildung 79) Polyvinylalkohol verdoppelt sich der Gewichtsverlust; ein Wert von 0,6 % konnte gemessen werden.



*Abbildung 79 TGA-Kurve von Bornitrid modifiziert mit 5 Gew.-% PVOH*

Aufgrund der TGA-Messungen kann zusammenfassend behauptet werden, dass eine Erhöhung der Menge an Bornitrid um den Faktor 10 im Modifizierungsprozess immer noch vergleichbar ähnliche Ergebnisse liefert, wie in den vorhergehenden Versuchen gemessen wurde. Für eine genauere Beurteilung sollten weitere analytische Methoden eingesetzt (siehe Punkt 6) werden.

## 6.2.2 Adaptierung der IR-Methode

Die Messungen erfolgten in Zusammenarbeit mit Melanie Brasch.

Als Hintergrund wurden die reinen Bornitridpartikel vermessen (Abbildung 80). Weiters wurden die mit PVOH modifizierte Probe und der reine PVOH vermessen. Da der reine PVOH konzentrierter vorliegt, wurden die Signale der anderen beiden Spektren um den Faktor 12 vergrößert. Abbildung 81 zeigt eindeutig einen OH-Peak zwischen 3500 und 3000  $\text{cm}^{-1}$ , was auf eine erfolgreiche Modifizierung mit PVOH hinweist. Hier wurde, wie schon in der Durchführung erwähnt, eine PVOH-Schicht direkt auf den Kristall gestreut, mit einem Spatel verpresst und vermessen. Da diese Methode sehr viel Probenmaterial erforderte und durch die Probenauftragung auf die ATR-Einheit der Kristall sehr leicht beschädigt werden könnte, wurde nur ein Spektrum aufgenommen, um den PVOH auf den BN-Partikeln nachweisen zu können. Für weitere Analysen hinsichtlich Modifizierungsgrad wurden die unter Punkt 6.2 aufgelisteten Methoden gewählt.

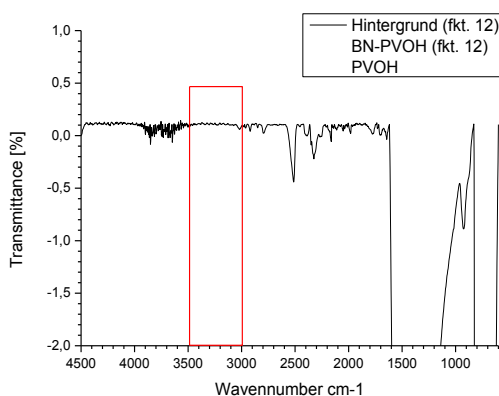


Abbildung 80 IR-Spektrum der reinen Bornitridpartikel als Hintergrund

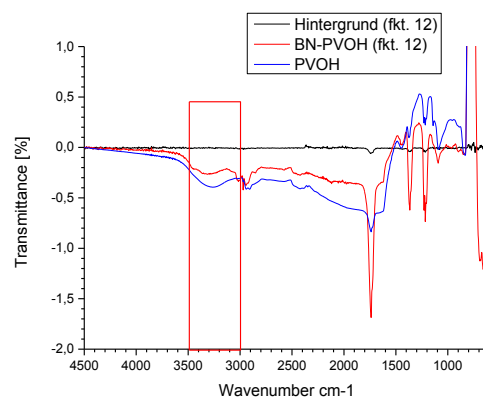


Abbildung 81 IR-Spektrum von reinem PVOH und von mit PVOH modifiziertem Bornitrid

### 6.2.3 Tensiometrie

Die Messungen wurden nach dem Sorptionsverfahren (Durchführung und Details Kapitel 6.1.3) ausgeführt.

Mittels der LabDesk-Software wurde die Oberflächenspannung der Partikel berechnet. Weiters wurden dispersiver und polarer Anteil der Proben bestimmt (Tabelle 16).

*Tabelle 16 Oberflächenspannung bzw. polarer und dispersiver Anteil von modifizierten und unmodifiziertem Bornitrid*

	<b>Unmodifiziertes Bornitrid</b>	<b>Modifiziertes Bornitrid</b>
<b>Oberflächenspannung</b>	22,9 mN/m	36,4 mN/m
<b>dispersiver Anteil</b>	17,4 mN/m	14,3 mN/m
<b>Polarer Anteil</b>	5,4 mN/m	22,1 mN/m

Die Oberflächenspannung der modifizierten Bornitridpartikel wurde mit 36,4 mN/m ermittelt, während die der unmodifizierten Bornitridpartikel nur 22,9 mN/m betrug. Weiters beträgt der dispersive Anteil der modifizierten Partikel 14,3 mN/m, der der unmodifizierten 17,4 mN/m. Der polare und hier ausschlaggebende Anteil der modifizierten Bornitridprobe konnte von 5,4 mN/m (unmodifiziert) auf 22,1 mN/m gesteigert werden, was eine Zunahme um den Faktor 4 bedeutet. Dies bedeutet weiters, dass eine erfolgreiche Modifizierung stattgefunden hat. In weiterer Folge kann die signifikant erhöhte Polarität als Hauptgrund für die homogene Verteilung der modifizierten Bornitridpartikel zwischen den Glimmerschuppen angeführt werden.



## 6.2.4 Pyrolyse GC-MS

Wie bereits Peng und Kong [228] berichteten, ist die thermogravimetrische Analyse (TGA) nicht ausreichend geeignet, um jeden Aspekt thermischer Zersetzung untersuchen zu können. Daher wurde eine Pyrolyse GC-MS Analyse durchgeführt, um Details über den thermischen Abbau von PVOH erhalten zu können.

Aus der Abbildung 82 ist eindeutig zu erkennen, dass die nicht funktionalisierten reinen BN-Partikel in den ersten 12 Minuten keine Signale im Chromatogramm liefern. Dies bedeutet, dass in den ersten 12 Minuten können keine flüchtigen Komponenten erkannt wurden. Dies war zu erwarten, da BN-Partikel erst bei Temperaturen über 2900 °C schmelzen und daher keine Zersetzungsprodukte unterhalb von 2000°C freierwerden. Die nach 12 Minuten detektierten Signale sind auf PEG Verunreinigungen zurückzuführen, die jedoch aufgrund der Probenvorbereitung in allen Chromatogrammen detektiert wurden, wodurch diesen Signalen keine weitere Bedeutung zuzuordnen ist.

Das zweite Chromatogramm (von unten) in der Abbildung 82 zeigt die reine PVOH-Probe. Das typische Signalmuster von PVOH ist eindeutig zu erkennen. Es handelt sich hierbei um Wiederholungseinheiten des Polymers mit unterschiedlichen Polymerfragmenten, die alle auf ungesättigte Aldehyd-Verbindungen (Acetaldehyd) zurückzuführen sind, welche ein typische Zersetzungsprodukte von PVOH sind.

Das dritte und vierte Chromatogramm (von unten) in Abbildung 82 repräsentiert die Ergebnisse der Pyrolyse GC-MS Messung für Bornitrid Partikel, die zuvor mit unterschiedlichen Konzentrationen an PVOH behandelt wurden. Es erfolgten ausgiebige Waschschrte, um ungebundenes PVOH von den Partikeln zu entfernen. Die gereinigten und getrockneten mit PVOH funktionalisierten BN-Partikel wurden mittels Pyrolyse-GCMS analysiert. In den ersten 12 Minuten ist erneut eindeutig das Spektrum von PVOH zu erkennen. Es zeigen sich, wie zuvor beim PVOH, die typischen Wiederholungseinheiten des Polymers bzw. dessen Fragmente (Acetaldehyd). Diese Ergebnisse zeigen eindeutig, dass die BN Partikel mit PVOH modifiziert wurden.

Der thermische Abbau von Polyvinylalkohol wurde anfänglich mit thermischen Analysen untersucht [229][230][231] wodurch ein 2-stufiger Abbau von PVOH gezeigt werden konnte.

Die Eliminierungsreaktion von linearen und aliphatischen Polymeren wie PVOH (auch PVC) bilden in der ersten Stufe des thermischen Abbaus hauptsächlich Polyen-Strukturen via Dehydratisierung. Weiters sollte eine beachtliche Menge an Essigsäure im ersten Abbauschritt zu beobachten sein.

Aufgrund der hohen Molmassen von Polyenen tauchen diese jedoch nicht im Pyrolyse GC-MS Spektrum auf. Die Zersetzungstemperatur der ersten Abbaustufe ist nicht hoch genug um alle Backbone-Ketten der Polyene in niedermolekulare Polyene aufzubrechen.

Gilman et al. [230] und Alexy et. al. [229] zeigten, dass die erste Zersetzungsstufe von PVOH hauptsächlich aus Eliminierungsreaktionen besteht.

Die Abbauprodukte der zweiten thermischen Zersetzungsstufe sind Acetaldehyd, Essigsäure, Polyene, Benzenoid-Derivate und kleine Mengen an Furan [228].

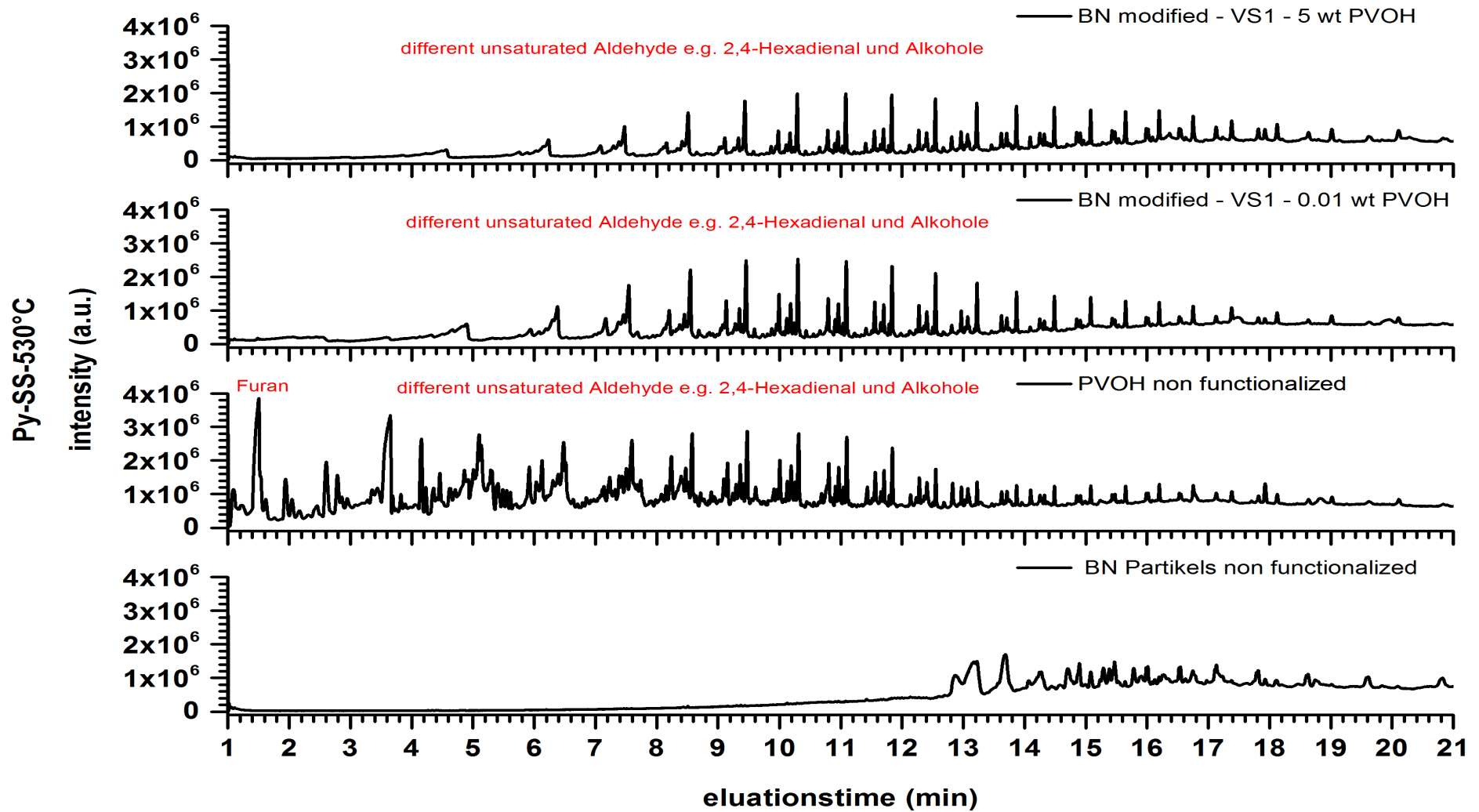


Abbildung 82 Pyrolyse-Gaschromatogramme der Bornitridpartikel mit und ohne PVOH und von reinem PVOH

## 6.2.5 Kontaktwinkelmessungen

Folgende Proben wurden auf die Polyelektrolytschicht auf dem Glasobjektträger aufgetragen: (\*Eine detaillierte Beschreibung zum „16x“-modifizierten Bornitrid erfolgt in Kapitel V/6.3)

- Unmodifiziertes Bornitrid
- mit PVOH modifiziertes Bornitrid (16x) \*
- Reine Polyelektrolyt-Schicht ohne Bornitrid

Da die Schicht bei unmodifiziertem Bornitrid aufgrund der Unpolarität sehr inhomogen war und nicht auf der polaren PEI-Schicht blieb, wurde der Objektträger nochmals 20 min in PEI getaucht und getrocknet. Anschließend wurde nochmals versucht, eine Schicht Bornitrid aufzutragen. Da auch hier die Monoschicht nicht gleichmäßig genug erschien, wurde ein neuer Objektträger mit nur PEI beschichtet. Auch in diesem Fall blieb jedoch das reine Bornitrid nicht haften.

Ein weiterer Versuch war, das Bornitrid mit einem doppelseitigen Klebeband auf den Objektträger aufzutragen und zu vermessen. Mit dieser Methode konnte eine erfolgreiche Kontaktwinkelmessung durchgeführt werden (Tabelle 17).

*Tabelle 17 Kontaktwinkel von unmodifiziertem Bornitrid als Referenz*

<b>Probenbezeichnung</b>	<b>Kontaktwinkel [°]</b>
umodifiziertes Bornitrid	133 +/- 6

Der Kontaktwinkel ist jener Winkel  $\theta$ , den eine Tangente an die Tropfenkontur im Drei-Phasen-Punkt zur Oberfläche des Festkörpers bildet (mit  $\sigma_s$ : Oberflächenenergie feste Phase;  $\sigma_{sl}$ : Grenzflächenspannung Phasengrenze fest/flüssig;  $\sigma_l$ : Oberflächenspannung flüssige Phase). Die Kontaktwinkelmessung ist eine schnelle Methode, um die Probe hinsichtlich ihrer Hydrophilie oder Hydrophobie zu charakterisieren. Da Oberflächenbehandlungen einen wesentlichen zum gemessenen Kontaktwinkel beitragen, kann zum Beispiel eine Aktivierung von Glassubstraten (nasschemisch, Plasmabehandlung, Adsorption an Oberflächen etc.) geberprüft werden. Bei der Verwendung von Wasser als Flüssigkeit kann man schließlich eine

Aussage über die Hydrophilie der Probe treffen: geringe Kontaktwinkel (gegen  $0^\circ$ ) ergeben sich auf hydrophilen Oberflächen, wohingegen bei hydrophoben der Kontaktwinkel um  $90^\circ$  liegt. Liegt der Kontaktwinkel signifikant höher als  $90^\circ$ , so gilt die Oberfläche als superhydrophob. Die freie Oberflächenenergie von Festkörpern kann schließlich berechnet werden. Für diese Analyse stehen verschiedenen Verfahren zur Verfügung. Eine einfache Methode ist der Vergleich des Kontaktwinkels verschiedener (jedoch mindestens 2) Flüssigkeiten mit bekannter Oberflächenspannung [232].

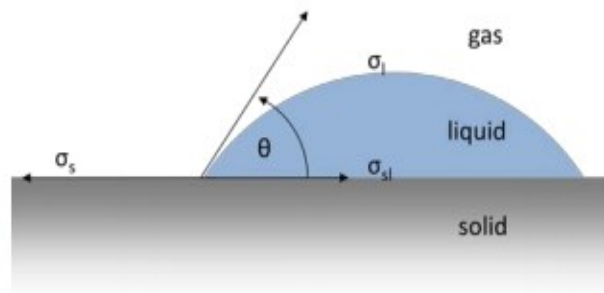


Abbildung 83 Kontaktwinkelmessgerät (links), graphische Darstellung Kontaktwinkel (rechts) [232]

Tabelle 18 Kontaktwinkel von PVOH-modifizierten Bornitrid

Probenname	Kontaktwinkel
16x-modifiziertes Bornitrid/Messung mit H <sub>2</sub> O	35,5 +/- 2,0
16x-modifiziertes Bornitrid/Messung mit Diiodmethan	34,6 +/- 2,0
16x-modifiziertes Bornitrid/Messung mit Ethylenglycol	20,9 +/- 1,7

Wie die Ergebnisse zeigen, ist reines Bornitrid mit einem Kontaktwinkel von 133 +/- 6 superhydrophob (d.h. Kontaktwinkel über 90 °, extrem geringe Benetzung) wie in Tabelle 17 aufgeführt. Wurde jedoch das Bornitrid mit Polyvinylalkohol (16x) modifiziert, liegt der Kontaktwinkel (von Wasser) bei 35,8 +/- 2,0, von Diiodmethan bei 34,5 +/- 2,0 und von Ethylenglycol bei 20,9/ +/- 1,7 °. (Die Werte der Standardabweichung ergeben sich aus der Rauigkeit der Oberfläche, welche bei Berechnung der Oberflächenspannung miteingerechnet werden sollte).

Diese Ergebnisse zeigen, dass durch die Modifizierung der BN-Partikel mit PVOH die Oberfläche hydrophil wird (

Tabelle 18). Da die Oberflächenenergie der Grund dafür ist, warum die PVOH-modifizierten Partikel sich homogen zwischen die Glimmerschuppen einbauen, muss in weiterer Folge die Oberflächenenergie errechnet werden.

Die Berechnung der Oberflächenenergie erfolgte nach OWRK (Details zu Owens, Wendt, Rabel und Kaelbl: [233] [234] [235]). Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 aufgeführt:

*Tabelle 19 Oberflächenenergie und polarer/dispersiver Anteil von reinem und von modifiziertem Bornitrid*

<b>Probe</b>	<b>polarer Anteil</b>	<b>dispersiver Anteil</b>	<b>Summe = OFS [mN/m]</b>
<b>BN unmodifiziert</b>	9,4	60,3	69,8
<b>BN 16-fach</b>	25,1	34,1	59,2

Die Ergebnisse zeigen, dass der polare Anteil durch eine Modifizierung mit PVOH um den Faktor 3 steigt. (OFS = Oberflächenspannung). Der Anstieg der Polarität der Oberfläche scheint verglichen mit dem Anstieg um den Faktor 4 bei den Tensionmetermessungen geringer, jedoch wurde hier eine geringere PVOH-Modifizierung (16x) verwendet. Somit befinden sich die Oberflächenpolaritäten in der gleichen Größenordnung und sind somit auch vergleichbar.

Der polare Anteil ist Voraussetzung für eine homogene Verteilung der Bornitridpartikel im Glimmerpapier wodurch eine Papierherstellung erst ermöglicht wird. Dieser polare Anteil konnte mittels dieser layer-by-layer-Methode nochmals eindeutig nachgewiesen werden.

## 6.2.6 XPS – Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Wie aus Tabelle 20 eindeutig ersichtlich ist, liegt der Sauerstoffgehalt bei reinem, unmodifiziertem Bornitrid bei 2,7 %. Bei einer Konzentration an 0,01 Gew.-% Polyvinylalkohol an der Oberfläche steigt der Sauerstoffgehalt auf 8,3 %, bei einer Konzentration von 0,1 Gew.-% auf 9,8 % und bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% auf 11,8 % an. Hiermit ist eindeutig bewiesen, dass mit steigender Konzentration an Polyvinylalkohol der Sauerstoffgehalt der Partikel ansteigt und liefert somit den Beweis, dass die Modifizierung funktioniert hat als auch reproduzierbar ist.

*Tabelle 20 XPS-Daten: Elementverteilung an der Bornitridoberfläche in Abhängigkeit der PVOH-Konzentration*

	BN 1363 <b>Blank</b>		BN 1363 <b>0,01</b> <b>Gew.-% PVOH</b>		BN 1363 <b>0,01</b> <b>Gew.-% PVOH</b>		BN 1363 <b>0,5</b> <b>Gew.-% PVOH</b>	
	Spot 1	Spot 2	Spot 1	Spot 2	Spot 1	Spot 2	Spot 1	Spot 2
<b>C1s</b>	7,9	7,6	15,4	15,7	19,0	18,3	22,3	23,4
<b>O1s</b>	<b>2,9</b>	<b>2,5</b>	<b>8,3</b>	<b>8,1</b>	<b>10,1</b>	<b>9,5</b>	<b>11,7</b>	<b>11,9</b>
<b>N1s</b>	43,6	44,0	36,7	36,5	33,6	34,5	31,4	30,8
<b>B1s</b>	45,6	45,9	39,6	39,7	37,3	37,7	34,6	33,9

## 6.3 Modifizierung des Bornitrids von der Firma 3 M

Basierend auf den bisherigen Laborversuchen war es nicht möglich, 50 kg Bornitrid, die für den Versuch benötigt wurden, bei der Firma 3 M modifizieren zu lassen. Daher wurden Laborversuche durchgeführt, in dem die Effizienz des Modifizierungsprozesses gesteigert werden sollte. Es galt herauszufinden, um welchen Faktor der Bornitridanteil pro Modifizierungsansatz erhöht werden konnte, um immer noch den gleichen Modifizierungsgrad mit PVOH und in weiterer Folge eine gleiche Papierqualität erreichen zu können. Es wurde schließlich eine neue Rezeptur entwickelt, in dem der BN-Anteil bis zu einem Faktor von 16 erhöht werden konnte (siehe Auswertung XPS unter Kapitel V, Punkt 6.3.). Dies sollte den Vorteil bieten, mehr Bornitrid pro Ansatz modifizieren zu können, was die Modifizierung einfacher, schneller und somit kostengünstiger machte.

*Tabelle 21 XPS-Daten: Elementverteilung an der Bornitridoberfläche in Abhängigkeit der beim Modifizierungsprozess eingesetzten Bornitridmenge*

	Unmodifiziertes BN		1x Menge BN		2x Menge BN	
	Spot 1	Spot 2	Spot 1	Spot 2	Spot 1	Spot 2
C1s	9,1	8,7	23,7	23,6	21,0	23,3
<b>O1s</b>	<b>2,7</b>	<b>2,3</b>	<b>12,2</b>	<b>12,2</b>	<b>10,9</b>	<b>11,9</b>
N1s	43,3	43,5	30,5	30,3	32,5	30,6
B1s	44,9	45,5	33,6	33,9	35,6	34,2

*Tabelle 22 XPS-Daten: Elementverteilung an der Bornitridoberfläche in Abhängigkeit der beim Modifizierungsprozess eingesetzten Bornitridmenge*

	4x Menge BN		8x Menge BN		16x Menge BN	
	Spot 1	Spot 2	Spot 1	Spot 2	Spot 1	Spot 2
C1s	21,6	20,0	24,0	21,8	23,4	23,3
<b>O1s</b>	<b>11,0</b>	<b>10,4</b>	<b>12,1</b>	<b>11,5</b>	<b>11,8</b>	<b>12,1</b>
N1s	32,0	32,9	30,1	31,6	30,8	30,7
B1s	35,4	36,7	33,8	35,1	34,0	33,9



und zeigen die XPS-Ergebnisse der mit der 2-fachen, 4-fachen, 8-fachen und 16-fachen Menge an Bornitrid in der PVOH-Lösung während des Modifizierungsprozesses.

Betrachtet man den Sauerstoffgehalt der Oberfläche der Partikel, so liegt dieser bei 2,5 Atom%. Modifiziert man die Bornitridpartikel wie bisher beschrieben, steigt der Sauerstoffgehalt an der Oberfläche auf 12,2 Atom% an. Dies zeigt eindeutig, dass Polyvinylalkohol an der Oberfläche gebunden wurde. Setzt man die doppelte Menge an Bornitrid während des Modifizierungsprozesses ein, so liegt der gemessene Sauerstoffgehalt bei 11,4 Atom%, was sich vom vorhergehenden Ergebnis nicht signifikant unterscheidet. Wird die Bornitridmenge um das 4-fache erhöht, beläuft sich der Sauerstoffgehalt auf 10,7 Atom% auch dies ist immer noch ein vergleichbares Ergebnis. Bei einer Erhöhung der BN-Menge um den Faktor 8 wurde der Sauerstoff auf der Oberfläche mit 11,8 Atom% bestimmt. Im letzten Ansatz wurde schließlich die 16-fache Menge an Bornitrid in gleicher Menge PVOH-Lösung modifiziert und führte immer noch zum gleichen Ergebnis und lieferte einen Sauerstoffgehalt von 11,9 Atom% an der Oberfläche. Eine weitere Erhöhung der Bornitridmenge war aus prozesstechnischer Sicht nicht mehr sinnvoll, da sich der Ansatz nicht mehr gleichmäßig rühren ließ.

Diese Ergebnisse zeigen eindeutig, dass während des Modifizierungsprozesses die zu modifizierende Bornitridmenge um das 16-fache erhöht werden konnte, ohne einen Verlust im Modifizierungsgrad verzeichnen zu müssen.

Diese Ergebnisse machten es schließlich möglich, Bornitrid im Großmaßstab herzustellen und bildeten in weiterer Folge auch die Grundlage für einen effizienten Einsatz im industriellen Maßstab.

Anschließend wurden die von der Firma 3 M modifizierten Proben vermessen. Hierfür wurden 3 Stichproben entnommen und dem unbehandelten Bornitrid als Referenz gegenübergestellt. Folgende Proben sind in Tabelle 23 dargestellt:

Tabelle 23 XPS-Daten der von 3M modifizierten Stichproben

	unmodifiziertes BN		3 M – Probe 1		3 M – Probe 2		3 M – Probe 3	
	Spot 1	Spot 2	Spot 1	Spot 2	Spot 1	Spot 2	Spot 1	Spot 2
C1s	12,1	11,0	27,6	26,6	26,7	28,9	26,0	26,7
<b>O1s</b>	<b>3,1</b>	<b>2,9</b>	<b>13,7</b>	<b>13,4</b>	<b>13,8</b>	<b>14,1</b>	<b>13,6</b>	<b>13,8</b>
N1s	41,5	41,9	27,9	28,4	28,0	26,9	28,6	28,2
B1s	43,3	44,2	30,8	31,6	31,5	30,1	31,8	31,3

Wie die XPS-Ergebnisse zeigen, ist bei allen von der Firma 3 M modifizierten Proben ein ähnlicher Sauerstoffgehalt an der Oberfläche zu finden, was auf eine erfolgreiche Modifizierung der BN-Partikel mit PVOH zurückzuführen ist. Zusätzlich liegen die Werte für den Sauerstoffgehalt in der gleichen Größenordnung wie jene aus und , was bedeutet, dass die von 3M modifizierten BN-Partikel und die im Labor modifizierten BN-Partikel einen vergleichbaren Modifizierungsgrad aufweisen.

## 7 Zusammenfassung

Mit allen analytischen Methoden konnte eine Modifizierung der Bornitridpartikel mit PVOH bestätigt werden. Weiters zeigen die XPS-Analysen eindeutig, dass bis zum Einsatz einer 16-fachen Menge an Bornitrid bei der Modifizierung, der Sauerstoffgehalt annähernd gleich bleibt. Weiters konnte bestätigt werden, dass die von der Firma 3 M modifizierten Proben, verglichen mit den Laborproben, den gleichen Modifizierungsgrad aufweisen.

# **VI. Papierbildung aus wässriger Dispersion mit 3 - Methacryloxypropyltrimethoxysilan modifizierten BN-Partikeln**

## **1 Einleitung**

Die Papierherstellung erfolgte in Zusammenarbeit mit Catharina Ebner.

In der Literatur existieren zahlreiche Studien zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit von Epoxidharz-basierenden Systemen durch den Einsatz von Füllstoffen bzw. zu elektrisch-isolierenden Polymeren mit integrierten, anorganischen Füllstoffen (hauptsächlich AlN, BN, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> und ZnO) um spezifische, elektrische, mechanische oder thermische Eigenschaften generieren bzw. verbessern zu können [236][206][215][237].

In der vorliegenden Arbeit soll die Wärmeleitfähigkeit der Glimmer-basierten Hauptisolation erhöht werden. Seit mehr als hundert Jahren gilt Glimmer als eine signifikante Komponente von Isolationen im Hochspannungsbereich aufgrund seiner exzellenten Teilentladungsresistenz [238], seiner hohen Durchschlagsfestigkeit bei hohen Temperaturen [15] und weiteren Eigenschaften, welche in Kapitel II. 1 ausführlich beschrieben sind. Der Fokus der Hochspannungsindustrie liegt derzeit auf der Verbesserung der Leistung von Generatoren, wofür in weiterer Folge die thermische Leitfähigkeit gesteigert werden soll. Eine Verbesserung der Leistung wird prinzipiell durch den Einsatz von „high thermal conductivity“ (HTC) – Partikel, wie unter anderem z.B. Bornitrid [236][239] erzielt. Bornitrid ist aufgrund seiner zahlreichen Eigenschaften (Details siehe Kapitel II.2) – vor allem wegen seiner hohen, thermischen Leitfähigkeit und des Isolationsvermögens – von großem Interesse. Da Bornitrid jedoch als chemisch inert gilt, stellt der Einsatz von Bornitrid in der vorliegenden Arbeit eine große Herausforderung dar.

Für eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit sollten Bornitridpartikel in das Glimmerpapier eingebaut werden. Um eine homogene Verteilung der Bornitridpartikel mit den Glimmerschuppen erreichen zu können, muss die Oberfläche der BN-Partikel vorher modifiziert werden um deren Eigenschaften hinsichtlich der geplanten Anwendung schaffen zu können. In weitere Folge soll das Glimmerpapier

mit Bornitridpartikeln in einer homogenen Verteilung vorliegen, welches schließlich mit einem geeigneten Harz getränkt werden soll. Eine Skizze des gewünschten Endproduktes ist in Abbildung 84 dargestellt.

Nach zahlreichen Versuchen zur Oberflächenmodifizierung mit einem 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan unter verschiedensten Reaktionsbedingungen und Parametern, wurden schließlich Papiere aus Glimmer und verschiedenen Konzentrationen an modifizierten BN-Partikeln hergestellt.

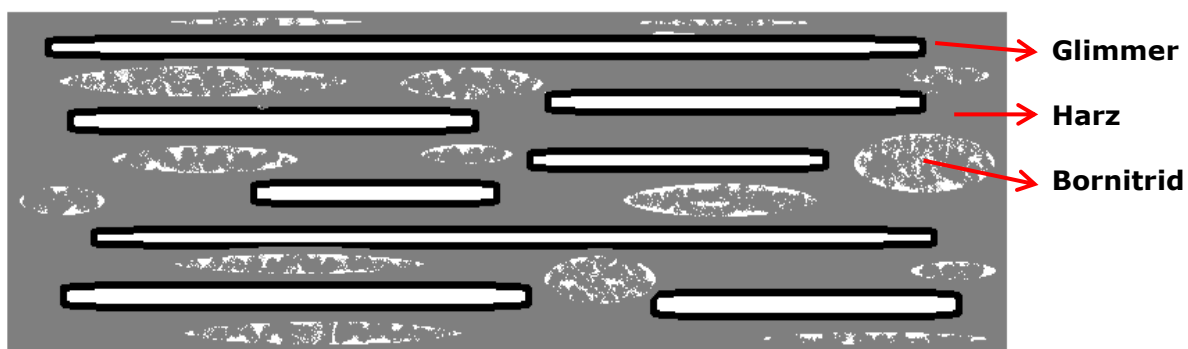


Abbildung 84 Skizze eines Glimmer-Bornitrid-Harz-Composites

## 2 Durchführung

Für die Papierherstellung wurden je 7,5 g Glimmer eingewogen und in 300 ml destilliertes Wasser gegeben, wobei sich das Glimmerpapier sofort zersetzte und mit destilliertem Wasser zu einem homogenen Gemisch gerührt wurde. Für die Versuche mit Bornitrid wurden je 0,5 g Bornitrid zugegeben. Das Gemisch wurde in einen Büchnertrichter, in dem ein Zellulosefilter mit 125 mm Durchmesser und einer Dicke von 0,16 mm (Fa. Carl Roth GmbH+Co. KG) eingelegt war, überführt und gleichzeitig über eine Wasserstrahlpumpe Vakuum angelegt, sodass Wasser abgesaugt werden konnte wobei sich schließlich ein Papier bildete. Das Papier wurde bei 150 °C für 2 h im Trockenschrank getrocknet, um jegliches Wasser zu entfernen (Abbildung 85 und Abbildung 86).



*Abbildung 85 Versuchsaufbau  
Papierherstellung mit Büchnertrichter*

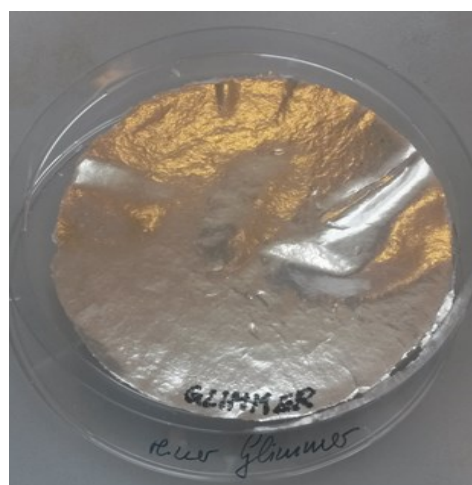


*Abbildung 86 Büchnertrichter  
mit Glimmerpapier von oben*

### **3 Ergebnisse**

#### **3.1 Reiner Glimmer**

Es konnte ein Papier hergestellt werden, welches mit dem Papier mit dem i-kom-merziell erhältlichen Glimmerpapier vergleichbar war (Abbildung 87).



*Abbildung 87 Papier aus reinem Glimmer*

### 3.2 Glimmer mit unmodifiziertem Bornitrid BN VSN 1363

Bei einem Mischungsverhältnis von Bornitrid zu Glimmer von 1:15 bildete sich eine Schicht von Bornitrid an der Oberfläche. Es konnte keine homogene Verteilung von Bornitrid und Glimmer erreicht werden. Wie Abbildung 88 zeigt, erfolgte eine Phasentrennung zwischen Glimmerschuppen, die zu einem Blatt geformt waren, und den BN-Partikeln, die sich ungleichmäßig an der Oberfläche anlagerten.



Abbildung 88 Glimmer mit unmodifiziertem Bornitrid VSN 1363

### 3.3 Glimmer mit 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan-modifiziertem Bornitrid

Hierfür wurde modifiziertes Bornitrid verwendet, wobei sich der Modifizierungsgrad der Partikel unterschied. Die aussagkräftigsten Ergebnisse zeigen Abbildung 89 bis Abbildung 91. Der Unterschied in den Papieren lag rein im Modifizierungsgrad der BN-Partikel (Ansatz 6, Ansatz 8 und Großansatz, basierend auf den TGA-Ergebnissen aus Kapitel IV). Bei keinem der Papiere konnte eine homogene Verteilung zwischen Glimmerpapier und modifizierten Bornitridpartikeln erlangt werden. Auch die Menge des an der Oberfläche gebundenen Silanes hatte keinen Einfluss auf die Ergebnisse.



*Abbildung 89 Glimmer +  
Bornitrid, modifiziert mit  
Silan (Großansatz)*



*Abbildung 90 Glimmer +  
Bornitrid, modifiziert mit  
Silan nach Ansatz 6*



*Abbildung 91 Glimmer +  
Bornitrid, modifiziert mit  
Silan nach Ansatz 6*

## **4 Zusammenfassung**

Wie aus den Ergebnissen ersichtlich ist, konnte bei der Papierherstellung durch Modifizierung der Bornitridpartikel mit dem Organosilan Geniosil GF 31 nicht das gewünschte Ergebnis erzielt werden. Auch der Modifizierungsgrad der Partikel hatte keinerlei Einfluss auf das Ergebnis. Bei allen hergestellten Papieren konnte eine eindeutige Phasentrennung zwischen Bornitridpartikeln und Glimmerpapier beobachtet werden, wobei sich die Partikel inhomogen auf der Oberfläche des Glimmerplattes anlagerten. Es konnte kein signifikanter Unterschied zwischen Silan-modifizierten und unmodifizierten Partikeln bei der Papierherstellung festgestellt werden.

# **VII. Papierbildung aus wässriger Dispersion mit PVOH-modifiziertem Bornitrid**

## **1 Einleitung**

Die Papierherstellung erfolgte in Zusammenarbeit mit Catharina Ebner.

Wie bereits in Kapitel V detailliert beschrieben, wurden in einem weiteren Versuchsansatz BN-Partikel mit Polyvinylalkohol in verschiedenen Konzentrationen modifiziert. Mit den modifizierten Partikeln wurden erneut Papierherstellungsversuche unternommen.

## **2 Durchführung**

### **2.1 Versuchsreihe 1: BN-Glimmerverhältnis 1:15 (VS1)**

Für die Papierherstellung wurden je 7,5 g Glimmer eingewogen und in destilliertes Wasser gegeben und zu einem homogenen Gemisch verrührt. Die Wassermenge wurde so gewählt, dass gerade so viel beigemischt wurde, dass sich der Glimmer mit Wasser zu einem Brei vermischen ließ. Für die Versuche mit Bornitrid wurden je 0,5 g des jeweiligen Bornitrids zugegeben. Das Gemisch wurde in einen Büchnertrichter, in dem ein Cellulosefilter mit 125 mm Durchmesser und einer Dicke von 0,16 mm (Fa. Carl Roth GmbH+Co. KG) eingelegt war, überführt und gleichzeitig über eine Wasserstrahlpumpe Vakuum angelegt, sodass das Wasser abgesaugt werden konnte, wodurch sich schließlich ein Papier bildete. Das Papier wurde bei 150 °C für 2 h im Trockenschrank getrocknet, um jegliches Wasser zu entfernen.



## **2.2 Versuchsreihe 2: BN-Glimmerverhältnis 1:1,5 (VS2)**

Da die zur Modifizierung eingesetzten Mengen für den realen Herstellungsprozess nicht effizient erschienen, wurde die eingesetzte Menge an Bornitrid um den Faktor 10 erhöht. Bisher wurden auf 200 ml PVOH-Lösung 0,5 g Bornitrid eingesetzt, bei der neuen Versuchsreihe VS2 wurden 5 g Bornitrid in der gleichen Menge PVOH-Lösung modifiziert. Zur Optimierung der Modifizierung mit PVOH wurden verschiedenste Konzentrationen getestet. Hierfür wurde mit der höchst möglichen PVOH-Konzentration (5 Gew.-%) gestartet. Die niedrigste Konzentration, die bisher getestet wurde, lag bei 0,001 Gew.-%. Auf die 10 Gew.-%ige Lösung wurde aufgrund von Problemen beim Prozess verzichtet.

Für die Herstellung der Lösung wurde der PVOH bei 80°C in Wasser gelöst. Danach wurden 5 g des unmodifizierten Bornitrids VSN 1363 in die Lösung gegeben und eine Stunde gerührt. Anschließend wurde das Produkt abfiltriert, bei RT über Nacht und anschließend bei 60°C für 2 h im Trockenschrank getrocknet.

## **2.3 REM-Aufnahmen zur Verteilung von Glimmer und BN**

Die Proben wurden am Material Center Leoben (MCL) von Herrn B. Sartory vorbereitet und vermessen.

## 3 Ergebnisse

### 3.1 Versuchsreihe 1: BN-Glimmer Verhältnis: 1:15 (VS1)



*Abbildung 92 reiner Glimmer*

Im Vergleich zu den Versuchen mit den silanisierten BN-Partikeln, in denen sich das Bornitrid auf der Oberfläche angelagert hatte, scheint hier die Verteilung um einiges besser zu funktionieren. Als Beispiel wird hier das Papier mit den Bornitridpartikeln angeführt, die mit der höchsten Konzentration an PVOH (10 Gew.-%) modifiziert wurden (Abbildung 93). Die weiteren Papiere mit BN-Partikeln niedrigerer PVOH-Konzentration sind in Kapitel XV. „Anhang“ zu finden.

Das Bornitrid lagert sich nicht, wie bisher, an der Oberfläche an, sondern scheint homogen zwischen den Glimmerschuppen verteilt zu sein.



*Abbildung 93 Papierherstellung mit 10 Gew.-% PVOH-modifiziertem Bornitrid*

Beim Einsatz der Konzentrationen 0,01 Gew.-%; 0,1 Gew.-%; 0,5 Gew.-% und 5 Gew.-% und Gew.-% Polyvinylalkohol im Papier war weder beim Herstellungsprozess, noch bei dem hergestellten Papier ein Unterschied festzustellen. Sogar die geringste Konzentration von 0,01 Gew.-% an Polyvinylalkohol scheint ausreichend für eine homogene Verteilung von Glimmer und Bornitrid zu sein.

Die Papierherstellung mit der 10 Gew.-%-igen PVOH – Lösung gestaltete sich jedoch schwierig, da das Produkt aufgrund der hohen Viskosität sehr verklumpte. Trotz der entstandenen Klumpen war es möglich, eine gute Verteilung im Papier zu erreichen.

### **3.2 Versuchsreihe 2: BN-Glimmer Verhältnis = 1:1,5 (VS2)**

Die Papierherstellungsversuche dieser Versuchsreihe lieferten sehr gute Ergebnisse. Obwohl die Menge an Bornitrid im Modifizierungsprozess um den Faktor 10 erhöht wurde, sind die Glimmerschuppen und Bornitridpartikeln homogen verteilt. Hier wird als Beispiel nur das Papier mit der höchsten Konzentration an PVOH (5 Gew.-%) angeführt (Abbildung 94). Die Abbildungen der Papiere mit niedrigerer PVOH-Konzentration modifizierter BN-Partikel befinden sich in Kapitel XV. „Anhang“. Wie die Ergebnisse zeigen, ist es möglich, bis auf eine Konzentration von 0,001 Gew.-% an Polyvinylalkohol runterzugehen und immer noch eine homogene Verteilung von Bornitrid und Glimmer zu erreichen. Zwischen niedrigster und höchster Konzentration an Polyvinylalkohol konnte kein signifikanter Unterschied in der Papierqualität festgestellt werden.



*Abbildung 94 Papier mit 5 Gew.-% PVOH-modifiziertem Bornitrid*

### 3.3 REM-Aufnahmen zur Verteilung von Glimmer und BN

Die folgenden REM-Aufnahmen zeigen die Verteilung der Komponenten (Harz, Glimmer und Bornitrid).

In Abbildung 95 und Abbildung 96 zeigen die REM-Bilder die ins Harz eingebetteten, reinen Bornitridpartikel in unterschiedlichen Vergrößerungen. Abbildung 95 zeigt die Struktur der Bornitridpartikel. In Abbildung 96 ist ebenso eindeutig die Struktur der Bornitridpartikel zu erkennen. Aufgrund der niedrigen Ordnungszahlen von Bor und Stickstoff ist kein signifikanter, farblicher Kontrast zum Harz gegeben. Die Partikel können jedoch eindeutig erkannt werden.

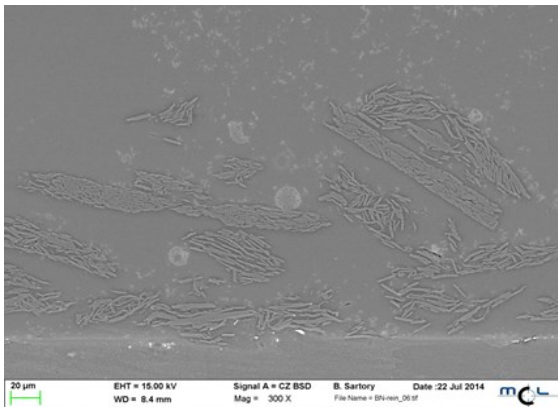


Abbildung 95 Bornitrid eingebettet im Harz, 300-fache Vergrößerung

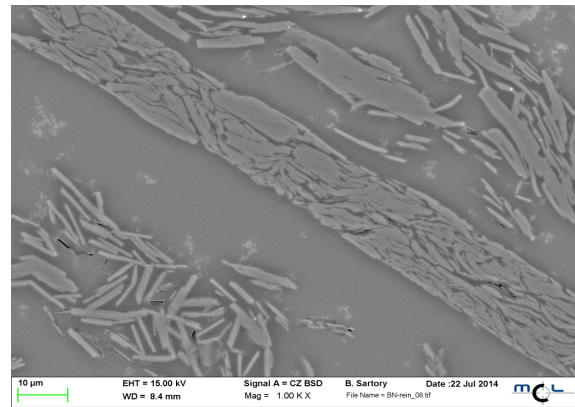


Abbildung 96 Bornitrid eingebettet im Harz, 1.000-fache Vergrößerung

Abbildung 97 und Abbildung 98 zeigen die Verteilung von Glimmerpapier und mit 0,5 Gew.-%-PVOH-modifizierten Bornitridpartikeln, die sich zwischen die Glimmerschichten eingebettet haben. Die hellen Linien stellen das Schichtsilikat dar, wobei es sich hier um Glimmerpapier handelt, welches schichtweise mehrlagig ins Harz eingebettet wurde. Abbildung 97 zeigt sehr gut, wie sich die Bornitridpartikel zwischen die Glimmerlagen einbetten. In Abbildung 98 ist eindeutig die Struktur der Bornitridpartikel zu erkennen und weiters sind die hellen Glimmerschichten eindeutig identifizierbar.

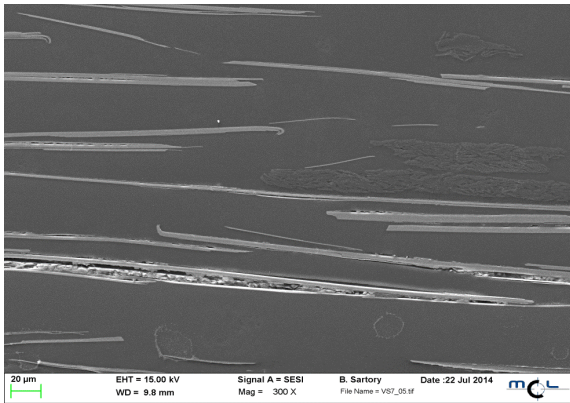


Abbildung 97 Glimmer mit 20 Gew.-% Bornitrid, modifiziert mit 0,5 Gew.-% PVOH, 300-fache Vergrößerung

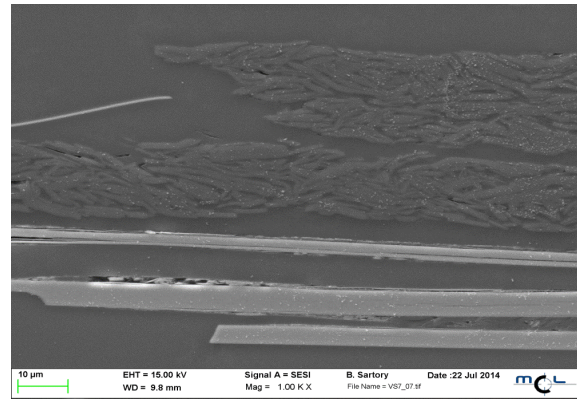


Abbildung 98 Glimmer mit 20 Gew.-% Bornitrid, modifiziert mit 0,5 Gew.-% PVOH, 1.00K-fache Vergößerung

Abbildung 99 und Abbildung 100 zeigen die mit der geringsten PVOH-Konzentration (0,01 Gew.-%) modifizierten Bornitridpartikel, die sich zwischen die Glimmerschichten einlagern. Diese Aufnahmen liefern den eindeutigen Beweis, dass selbst die geringste Modifizierungskonzentration von 0,01 Gew.-% an PVOH zu einer homogenen Verteilung der Partikel zwischen den Glimmerschuppen führt und keinen signifikanten Unterschied zu den mit 0,5 Gew.-%-PVOH modifizierten Partikeln darstellt.

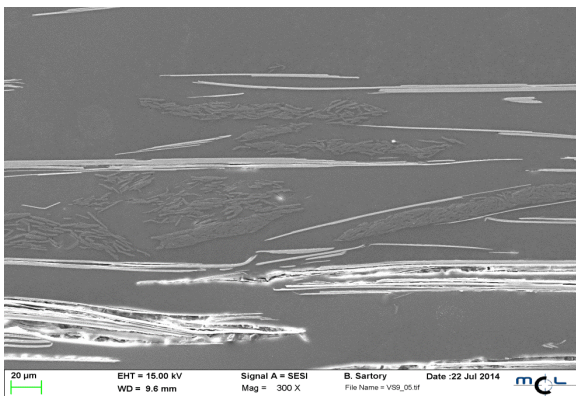


Abbildung 99 Glimmer mit 20 Gew.-% Bornitrid, modifiziert mit 0,01 Gew.-% PVOH, 300-fache Vergrößerung

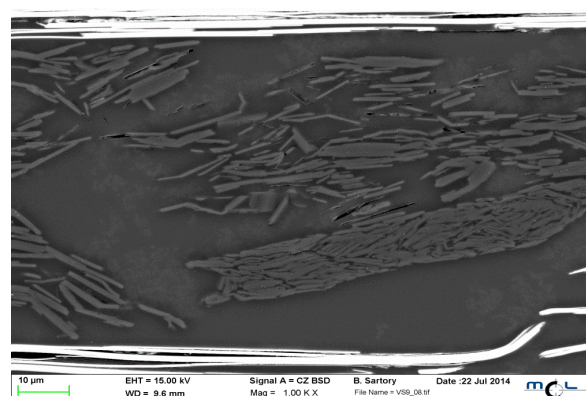


Abbildung 100 Glimmer mit 20 Gew.-% Bornitrid, modifiziert mit 0,01 Gew.-% PVOH, 1.00K-fache Vergößerung

## **4 Zusammenfassung**

Die vorhergehenden Ergebnisse, dass eine homogene Verteilung zwischen Glimmerschuppen und PVOH-modifizierten Bornitridpartikel erreicht werden kann.

Weiters konnte gezeigt werden, dass das Ergebnis von der PVOH-Konzentration unabhängig ist. Selbst mit der niedrigsten Konzentration an PVOH erfolgte eine homogene Verteilung von Glimmer und modifizierten BN-Partikeln.



# VIII. Papierherstellung nach dem „Rapid Köthen“ - Verfahren

## 1 Einleitung

Diese Versuche erfolgten in Zusammenarbeit mit Marlis Gölles.

Basierend auf den Ergebnissen von Kapitel VII, in denen eine homogene Verteilung der modifizierten BN-Partikel im Glimmerpapier erzielt werden konnte, wurden Versuche an einem Blattbildner, sogenannter „Rapid Köthen - Blattbildner“, durchgeführt.

Das „Rapid-Köthen“-Verfahren basiert auf einer schnellen als auch reproduzierbaren Herstellung von Blättern, die anschließend die optische als auch die physikalische Bewertung relevanter Eigenschaften (z.B. der eingesetzten Fasern) erlauben und ist in Abbildung 101 dargestellt.



Abbildung 101 Rapid-Koethen Blattbildner von "Xell - sheet former"

Rapid-Köthen Apparatur zeigt links die blattbildende Säule, den Wassertank und das Thermostat. Die Trockenvorrichtungen befinden sich rechts im Bild. In der Mitte ist ein Touchscreen zu finden, der den Prozess kontrolliert.

Die tatsächliche Durchführung des Rapid Köthen-Verfahrens wird in Abbildung 102 Abbildung 104 näher gezeigt.



*Abbildung 102 Blattbildende Säule der Rapid Köthen Versuchsanlage*



*Abbildung 103 Dispergier-säule der Rapid Köthen Versuchsanlage*



*Abbildung 104 Blattbildende Säule der Rapid Köthen Versuchsanlage*

Zuerst wird eine Suspension hergestellt (Abbildung 103), um ein Blatt mit einem bestimmten Flächengewicht formen zu können. Nach Drücken des Startknopfes wird die Füllkammer automatisch mit Wasser geflutet (Abbildung 102). Nach Erreichen der 4-Liter Marke werden die jeweiligen Suspensionen zugegeben. Sobald die 7-Liter-Markierung erreicht ist, wird die Wasserzufuhr automatisch gestoppt und die Füllkammer mit Druckluft bewirbelt. Anschließend wird die Suspension beruhigt und durch ein Sieb entwässert (Abbildung 104). Um eine gewisse mechanische Stabilität des Blattes zu erreichen, wird mit Vakuum nachgesaugt. Das geformte Blatt wird mit einem Trägerkarton abgeschlagen, mit einem Deckblatt versehen und in die Trockenvorrichtung gelegt. Der Trockner saugt Vakuum und trocknet das Blatt in der vorprogrammierten Zeit. Danach kann das Blatt weiteren Analysen unterzogen werden [240][241][242].



## 2 Durchführung

Es wurden einige Papiere wie unter Punkt 1 beschrieben hergestellt. Da die Trocknung einen wesentlichen Einfluss sowohl auf die Festigkeit des hergestellten Blattes als auch auf die Form (Wölbungen, Einkerbungen etc.) hat, wurden verschiedene Versuche zur Trocknung der Papiere unternommen. Da die herkömmliche Trocknung unter Vakuum leider dazu führte, dass das Papier meist in den Trockenvorrichtungen kleben blieb oder nicht mehr vom Filter abzulösen war, wurden Temperaturen, verwendete Filter als auch die Trockenvorrichtungen selbst variiert. Eine Übersicht über die Versuche mit Papieren aus reinem Glimmer gibt Tabelle 24:

*Tabelle 24 Papiere aus reinem Glimmer: Auflistung der Trockenversuche/Variation der Parameter*

<b>Versuch</b>	<b>Trocknung</b>
1	Mit Filter: 12 min unter Vakuum, 10 min bei 100 °C im Trockenschrank
2	Ohne Filter: 12 min unter Vakuum, 10 min bei 100 °C im Trockenschrank
3	Mit Silikonunterlage 12 min unter Vakuum, 75 °C im Trockenschrank
4	Direkte Trocknung bei 75 °C im Trockenschrank
5	Trocknung nur im Blattbildner
6	Vorgetrocknet im Blattbildner, danach unter reduziertem Vakuum (0,2 bar)
7	10 min bei 75 °C Trockenschrank, anschließende Trocknung unter Vakuum
8	Trocknung unter 0,85 bar Vakuum, 5 min bei 75 °C im Trockenschrank
9	Direkte Trocknung mit Filter im Trockenschrank bei 75°C, 10 min
10	Trocknung mittels Trockensieb (auf Papier) bei 105 °C im Trockenschrank
11	Trocknung mittels Trockensieb (unter Papier) bei 105 °C im Trockenschrank
12	Trocknung mittels Heizplatten bei 100 °C

In den Versuchen aus Tabelle 25 wurde verschiedenen Konzentrationen an Bornitrid für die Blattbildungsversuche eingesetzt:

*Tabelle 25 Papierherstellungsversuche mit verschiedenen Konzentrationen an PVOH-modifizierten BN-Partikel und verschiedenen Mengen an Bornitrid im Papier*

<b>Versuch</b>	<b>BN-Anteil im Glimmer [Gew.-%]</b>	<b>Modifizierung von BN</b>
1	33 Gew.-% BN im Papier	0,5 Gew.-% PVOH
2	33 Gew.-% BN im Papier	0,1 Gew.-% PVOH
3	33 Gew.-% BN im Papier	0,01 Gew.-% PVOH
4	6,5 Gew.-% BN im Papier	0,5 Gew.-% PVOH
5	6,5 Gew.-% BN im Papier	0,1 Gew.-% PVOH
6	6,5 Gew.-% BN im Papier	0,01 Gew.-% PVOH
7	20 Gew.-% BN im Papier	0,5 Gew.-% PVOH
8	20 Gew.-% BN im Papier	0,1 Gew.-% PVOH
9	20 Gew.-% BN im Papier	0,01 Gew.-% PVOH
10	33 Gew.-% BN im Papier	unmodifiziertes BN
11	6,5 Gew.-% BN im Papier	unmodifiziertes BN
12	20 Gew.-% BN im Papier	unmodifiziertes BN

### **3 Ergebnisse**

Mittels dem Rapid Köthen Blattbildungsverfahren wurden 12 Glimmerpapiere geformt und auf verschiedenste Weise getrocknet. Da der endgültige Feuchtigkeitsgehalt großen Einfluss auf die Reisskraft der Papiere hat, wurden verschiedenste Versuche unternommen, die Papiere zu trocknen. Auch die Trockentemperaturen spielten eine wesentliche Rolle. Wurde das Blatt z.B. direkt bei 100 °C in den Trockenschrank gegeben, war das Papier gewölbt und bildete Blasen, wodurch eine Weiterverarbeitung des Papieres nicht möglich ist. Durch die herkömmliche Vakuumtrocknung trat das Problem auf, dass die Papiere entweder an der Trockenvorrichtung kleben blieben und sich nicht ablösen ließen, weshalb auch hier mit verschiedenen Vakuumstufen, mit und ohne Filter als auch unterschiedlichen Temperaturen getrocknet wurde.

Nach Optimierung des Trockenprogramms konnten zwar einige Papiere mit glatter Oberfläche hergestellt werden, jedoch wies kein einziges die nötige mechanische Stabilität auf, um für weitere Analysen verwendet werden zu können.

### **4 Zusammenfassung**

Hinsichtlich der Papierherstellung mit Bornitrid und Glimmer kann zusammenfassend gesagt werden, dass mit dem Rapid-Köthen-Verfahren zwar Papiere mit einer homogenen Verteilung von Bornitrid und Glimmerschuppen erzeugt werden konnten, jedoch war deren Festigkeit durch die BN-Partikel noch geringer, sodass sie für keine weiteren Messungen eingesetzt werden konnten.

Das Rapid Köthen Verfahren wurde somit nicht weiter in Betracht gezogen.

# **IX. Charakterisierung der Papiere und des Prozesswassers**

## **1 Einleitung**

Die Charakterisierung des Prozesswassers erfolgte in Zusammenarbeit mit Melanie Brasch.

Im realen Papierherstellungsprozess kann das Prozesswasser entweder im Kreislauf geführt oder ins Grundwasser zurückgeleitet werden. Daher ist es von entscheidender Bedeutung, dass keine chemischen Rückstände im Wasser zu finden sind. Da beim Rapid-Köthen-Prozess das Wasser während allen in Kapitel VIII beschriebenen Versuchen in einem Kreislauf geführt wurde, wurde dies aufgefangen und analysiert. Da das Prozesswasser während den Versuchen nicht ausgetauscht worden war, bot die Analyse des Wassers eine sichere Aussage über Rückstände im Wasser. Sollten keine organischen Rückstände in diesem Wasser zu finden sein, kann mit absoluter Sicherheit garantiert werden, dass der PVOH fest an die Partikel gebunden ist und sich durch den Herstellungsprozess nicht löst und in das Wasser übergeht.

Diese Analysen des Rapid-Köthen-Prozesswassers stellen die Grundlage für einen Einsatz im realen Prozess dar. Weiters sollte die mechanische Stabilität der Papiere über eine Zugprüfmaschine ermittelt werden.

## 2 Durchführung

### 2.1 Prozesswasseranalyse mittels ESI/MS

Alle Proben wurden auf einem Surveyor MSQ Plus von Thermo Science vermessen, wobei nur die MS-Einheit genutzt wurde und daher die Probeninhalte nicht mittels Hochleistungschromatographie getrennt wurden. Die jeweilige mit Tetrahydrofuran [stabilisiert mit Butylhydroxytoluol (BHT) 250 ppm] verdünnte Probe-lösung (1:1, v:v) wurde direkt in das MS-Spektrometer über eine 500 µL Injektionsspritze eingespritzt und im positiven ESI Modus [ESI-(+)-MS] analysiert. Der Detektionsbereich für das Masse-Ladungsverhältnis wurde auf 350-850 m/z, 150-2000 m/z oder 150-1000 m/z eingestellt. Das BHT (MW = 220 g/mol) ist nur im negativen ESI-MS Modus nachweisbar und beeinflusst daher die Messergebnisse im ESI-(+)-MS nicht.

#### **Probenvorbereitung:**

Es wurden insgesamt 4 Proben (0,001% PVOH, 0,005% PVOH, Waschlösungen VS1 und VS2) sowie das reine Lösungsmittelgemisch (THF stabilisiert mit BHT zu Wasser 1:1 gemischt) mittels ESI-(+)-MS analysiert. Jede Probe wurde 1:1 mit THF stabilisiert, mit BHT gemischt und direkt bei Raumtemperatur gemessen.

### 2.2 Prozesswasseranalyse mittels NMR

Da es für den Herstellungsprozess von Glimmerpapier essentiell ist, dass nach der Papierherstellung keine Rückstände an Modifizierungsreagenz im Wasser detektierbar sind, wurden hierzu Versuche durchgeführt.

Hierfür wurde das Bornitrid mit einer 5 Gew.-%igen PVOH-Lösung modifiziert und daraus ein Papier hergestellt. Das Prozesswasser wurde eingedampft, mittels D<sub>2</sub>O wieder gelöst und mit <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C-NMR vermessen.

## 3 Ergebnisse

### 3.1 Analyse des Prozesswassers

#### 3.1.1 Prozesswasseranalyse mittels ESI/MS

Polyvinylalkohol ist ein leicht verzweigtes Polymer. Diese Verzweigungen werden durch die Kettenübertragungen bei der Synthese von Polyvinylacetat erzeugt. Die Monomeranzahl liegt zwischen 500-2500 pro Polymerkette, d.h. bei einfacher Ladung sollte ein Masse/Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ ) von 22000 – 110000  $m/z$  detektiert werden. Die verwendete MS Einheit ist jedoch auf den Messbereich von 150 – 2000  $m/z$  limitiert. Es können jedoch entweder Fragmente des PVOH sowie mehrfach geladene Oligomere detektiert werden, die in diesem Messbereich sichtbar sind. Die molare Masse der Monomereinheit des PVOHs beträgt 44 g/mol.

In den nachfolgenden Ergebnissen ( ) konnte gezeigt werden, dass ein Massenunterschied von 44  $m/z$  zwischen den Peaks detektierbar ist, was auf die Wiederholungseinheit von PVOH zurückzuführen ist.

#### **Probe 1 und 2 (0,001% und 0,005% PVOH):**

Beide Proben zeigen ein typisches ESI-(+)-MS Chromatogramm des PVOHs ( ) mit jeweils 44  $m/z$  Unterschiede zwischen den Peaks ( a und b). Dieser  $m/z$  Unterschied ist den Wiederholungseinheiten oder dem abgespaltenen Acetaldehyd zuzuordnen. Wird von einer einfachen Ladung der Polymerketten ausgegangen, können Polymerfragmente von 18 (789  $m/z$ ) bis 10 (437  $m/z$ ) Einheiten detektiert werden.

Weiterhin treten Peaks bei 433  $m/z$ , 481  $m/z$ , 663  $m/z$  und 663  $m/z$  im Chromatogramm auf, die dem Lösungsmittelgemisch zugeordnet sind (siehe Chromatogramm c).

### **Probe 3 und 4 (Prozesswasser aus VS1 und VS2):**

Die mit PVOH funktionalisierten Bornitrid-Partikel wurden mehrfach gewaschen, um ungebundenes PVOH zu entfernen. Diese Waschlösungen wurden aufgefangen, eingedampft und mittels ESI-(+)-MS auf Spuren von PVOH untersucht. In beiden Proben ( e und 105 f) sind keine typischen PVOH-Peaks sichtbar, sondern nur Peaks vom reinen Lösungsmittel erkennbar. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Bornitrid Partikel entweder das gesamte PVOH aus der Lösung gebunden haben, oder es unterhalb einer Konzentration von 0,001% in der Waschlösung vorhanden ist und somit unterhalb der Nachweisgrenze der MS liegt.

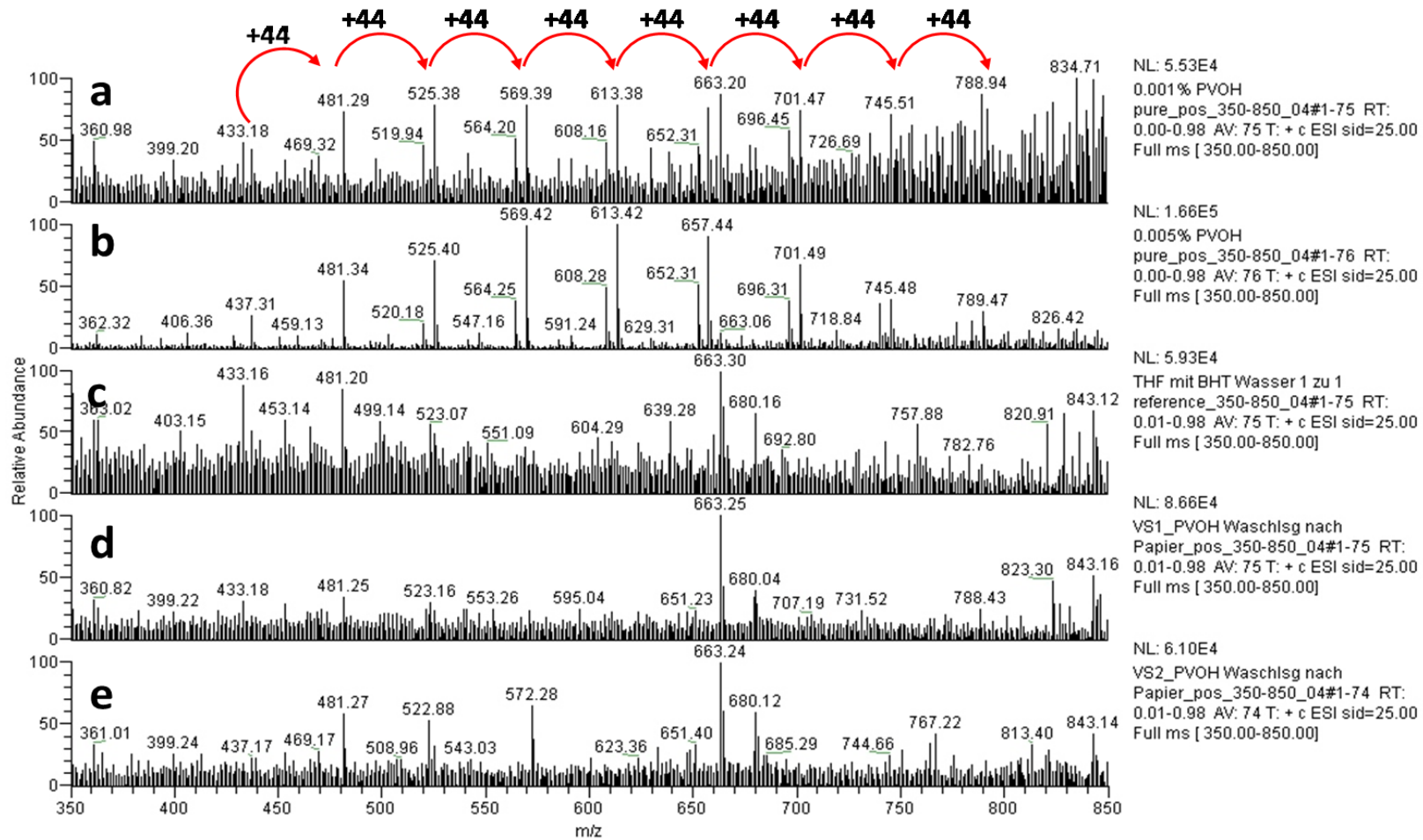


Abbildung 105 Chromatogramm der Waschlösung, PVOH-Analyse



### 3.1.2 Prozesswasseranalyse mittels NMR

#### <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum

Im Spektrum ist kein Peak ersichtlich (Abbildung 106), der auf PVOH hinweist. Würde sich PVOH in der Lösung befinden, wäre ein Signal bei 3,9 ppm zu verzeichnen, welches auf die CHOH-Einheiten des Polyvinylalkohols hinweist. Weiters würde ein breiter Peak bei 1,58 ppm erscheinen, der auf die CH<sub>2</sub>-Einheiten der Hauptkette zurückzuführen ist [243].

#### <sup>13</sup>C-NMR

Wäre PVOH in der Rückstandslösung enthalten, wären im <sup>13</sup>C-Spektrum (Abbildung 107) chemische Shifts bei 72, 60 und 45 ppm zu verzeichnen. Da dort jedoch keine Peaks zu verzeichnen sind, ist davon auszugehen, dass sich kein PVOH in der Waschlösung befindet [243].

# <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum

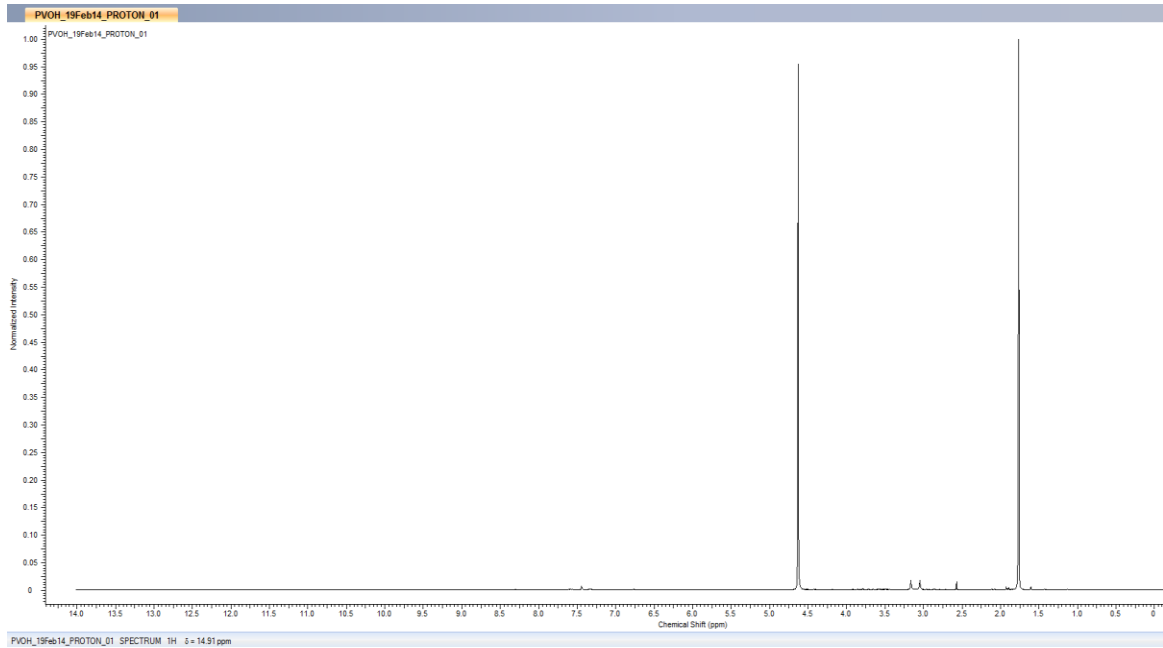


Abbildung 106 H-NMR Spektrum

# <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum

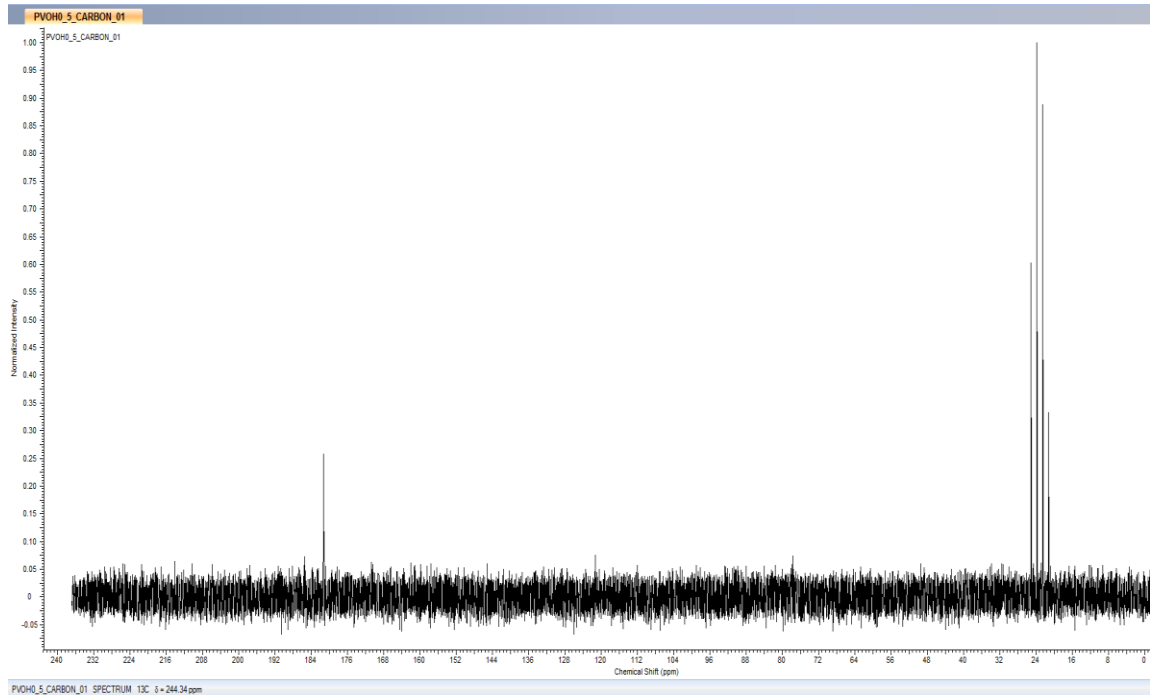


Abbildung 107 C-NMR Spektrum

## 3.2 Reisskraftmessungen an im Labor hergestellten Glimmerpapierproben

### 3.2.1 Einleitung

Die Reisskraftmessungen erfolgten in Zusammenarbeit mit Catharina Ebner.

Die Haupteigenschaft für die Beurteilung der Papierqualität ist die statische Festigkeit. Darunter versteht man jene Kraft, welcher ein Papier bei langsamer und gleichmäßiger Spannungsbelastung standhalten kann.

Bei den Zugprüfungen wurde jene Kraft gemessen, die man zur Dehnung des gespannten Glimmerpapierstreifens benötigt. Daraus ergibt sich eine Kraft-Dehnungs-Kurve, die in Abbildung 108 schematisch dargestellt ist.

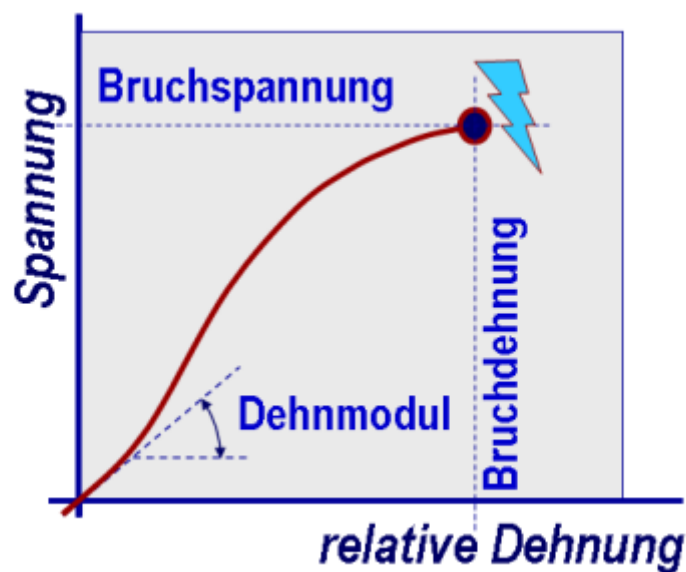


Abbildung 108 Spannungs-Dehnungs-Kurve eines Reißversuches [244]

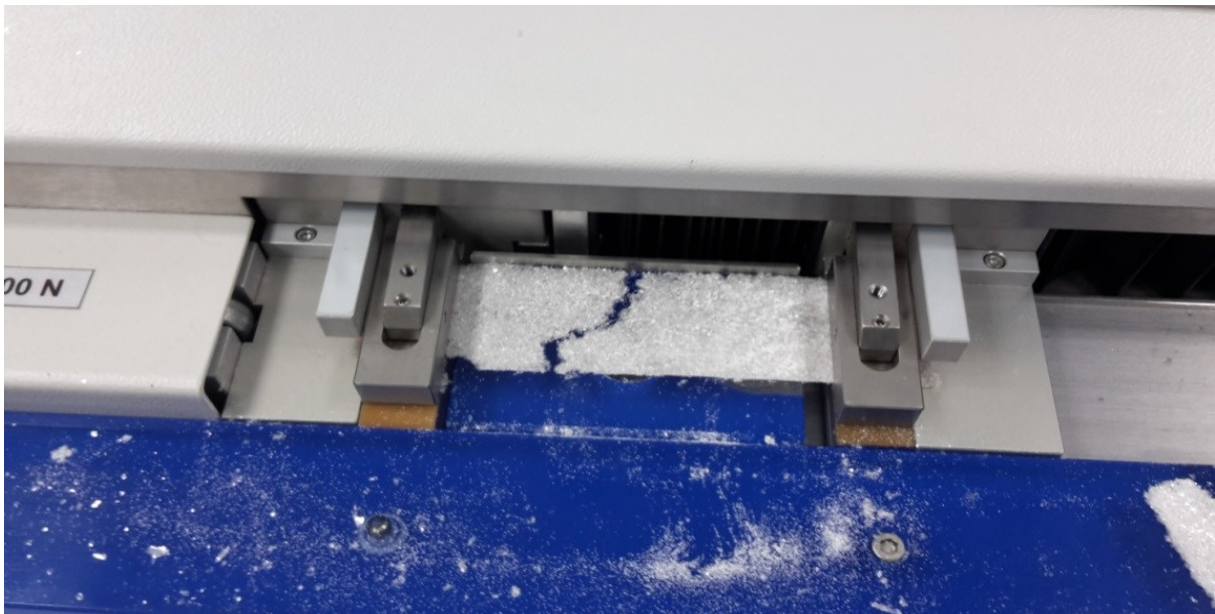
Aus dieser Kurve können weiters die entsprechenden Kennwerte abgelesen werden [244]:

- die Bruchkraft bzw. das Kraftmaximum [N]
- die Bruchspannung [Breitenbezogene Bruchkraft [N/cm]
- die Bruchdehnung [%]
- und die Längenänderung [mm]

### 3.2.2 Durchführung

Für die Reisskraftmessungen wurden Papiere mit einem Durchmesser von 24 cm hergestellt. Hierbei wurde auf die vorgegebene Grammatur von 160 g/cm<sup>2</sup> geachtet, wobei die Glimmerpapiere mit Bornitridpartikel versetzt wurden. Um den Einfluss der Partikelgröße auf die mechanischen Eigenschaften feststellen zu können, wurden alle 3 Bornitridtypen verwendet. Weiters wurden verschiedene Konzentrationen an modifizierten Bornitridpartikel ins Glimmerpapier eingearbeitet (5 Gew.-%, 10 Gew.-%, 15 Gew.-%, 20 Gew.-%).

Für die Messungen wurden jeweils 3 Streifen mit einer Breite von 40 mm geschnitten (Abbildung 110) und diese mittels Zugprüfmaschine (Abbildung 109), welche speziell für niedrige Kräfte ausgelegt ist, vermessen.



*Abbildung 109 Zugprüfgerät zur Messung der Reisskraft von Glimmerpapieren*



Abbildung 110 Glimmerstreifen zur Messung der Reisskraft von Glimmerpapieren

### 3.2.3 Ergebnisse

Wurde die BN-Type 1298 (Partikelgröße ca. 30  $\mu\text{m}$ ) ins Papier eingebaut, konnte bei keinem einzigen Papier, unabhängig von BN-Gehalt, ein Wert bestimmt werden, da die Reisskraft für eine Messung zu gering war.

Im Falle der Verwendung von BN 1299 (Partikelgröße ca. 100  $\mu\text{m}$ ) konnten die in aufgeführten Werte ermittelt werden.

Tabelle 26 Reisskraftdaten aller Papiere, 0 bis 20 Gew.-% Bornitrid BN 1299 im Papier, Grammaturn 160  $\text{g}/\text{m}^2$

<b>Bornitrid BN 1299</b>					
<b>% Bornitrid</b>	<b>Kraftmaximum [N]</b>			<b>MW</b>	<b>STABW</b>
	<b>Messung 1</b>	<b>Messung 2</b>	<b>Messung 3</b>		
0	3,07	2,54	4,16	3,26	0,83
5	2,13	2,24	2,39	2,25	0,13
10	0,96	0,31	0,75	0,67	0,33
15	0,23	0,2	0,1	0,18	0,07
20	0,27	0,14	0,13	0,18	0,08

Das durchschnittliche Kraftmaximum der Glimmerreferenz liegt bei 3,26 N. Gibt man 5 Gew.-% BN-Partikel ins Papier hinzu, sinkt die Reisskraft bereits signifikant und liefert einen Wert von 2,25. Ab der Beimengung von 10 Gew.-% und mehr sinkt die Reisskraft beträchtlich und liefert bei allen weiteren Konzentrationen Werte unter 1 N.

Wie bereits erwähnt, wurden die Partikel bereits aufgrund von Vorversuchen ausgeschlossen. Auch in unseren Versuchen konnte die geringe mechanische Stabilität bestätigt werden, welche eine Weiterverarbeitung bzw. technische Anwendung nicht erlaubt.

Aufgrund dieser Ergebnisse sollte in Zukunft die Bornitridtype VSN 1363 verwendet werden. Diese Type besitzt eine durchschnittliche Partikelgröße von ca. 200  $\mu\text{m}$ .

Als nächsten Versuch wurde die Reisskraft der reinen Glimmerpapiere zweier unterschiedlicher, industriell verwendeter Grammatoren bestimmt (160 und 180  $\text{g}/\text{m}^2$ ).

*Tabelle 27 Reisskraftdaten der Referenzpapiere aus reinem Glimmer, Grammatoren: 160  $\text{g}/\text{m}^2$  und 180  $\text{g}/\text{m}^2$*

<b>Referenzglimmer</b>							
	<b>Papier</b>	<b>Kraftmaximum [N]</b>				<b>MW</b>	<b>STAB W</b>
		Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4		
Glimmer 160 $\text{g}/\text{m}^2$	1	6,63	8,36	7,24	10,03	<b>8,07</b>	1,29
Glimmer 160 $\text{g}/\text{m}^2$	2	4,24	8,27	6,57	7,3	<b>6,60</b>	1,49
Glimmer 180 $\text{g}/\text{m}^2$	1	4,7	10,28	10,29	8,25	<b>8,38</b>	2,28
Glimmer 180 $\text{g}/\text{m}^2$	2	7,14	8,43	8,04	9,46	<b>8,27</b>	0,83

Wie Tabelle 27 zeigt, liegt der Referenzglimmer bei einem Kraftmaximum von durchschnittlich 7,33 N bei einem Flächengewicht von 160 g/m<sup>2</sup>. Wird die Grammatur auf 180 g/m<sup>2</sup> erhöht, steigt das durchschnittliche Kraftmaximum auf 8,55 N an. Aufgrund der starksten Schwankungsbreite der Werte ist jedoch der Unterschied nicht signifikant.

Tabelle 28 (Grammatur 160 g/m<sup>2</sup>) zeigt die Ergebnisse der Reisskraftmessungen von Glimmerpapieren mit verschiedenen Konzentrationen (0 – 20 Gew.-%) modifiziertem Bornitrid BN VSN 1363 im Papier.

*Tabelle 28 Reisskraftdaten des (160 g/m<sup>2</sup>) mit modifiziertem BN VSN 1363*

<b>Glimmer mit modifiziertem BN VSN 1363 (160g/m<sup>2</sup>)</b>							
% Bornitrid	Papier	Kraftmaximum [N]				MW	STABW
		Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4		
5	1	2,55	1,99	2,62	5,81	<b>3,24</b>	1,50
5	2	6,48	6,7	4,74	3,06	<b>5,25</b>	1,47
10	1	1,66	2,23	0,82	0,77	<b>1,37</b>	0,61
10	2	2,92	1,74	1,3	0,64	<b>1,65</b>	0,83
15	1	0,91	1,88	1,89	1,91	<b>1,65</b>	0,43
15	2	2,18	0,98	1,15	0,58	<b>1,22</b>	0,59
20	1	0,31	1,04	0,96	0,77	<b>0,77</b>	0,28
20	2	0,16	0,12	0,25	0,22	<b>0,19</b>	0,05

Gibt man 5 Gew.-% Bornitrid vom Typ BN VSN 1363 zum Papier hinzu, ergibt sich ein Kraftmaximum von durchschnittlich 4,25 N. Zwar sinkt ab einer Beimengung von 10 Gew.-% BN und 15 Gew.-% die Reisskraft beträchtlich, jedoch liegen die Werte immer noch bei durchschnittlichen 1,5 N. Erst ab einem Bornitridgehalt von 20 Gew.-% im Papier sinkt der Reisskraftwert auf 1 N.

Tabelle 29 (Grammatur 180 g/m<sup>2</sup>) zeigt trotz höherem Flächengewicht nur minimalst höhere Werte, der Trend bleibt jedoch der gleiche. Aufgrund der starken Streuung der Reisskraftwerte ist jedoch der Unterschied nicht signifikant.

Tabelle 29 Reisskraftdaten des Glimmers (180 g/m<sup>2</sup>) mit modifiziertem BN VSN 1363

<b>Glimmer mit modifiziertem BN 1363 (180g/m<sup>2</sup>)</b>							
% Bornitrid	Papier	Kraftmaximum [N]				MW	STABW
		Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4		
5	1	3,26	0,61	0,98	4,28	<b>2,28</b>	1,54
5	2	3,57	3,65	2,08	2,90	<b>3,05</b>	0,63
10	1	3,09	2,94	3,10	1,82	<b>2,74</b>	0,53
10	2	1,50	2,62	1,64	2,90	<b>2,17</b>	0,61
15	1	3,00	3,60	2,20	2,55	<b>2,84</b>	0,52
15	2	2,65	1,99	1,16	1,89	<b>1,92</b>	0,53
20	1	1,13	1,17	1,26	0,72	<b>1,07</b>	0,21
20	2	0,59	0,82	0,94	0,70	<b>0,76</b>	0,13

### 3.3 Reisskraftmessungen hinsichtlich Anwendung im Realbetrieb

#### 3.3.1 Durchführung

Für einen Einsatz der modifizierten BN-Partikel an der realen Betriebsanlage wurden sämtliche Modifizierungsversuche durchgeführt, um die Stabilität der Mischungen als auch die Modifizierungsqualität bei Raumtemperatur (25 °C) und 8°C zu testen, da die Bedingungen im Realbetrieb von den Laborbedingungen abweichen können. Weiters muss auch die Lieferung der Proben zum Maschinenstandort berücksichtigt werden, was auch Einfluss auf die Modifizierungsmi-



schungen bzw. in weiterer Folge auf die Papierqualität haben könnte. Aus diesen Bornitrid/Glimmer/PVOH-Mischungen wurden Papiere mit Konzentrationen an Bornitrid von 5 Gew.-%, 10 Gew.-%, 15 Gew.-% und Gew.-% hergestellt.

Es wurden jeweils zwei Papiere hergestellt, diese bei 150°C zwei Stunden getrocknet und für die Messung in 4 cm dicke Streifen geschnitten.

### 3.3.2 Ergebnisse

zeigt die Reisskraft von Papieren mit 5-20% BN welches bei 25°C modifiziert wurde. Mit Hilfe eines Eisbades wurde die 0,5%ige PVOH Lösung auf 25°C abgekühlt, BN zugegeben (6 g BN in 24 0mL Wasser mit 0,5 Gew.-% PVOH), für eine Stunde gerührt und dann wie bisher filtriert, gewaschen sowie getrocknet.

*Tabelle 30 Reisskraft von Papieren mit 5-20% BN welches bei 25°C modifiziert wurde, Grammaturn 180 g/m<sup>2</sup>*

<b>BN modifiziert bei 25°C</b>							
<b>Bornitrid [%]</b>	<b>Papier</b>	<b>Kraftmaximum [N]</b>				<b>MW</b>	<b>STABW</b>
		Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4		
5	1	0,52	2,87	3,76	1,03	<b>2,05</b>	1,32
5	2	1,05	1,98	2,27	0,47	<b>1,44</b>	0,72
10	1	0,59	0,93	0,4	0,44	<b>0,59</b>	0,21
10	2	2,56	0,82	0,51	1,51	<b>1,35</b>	0,79
15	1	2,54	0,49	1,28	*	<b>1,44</b>	0,84
15	2	0,6	0,8	0,15	0,1	<b>0,41</b>	0,30
20	1	*	*	*	*		
20	2	0,87	0,32	1,1	0,64	<b>0,73</b>	0,29

Tabelle 31 zeigt die Reisskraft von Papieren mit 5-20% BN welches bei 8 °C modifiziert wurde. Mit Hilfe eines Eisbades wurde die 0,5%ige PVOH Lösung auf 8 °C abgekühlt, BN zugegeben (6 g BN in 240 mL Wasser mit 0,5 Gew.-% PVOH), für eine Stunde gerührt und dann wie bisher filtriert, gewaschen und getrocknet.

*Tabelle 31 Reisskraft von Papieren mit 5-20% BN welches bei 8°C modifiziert wurde, Grammaturn 180 g/m<sup>2</sup>*

<b>BN modifiziert bei 8°C</b>							
<b>Bornitrid [%]</b>	<b>Papier</b>	<b>Kraftmaximum [N]</b>				<b>MW</b>	<b>STABW</b>
		Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4		
5	1	0,27	0,23	0,3	0,33	<b>0,28</b>	0,04
5	2	*	*	*	*	*	*
10	1	0,12	0,17	0,23	0,15	<b>0,17</b>	0,04
10	2	1,46	1,37	1,05	0,31	<b>1,05</b>	0,45
15	1	0,74	0,85	0,36	*	<b>0,65</b>	0,21
15	2	2,12	3,93	1,69	0,37	<b>2,03</b>	1,27
20	1	2,44	0,65	*	*	<b>1,55</b>	0,90
20	2	0,77	0,59	1,55	0,72	<b>0,91</b>	0,38

Beim Stabilitätstest 1 (Tabelle 32) wurden 0,5 Gew.-% PVOH in 150 mL Wasser gelöst und mit der entsprechenden Menge Bornitrid (für ein Papier) eine Stunde gerührt. Dieser Ansatz wurde über Nacht stehen gelassen. Daraufhin wurde die entsprechende Menge an Glimmer zugegeben und daraus ein Papier hergestellt. Dies wurde für Papiere mit 5-20% BN durchgeführt.

Tabelle 32 Reisskraft von Papieren aus Stabilitätstest 1, Grammatur 180 g/m<sup>2</sup>

<b>Stabilitätstest 1</b>							
<b>Bornitrid [%]</b>	<b>Papier</b>	<b>Kraftmaximum [N]</b>				<b>MW</b>	<b>STABW</b>
		Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4		
5	1	3,34	5,05	6,17	2,71	<b>4,32</b>	1,37
5	2	5,38	3,79	4	5,74	<b>4,73</b>	0,85
10	1	7,1	5,62	9,56	6,4	<b>7,17</b>	1,48
10	2	4,29	4,69	4,14	4,48	<b>4,40</b>	0,21
15	1	3,35	0,58	1,04	*	<b>1,66</b>	1,21
15	2	4,96	6,86	*	*	<b>5,91</b>	0,95
20	1	1,49	1,56	0,38	3,08	<b>1,63</b>	0,96
20	2	1,82	2,85	1,29	*	<b>1,99</b>	0,65

Tabelle 33 zeigt die Reisskraftdaten von Stabilitätstest 2. In 150 ml Wasser wurden 0,5 Gew.-% PVOH gelöst. Daraufhin wurden entsprechende Mengen an BN sowie Glimmer für ein Papier (z.B. 0,41g BN + 7,72 g Glimmer für ein Papier mit 5% BN Anteil) zugegeben und dieser Ansatz für eine Stunde gerührt und dann über Nacht stehen gelassen. Am darauffolgenden Tag wurden die jeweiligen Papiere hergestellt.

*Tabelle 33 Reisskraft von Papieren aus Stabilitätstest 2, Grammatur 180 g/m<sup>2</sup>*

<b>Stabilitätstest 2</b>							
<b>Bornitrid [%]</b>	<b>Papier</b>	<b>Kraftmaximum [N]</b>				<b>MW</b>	<b>STABW</b>
		Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4		
5	1	16,35	25,42	31,12	37	<b>27,47</b>	7,62
5	2	16,98	19,95	17,87	9,6	<b>16,10</b>	3,90
10	1	8,74	18,39	23,57	30,59	<b>20,32</b>	7,97
10	2	6,73	8,25	9,42	6,57	<b>7,74</b>	1,17
15	1	1,56	2,15	1,42	*	<b>1,71</b>	0,32
15	2	9,03	7,01	3,56	7,97	<b>6,89</b>	2,05
20	1	8,32	4,29	1,87	1,44	<b>3,98</b>	2,73
20	2	3,73	4,47	4,05	2,34	<b>3,65</b>	0,80

In Tabelle 34 sind die Werte für Stabilitätstest 3 aufgeführt. Die einem Papier entsprechenden Mengen an vormodifiziertem, getrocknetem BN und Glimmer (z.B. 0,41g BN + 7,72g Glimmer für ein Papier mit 5% BN Anteil) wurden in 150 ml Wasser gemischt und dann über Nacht stehen gelassen. Am darauffolgenden Tag wurden die Papiere hergestellt.

Tabelle 34 Reisskraft von Papieren aus Stabilitätstest 3, Grammaturn 180 g/m<sup>2</sup>

<b>Stabilitätstest 3</b>							
<b>Bornitrid [%]</b>	<b>Papier</b>	<b>Kraftmaximum [N]</b>				<b>MW</b>	<b>STABW</b>
		Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4		
5	1	0,81	2,03	1,43	2,12	<b>1,60</b>	0,53
5	2	1,3	1,69	*	*	<b>1,50</b>	0,19
10	1	1,22	0,31	0,86	*	<b>0,80</b>	0,37
10	2	1,1	0,31	1,09	*	<b>0,83</b>	0,37
15	1	2,38	1,69	1,94	1,1	<b>1,78</b>	0,46
15	2	2,84	1,81	1,34	1,58	<b>1,89</b>	0,57
20	1	0,58	0,46	0,18	*	<b>0,41</b>	0,17
20	2	0,32	0,22	0,24	0,43	<b>0,30</b>	0,08

Wie bereits in Kapitel V/6.3 erwähnt, war es der Firma 3M nicht möglich, die benötigten 50 kg für den Großversuch unter den bisherigen Bedingungen zu modifizieren. Hierfür sollte die Effizienz der Modifizierung von Bornitrid erhöht werden. Es wurde getestet, wieviel Bornitrid im ursprünglichen Volumen an PVOH-Lösung maximal modifiziert werden kann. Die neue Rezeptur basierte auf dem Einsatz einer 16-fachen Menge Bornitrid im Modifizierungsprozess.

Die Werte in Tabelle 35 zeigen die Reisskraft der Papiere mit x-facher Mengen an BN im Modifizierungsprozess (Details Kapitel V/6.3).

*Tabelle 35 Reisskraftwerte x-facher Mengen Bornitrid während des Modifizierungsprozesses/10 Gew.-% des jeweiligen Bornitrids im Papier, Grammatik 160 g/m<sup>2</sup>*

<b>x-fache Menge BN/BN-Anteil im Papier 10 Gew.-%</b>							
<b>x-fache Menge</b>	<b>Papier</b>	<b>Kraftmaximum [N]</b>				<b>MW</b>	<b>STABW</b>
BN		Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4		
1	1	1,48	1,33	1,23	2,78	<b>1,71</b>	0,63
1	2	1,8	1,53	2,17	2,13	<b>1,91</b>	0,26
4	1	0,46	0,26	0,7	1,78	<b>0,80</b>	0,59
4	2	0,78	2,18	1,07	0,87	<b>1,23</b>	0,56
16	1	2,96	3,49	2,45	2,52	<b>2,86</b>	0,42
16	2	2,76	3,85	3,54	3,53	<b>3,42</b>	0,40

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde schließlich die Reisskraft der Papiere mit den von der Firma 3M modifizierten Partikeln gemessen (Tabelle 36).

*Tabelle 36 Reisskraft der Papiere mit dem von 3M modifizierten Bornitrid, Grammatur 180 g/m<sup>2</sup>*

<b>BN modifiziert von der Firma 3M</b>							
<b>Bornitrid [%]</b>	<b>Papier</b>	<b>Kraftmaximum [N]</b>				<b>MW</b>	<b>STABW</b>
		Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4		
10 (2,5 Charge 3M)	1	3,04	2,97	2,69	2,54	<b>2,81</b>	0,20
10 (2,5 kg Charge 3M)	2	2,52	1,79	2,66	2,55	<b>2,38</b>	0,34
10 (50 kg Charge 3M)	1	0,9	1,14	0,64		<b>0,89</b>	0,20
10 (50 kg Charge 3M)	2	1,21	0,54	1,11	0,83	<b>0,92</b>	0,26

Um eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gewährleisten zu können, wurden ausgewählte Muster neu hergestellt und diese nochmals vermessen (Tabelle 37- Tabelle 39).

Tabelle 37 Wiederholung Stabilitätstest 2 (alte Pumpe), Grammatur 180 g/m<sup>2</sup>

<b>Stabilitätstest 2 mit alter Pumpe</b>							
<b>BN [%]</b>	<b>Papier</b>	<b>Kraftmaximum [N]</b>				<b>MW</b>	<b>STABW</b>
		Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4		
0	1	21,36	25,49	20,26	25,65	<b>23,2</b>	2,41
0	2	22,09	30,6	22,05	28,16	<b>25,7</b>	3,76
5	1	9,97	7,36	5,61	8,91	<b>7,96</b>	1,65
5	2	14,17	11,91	14,26	18,46	<b>14,7</b>	2,37
10	1	8,68	5,9	4,04	3,82	<b>5,61</b>	1,95
10	2	11,84	6,4	6,49	11,42	<b>9,04</b>	2,60
15	1	3,14	1,92	1,73	3,32	<b>2,53</b>	0,71
15	2	10,7	9,64	6,39	5	<b>7,93</b>	2,32
20	1	2,15	2,29	1,39	7,12	<b>3,24</b>	2,27
20	2	1,68	1,18	1,11	1,95	<b>1,48</b>	0,35



Tabelle 38 Wiederholung Stabilitätstest 2 (neue Pumpe) Grammat 180 g/m<sup>2</sup>

<b>Stabilitätstest 2 mit neuer Pumpe</b>							
<b>Bornitrid [%]</b>	<b>Papier</b>	<b>Kraftmaximum [N]</b>				<b>MW</b>	<b>STABW</b>
		Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4		
0	1	45,04	52,97	52,38	54,28	<b>51,17</b>	3,60
0	2	41,91	21,92	45,18	50,41	<b>39,86</b>	10,79
5	1	26,04	22,66	22,69	16,00	<b>21,85</b>	3,64
5	2	28,12	22,19	23,46	22,12	<b>23,97</b>	2,45
10	1	10,27	9,43	14,55	15,80	<b>12,51</b>	2,72
10	2	8,75	12,30	6,65	12,20	<b>9,98</b>	2,39
15	1	8,97	3,66	3,68	6,35	<b>5,67</b>	2,20
15	2	16,22	13,00	7,16	11,76	<b>12,04</b>	3,25
20	1	3,99	3,29	2,78	5,74	<b>3,95</b>	1,12
20	2	4,03	3,17	3,17	4,41	<b>3,70</b>	0,54

Tabelle 39 Wiederholung Reisskraftmessungen mit x-facher Menge BN im Papier, Grammatur 160 g/m<sup>2</sup>

<b>x-fache Menge BN/BN-Anteil im Papier 10 Gew.-%</b>							
<b>x-fache Menge BN</b>	<b>Papier</b>	<b>Kraftmaximum [N]</b>				<b>MW</b>	<b>STABW</b>
		Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4		
1	1	2,10	1,57	2,03	1,41	<b>1,78</b>	0,29
1	2	2,94	2,52	3,12	3,33	<b>2,98</b>	0,30
2	1	1,24	1,21	1,85	1,91	<b>1,55</b>	0,33
2	2	1,06	1,96	3,86	4,00	<b>2,72</b>	1,25
4	1	2,73	4,42	4,55	5,20	<b>4,23</b>	0,91
4	2	3,33	1,81	4,23	4,67	<b>3,51</b>	1,09
8	1	4,00	6,16	5,01	3,70	<b>4,72</b>	0,96
8	2	3,60	4,25	4,82	4,73	<b>4,35</b>	0,48
16	1	1,56	2,57	3,79	4,89	<b>3,20</b>	1,25
16	2	1,69	2,08	2,13	1,36	<b>1,82</b>	0,31

### 3.3.3 Übersicht der Ergebnisse aus den Reisskraftmessungen

Für die Zusammenfassung der Reisskraftdaten wurden exemplarisch aus jedem Versuch die Werte mit 10 Gew.-% Bornitrid im Papier verglichen.

*Tabelle 40 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Reisskraftmessungen*

<b>Papier</b>	<b>BN [%]</b>	<b>MW Kraftmax. [N]</b>	<b>Anmerkung</b>
25 °C Papier	10	0,97 ± 0,74	-
8 °C Papier	10	0,88 ± 0,45	-
ST 1	10	3,22 ± 1,71	-
ST 2	10	14,03 ± 9,07	-
ST 3	10	0,82 ± 0,41	-
16x	10	3,42 ± 0,41	-

*Tabelle 41 Zusammenfassung der Reisskraftdaten aus den Wiederholungsversuche*

<b>Papier</b>	<b>BN [%]</b>	<b>Kraftmax. [N]</b>	<b>Anmerkung</b>
3 M	10	2,60 ± 0,38	2,5 kg Charge
3M	10	0,91 ± 0,26	50 kg Charge
ST 2	10	7,32 ± 3,06	alte Pumpe
ST 2	10	11,24 ± 3,05	neue Pumpe

Wie aus den einzelnen Reisskraftversuchen bereits zu entnehmen ist, streuen die Werte sehr stark. Die Zusammenfassung bzw. der Vergleich der Werte von jeweils 10 Gew.-% Bornitrid im Glimmerpapier zeigt jeweils die Reisskraft als auch Standardabweichung von jeweils 6 Messungen. Die Werte aus Tabelle 40 lassen darauf schließen, dass die Temperatur (8°C oder 25 °C) beim Modifizierungsprozess keinen Einfluss auf die Stabilität des Glimmerpapiers hat. Die Werte der Stabilitätstests unterscheiden sich stark, wobei hier Stabilitätstest 2 einen signifikant höheren Wert liefert, woraufhin dieser wiederholt wurde.

Trotz starker Streuung der Werte befinden sich die Werte der Wiederholungsmessung aus z.B. Stabilitätstest 2 in der gleichen Größenordnung, wenn man die gleichen Herstellungsbedingungen wählt.

Beim Einsatz einer neuen Pumpe bei der Papierherstellung konnte der Wert nochmals beträchtlich erhöht werden.

## **4 Zusammenfassung**

Obwohl die Reisskraftwerte streuen, konnten dennoch eine zufriedenstellende, mechanische Stabilität der Papiere nachgewiesen werden. Wie die Ergebnisse zeigen, sind die größten Partikel der Bornitridtype BN VSN 1363 am besten geeignet. Im Vergleich zur Glimmerreferenz sinkt die mechanische Stabilität zwar durch Zugabe der modifizierten Bornitridpartikel, es kann jedoch immer noch ein Wert über 1 N erreicht werden, wenn der BN-Gehalt unter 20 Gew.-% beträgt. Die Stabilitätstests zeigen, dass die Modifizierungstemperatur keinen signifikanten Einfluss auf die mechanische Stabilität der Papiere hat. Weiters konnte gezeigt werden, dass bei einer 16-fachen Menge Bornitrid im Modifizierungsansatz eine wesentlich höhere Reisskraft bestimmt werden kann.

# **X. Wärmeleitfähigkeit von Isolationskompositen**

## **1 Einleitung**

Die Versuche erfolgten in Zusammenarbeit mit Catharina Ebner und Christian Keimel.

Hauptziel dieser Dissertation war es, durch Einbau von Bornitridpartikeln in das Glimmerpapier die Wärmeleitfähigkeit zu erhöhen. Wie aus der Literatur bekannt, besitzt Bornitrid eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit und wird aufgrund seiner speziellen Eigenschaften, wie in Kapitel II „Theoretische Grundlagen“ ausführlich beschrieben, vielfältig eingesetzt.

Die Hauptkomponenten der für die Messung der Wärmeleitfähigkeit hergestellten Komposite sind Glimmer, Bornitrid und ein Epoxy-Novolak-Harz. Da die Wärmeleitfähigkeiten der in der bisherigen Technik eingesetzten Komponenten sehr gering ist (Glimmer zwischen 0,15 und 02 W/mK und Epoxid-Novolak mit 0,21 W/mK), soll durch die Zugabe von Bornitrid die Wärmeleitfähigkeit erhöht werden. Die in der Literatur angegebenen Werte für die thermische Leitfähigkeit von Bornitrid variieren stark und werden mit Werten bis zu 400 W/mK angegeben. In diesem Projekt wurde die Wärmeleitfähigkeit der Type BN VSN 1363, nach Angaben des Herstellers, mit 60 W/mK bestimmt [245].

Um die Bornitridpartikel in das Glimmerpapier einbauen zu können, mussten diese, wie bereits beschrieben, vorerst modifiziert werden. Nachdem die Bornitridpartikel erfolgreich mit PVOH modifiziert wurden und in weiterer Folge eine homogene Verteilung im Glimmerpapier erlangt werden konnte, wurde schließlich die Wärmeleitfähigkeit der Komposite bestimmt.

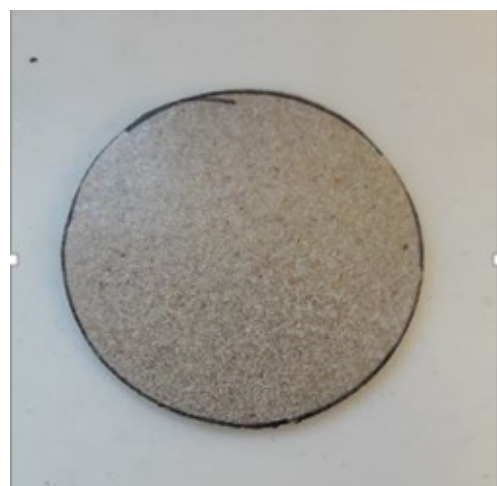
## 2 Durchführung

### 2.1 Vergleich von reinem Glimmerpapier und Glimmerpapier mit 20 Gew.-% modifiziertem BN VSN 1363

Für die Probenvorbereitung wurden jeweils 3 Papiere, wie in Kapitel VI ausführlich beschrieben, hergestellt. Diese Papiere wurden einzeln mit dem Resin-Rich Harz bestrichen. Die Harzmenge wurde dabei so gewählt, dass eine völlige Durchtränkung des Papierses gewährleistet werden konnte. Hierzu waren einige Vorversuche notwendig.

Die mit Harz bestrichenen Papiere wurden einzeln zuerst für 2 min bei 90 °C in den Trockenschrank gegeben, dann für 3 min bei 100 °C, bis die Papiere vom Harz durchtränkt waren. Der Schritt mit einer Temperatur von 90 °C wurde eingeführt, da dadurch Blasenbildung im Papier verhindert werden konnte.

Danach wurden 3 Papiere übereinandergelegt und bei 160 °C, 5 bar Pressdruck und Anlegen von Vakuum verpresst. Aus der ausgehärteten erhaltenen Probenplatte (Abbildung 111) wurden runde Probenkörper mit einem Durchmesser von 5 cm (Abbildung 112), passend für den Probeneinsatz im Gerät für die Wärmeleitfähigkeitsmessungen, ausgeschnitten und glattgeschliffen.



*Abbildung 111 mit Harz verpresste Glimmerpapiere (3 Lagen)*

*Abbildung 112 Probe für DTC zugeschnitten auf 5 cm Durchmesser*

Diese Plättchen wurden mit einer leitfähigen Paste dünn bestrichen und am Wärmeleitfähigkeitsmessgerät (DTC) vermessen. Die Messung erfolgte im Low Temperature Mode bei einem Temperatur-Setup von 30-60-90 °C.

Für die ersten Messungen wurden Papiere mit 20 Gew.-% PVOH-modifizierten Bornitridpartikel im Papier verwendet.

## **2.2 Einfluss der BN-Partikelgröße auf die Wärmeleitfähigkeit**

Da drei verschiedene Bornitridtypen zur Verfügung standen, sollte der Einfluss der Größe der im Papier eingebauten BN-Partikel bestimmt werden. Hierfür wurden jeweils 20 Gew.-% der jeweiligen BN-Type ins Papier eingebaut, die Proben wie beschrieben vorbereitet und an der DTC vermessen.

## **2.3 Optimierung der Probenvorbereitung**

Obwohl die Messergebnisse sowohl sehr zufriedenstellend als auch reproduzierbar waren, traten während der Probenherstellung bzw. Messung in seltenen Fällen Probleme auf. Teilweise konnten die Proben aufgrund der beim Verpressen entstandenen Geometrie des Probenkörpers nicht verwertet werden. Ab und an waren Einkerbungen an der Oberfläche zu finden, die zu verfälschten Ergebnissen führen können. Weiters waren vereinzelte Proben aufgrund einer ungleichmäßigen Schichtdicke nicht messbar, da dies zu einer nicht ebenmäßigen Platzierung im Messgerät führt.

Obwohl der Probenverschleiß nur in geringem Ausmaß vorkam, wurde erheblich an der Probenpräparation gearbeitet, um diese für ein aussagekräftiges, reproduzierbares Endergebnis zu perfektionieren.

## 2.4 Konzentrationsreihe zur Bestimmung des Einflusses der Bornitridkonzentration auf die Wärmeleitfähigkeit

Nach Optimierung der Probenvorbereitung wurden 3 Messserien mit verschiedenem Bornitridgehalt (5 Gew.-%, 10 Gew.-%, 15 Gew.-% und 20 Gew.-%) hergestellt. Pro Konzentration wurden 9 Papiere erzeugt, da für einen Probenkörper 3 Papierlagen verpresst werden müssen, um eine gewisse Dicke für die Messung erreichen zu können. Die Probenvorbereitung erfolgte wie bereits beschrieben.

## 3 Ergebnisse

### 3.1 Vergleich von reinem Glimmerpapier und Glimmerpapier mit 20 Gew.-% modifiziertem BN VSN 1363

In Abbildung 113 ist nochmals das Komposit aus Harz, Glimmer und Bornitrid schematisch dargestellt.

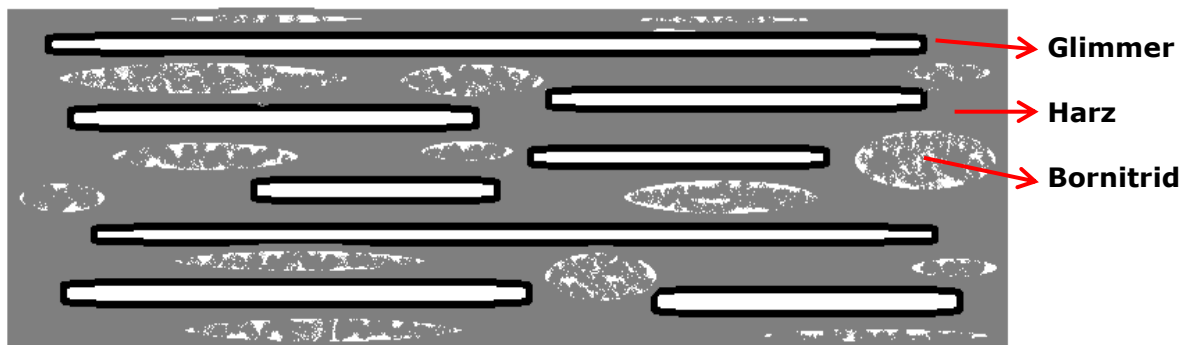


Abbildung 113 Skizze eines Harz/Glimmer/BN-Komposits

In Tabelle 42 und Abbildung 114 ist der erste Versuch einer Wärmeleitfähigkeitsmessung aufgeführt. Als Referenz diente das im Labor hergestellte, reine Glimmerpapier. Die Probe bestand aus Glimmer mit 20 Gew.-% Bornitrid VSN 1363, welches mit 0,5 Gew.-% PVOH modifiziert wurde. Wie aus der Graphik ersichtlich ist, beläuft sich der Referenzwert für die Wärmeleitfähigkeit von reinem



Glimmer in der Temperaturreihe 30 – 60 – 90 – auf 0,17 W/mK bei einem Harzgehalt von 32,4 %. Im Falle des mit Bornitrid versetzten Papiers konnte die Wärmeleitfähigkeit bei einem Harzgehalt von 30,9 % auf einen Wert von 0,30 W/mK – somit auf beinahe das Doppelte – gesteigert werden.

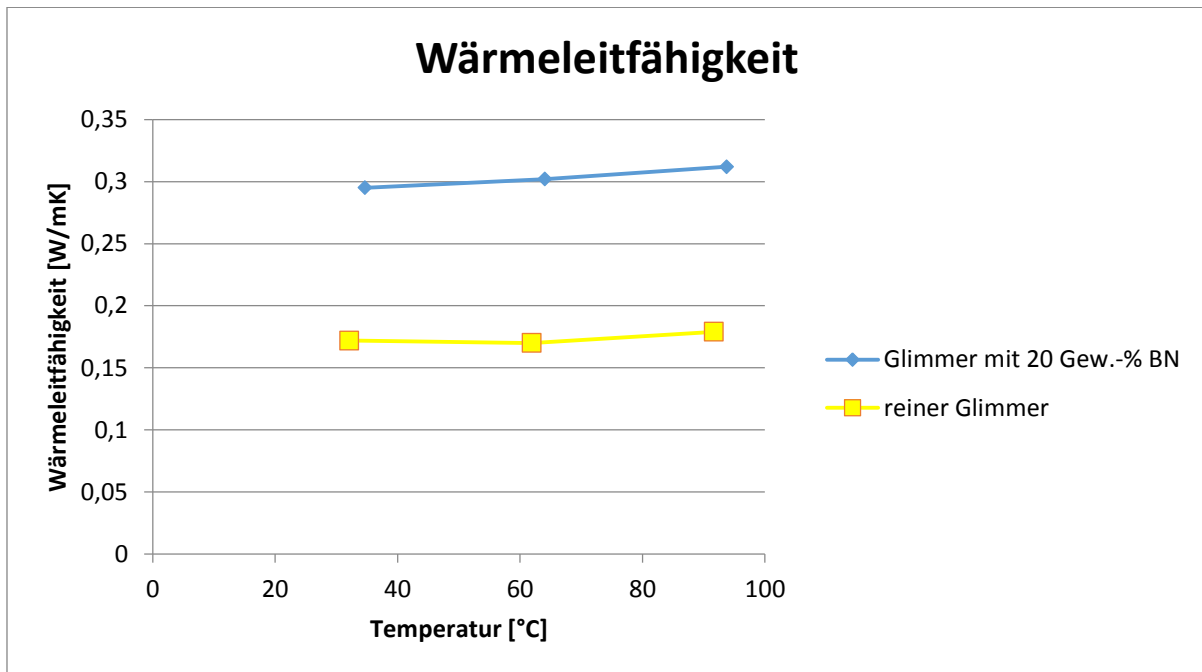


Abbildung 114 Graphische Darstellung der Wärmeleitfähigkeit gegen Temperatur

Tabelle 42 Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten von reinem Glimmer zu Glimmer mit 20 Gew.-% modifiziertem Bornitrid und bestimmter Harzgehalt der Proben

Probenbezeichnung	Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	Harzgehalt [%]
Glimmerreferenz	0,17	32,4
Glimmer mit 20 % BN VSN 1363	0,30	31,9

### 3.2 Einfluss der BN-Partikelgröße auf die Wärmeleitfähigkeit

In diesem Versuch wurden die verschiedenen Bornitridtypen verglichen, wobei diese sich in der Partikelgröße unterscheiden. Wie aus Tabelle 43 als auch aus Abbildung 115 ersichtlich, liegt der Referenzwert des Papiers, dass nur Glimmer enthält, bei 0,17 W/mK. Fügt man 20 Gew.-% von modifiziertem BN 1298 hinzu, steigt die Wärmeleitfähigkeit auf 0,21 W/mK, im Fall von Zugabe von 20 Gew.-% BN 1299 ist die Wärmeleitfähigkeit bei 0,22 W/mK. Baut man den gleichen Anteil an modifiziertem Bornitrid BN VSN 1263 ins Glimmerpapier ein, führt es wieder zu einer beinahe Verdoppelung der Wärmeleitfähigkeit und liefert einen Wert von 0,30 W/mK. Die Harzgehalte der jeweiligen Proben sind ebenfalls in Tabelle 43 aufgelistet.

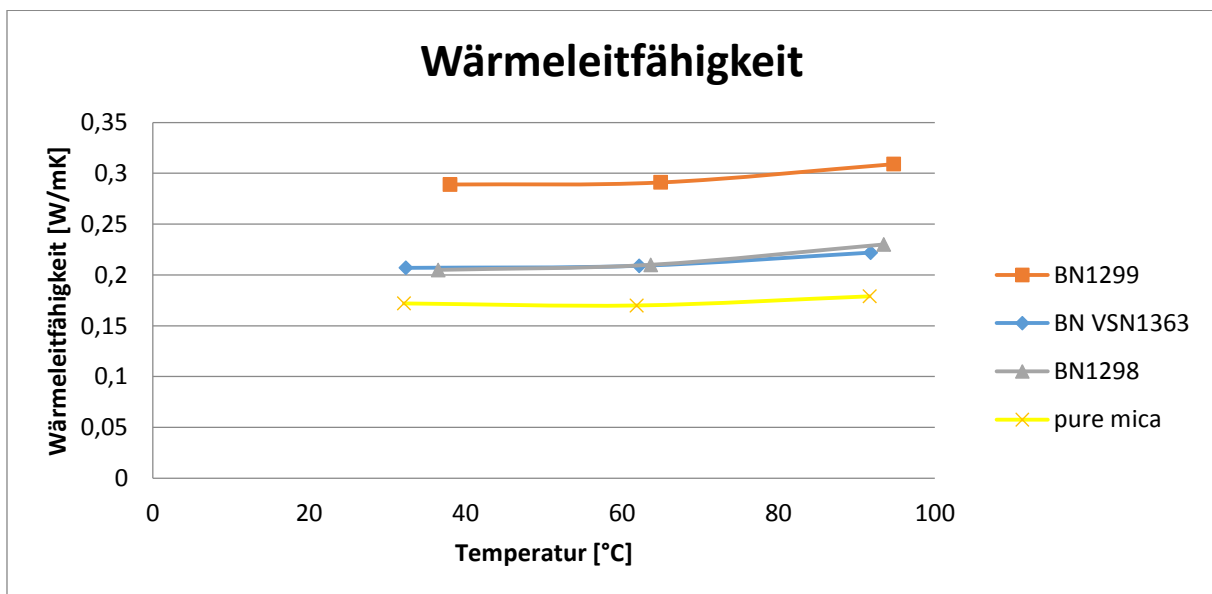


Abbildung 115 Graphische Darstellung der Wärmeleitfähigkeit gegen die Temperatur

Tabelle 43 Tabelle Proben und deren Wärmeleitfähigkeit

Probenbezeichnung	Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	Harzgehalt [%]
Papier aus reinem Glimmer/Referenz	0,17	32,4
Glimmer mit 20 Gew.% Bornitrid BN 1298	0,21	41,31
Glimmer mit 20 Gew.% Bornitrid BN 1299	0,22	31,95
Glimmer mit 20 Gew.% Bornitrid BN VSN 1363	0,30	33,32

### 3.3 Optimierung der Probenvorbereitung

Die Proben, die für die Auswertung nicht verwendet werden konnten, wurden analysiert, um die Einflussfaktoren auf die Wärmeleitfähigkeitsmessung eruieren zu können.

Da sowohl die Probendicke als auch die Oberflächenbeschaffenheit eine Rolle zu spielen schienen, wurden einige Versuche unternommen, um dies beweisen zu können.

Eine Möglichkeit hierfür war es, die Proben durch Schleifen hinsichtlich Dicke und Einkerbungen verbessern zu können. Da es unmöglich war, die Proben händisch zu schleifen, wurde ein „Stempel“ angefertigt, in welchen man die Probenplättchen einspannen konnte (Abbildung 116).



Abbildung 116 Stempel für das Schleifen der Proben

Dieser Stempel ermöglichte es, die Probendick gleichmäßiger zu gestalten. Auch die Oberfläche konnte somit glattgeschliffen und die Einkerbungen konnten egalisiert werden.

Die Proben, die verbessert werden konnten, wurden nach erneuter Bearbeitung nochmals vermessen. Durch erneutes Messen der Wärmeleitfähigkeit der geschliffenen Proben konnte der Wert um 0,02 bis 0,04 W/mK erhöht werden. Dies lässt darauf schließen, dass die Probendicke als auch die Oberflächenbeschaffenheit einen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit haben.

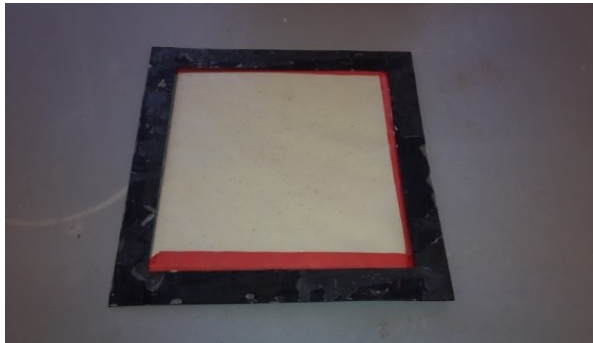
Da es sehr zeitaufwändig und nicht effizient ist, Proben nachzubearbeiten, wurde eine Strategie entwickelt, um die Probenvorbereitung perfektionieren zu können.

Um eventuelle Unregelmäßigkeiten in der Probendicke beziehungsweise einer nicht verwertbaren Probengeometrie entgegenzuwirken, wurden jeweils 3 Lagen des Papiers mit Harz bestrichen und auf die Größe eines 1,5 mm dicken Stahlrahmens zugeschnitten (Abbildung 117 - Abbildung 119).

Durch die genaue Anpassung an den Stahlrahmen konnte somit ein Harzaustritt bzw. eine inhomogene Verteilung des Harzes verhindert werden. Gleichzeitig war es somit möglich, eine exakte Probendicke von 1,5 mm zu gewährleisten. Weiters wurden neue Trennpapiere, Teflonlagen und auch neue Platten verwendet, um eventuelle Oberflächenfehler bzw. -einkerbungen zu verhindern.



*Abbildung 117 Metallrahmen, 1,5 mm*



*Abbildung 118 3-Lagen Papier in Trennfolie; angepasst an Innenrahmen*



*Abbildung 119 verpresste Probe*

Die in diesem Kapitel gezeigten Papiere stammen aus der Veruchsreihe 1, die im nächsten Punkt 3.4 im Detail beschrieben werden.

### 3.4 Bestimmung des Einflusses des Bornitridgehaltes auf die Wärmeleitfähigkeit

Um eine Aussage über die Wärmeleitfähigkeit der im Labor hergestellten Komposite treffen und eine Reproduzierbarkeit der Daten gewährleisten zu können, wurden 3 Versuchsreihen durchgeführt.

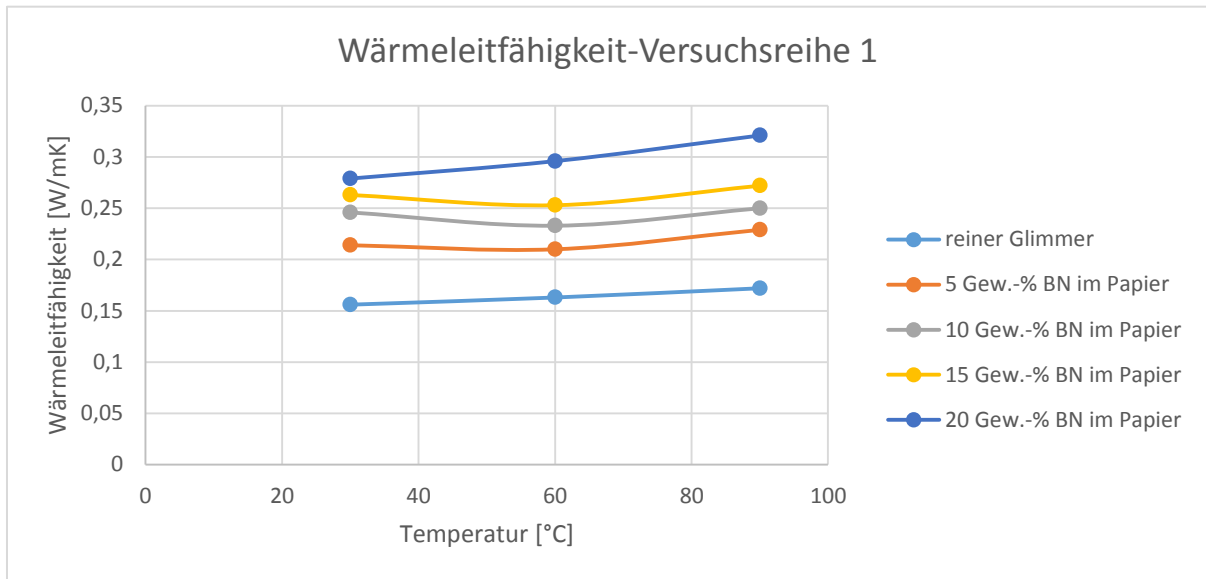


Abbildung 120 graphische Darstellung der Wärmeleitfähigkeitswerte aus Versuchsreihe 1

Tabelle 44 Wärmeleitfähigkeitswerte und Harzgehalte der Proben aus Versuchsreihe 1

Probe	Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	Harzgehalt [%]
Glimmerreferenz	0,15	30,3
5 Gew.-% BN im Papier	0,22	33,7
10 Gew.-% BN im Papier	0,24	29,6
15 Gew.-% BN im Papier	0,26	28,7
20 Gew.-% BN im Papier	0,30	33,6

Wie aus Abbildung 120 und Tabelle 44 ersichtlich, liegt die Glimmerreferenz bei einem Wärmeleitfähigkeitswert von ca. 0,15 W/mK. Fügt man dem Papier 5 Gew.-% modifizierter Bornitridpartikel hinzu, steigt der Wert bereits auf 0,22 W/mK an. Bei einem BN-Gehalt von 10 Gew.-% im Papier wurde eine Wärmeleitfähigkeit von 0,24 W/mK gemessen, bei 15 Gew.-% 0,26 W/mK und schließlich konnte eine Verdoppelung der Wärmeleitfähigkeit bei einem Einsatz von 20 Gew.-% Bornitrid im Papier erreicht werden. Dieser Wert wurde mit 0,30 W/mK bestimmt. Die Harzgehalte sind ebenfalls in Tabelle 44 aufgelistet.

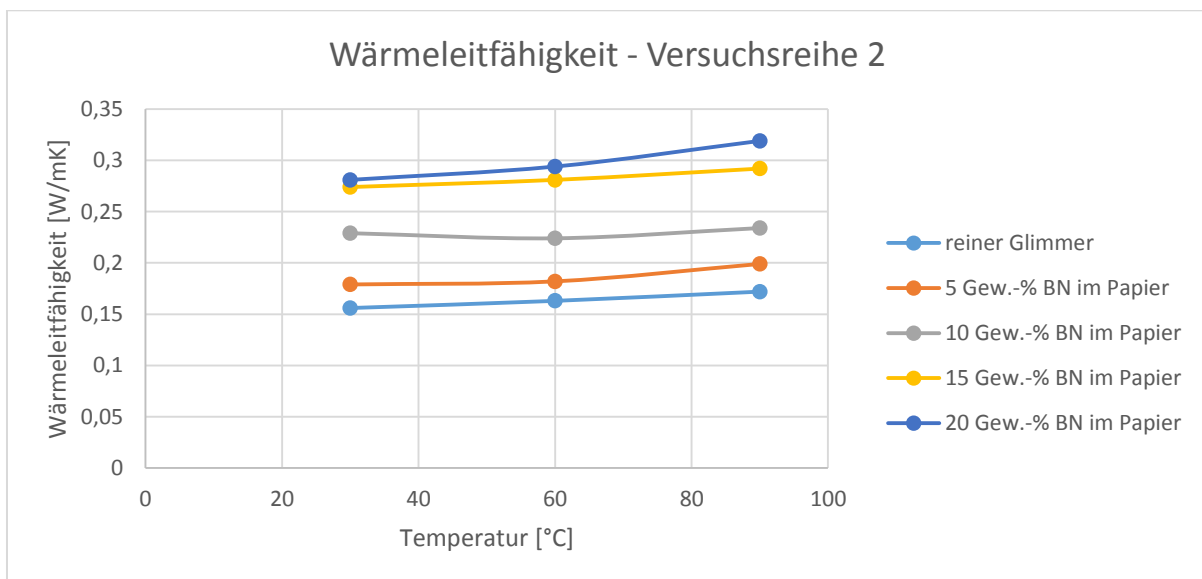


Abbildung 121 graphische Darstellung der Wärmeleitfähigkeitswerte aus Versuchsreihe 2

Tabelle 45 Wärmeleitfähigkeitswerte und Harzgehalte der Proben aus Versuchsreihe 2

<b>Probe</b>	<b>Wärmeleitfähigkeit [W/mK]</b>	<b>Harzgehalt [%]</b>
Glimmerreferenz	0,14	30,4
5 Gew.-% BN im Papier	0,19	30,5
10 Gew.-% BN im Papier	0,23	28,3
15 Gew.-% BN im Papier	0,28	30,5
20 Gew.-% BN im Papier	0,30	32,3

Wie aus Abbildung 121 und Tabelle 45 ersichtlich, liegt die reine Glimmerreferenz bei einem Wärmeleitfähigkeitswert von 0,14 W/mK. Fügt man dem Papier 5 Gew.-% modifizierter Bornitridpartikel hinzu, steigt der Wert bereits auf 0,19 W/mK an. Bei einem BN-Gehalt von 10 Gew.-% im Papier wurde eine Wärmeleitfähigkeit von 0,23 W/mK gemessen, bei 15 Gew.-% 0,26 W/mK und schließlich konnte eine Verdoppelung der Wärmeleitfähigkeit bei einem Einsatz von 20 Gew.-% Bornitrid im Papier erreicht werden. Dieser Wert wurde mit 0,30 W/mK bestimmt. Die Harzgehalte sind ebenfalls in Tabelle 45 aufgeführt.

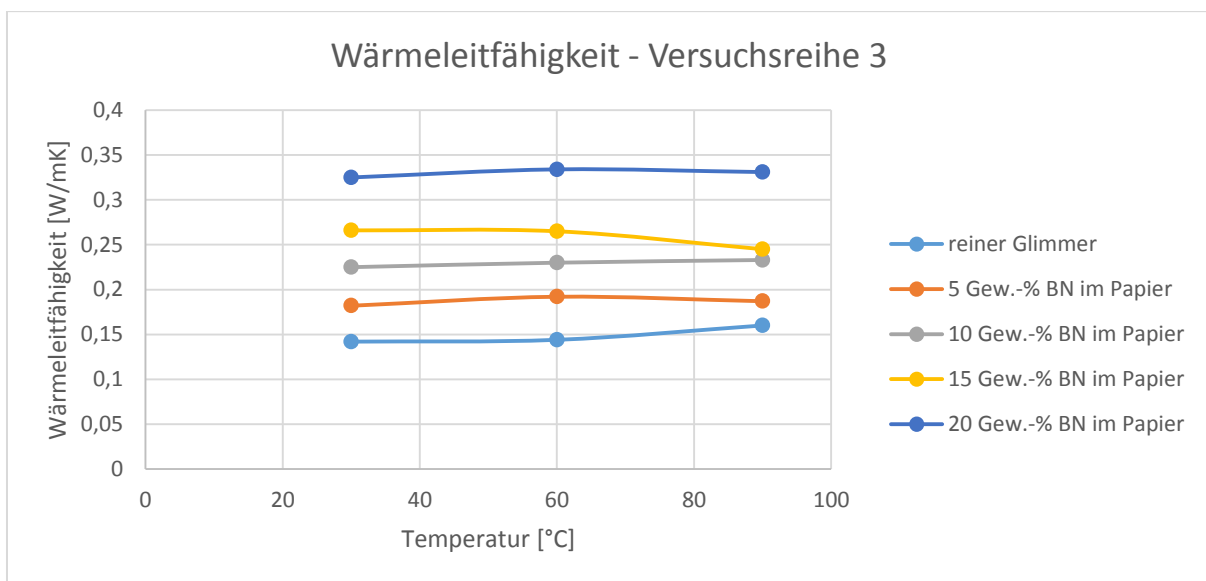


Abbildung 122 graphische Darstellung der Wärmeleitfähigkeitswerte aus Versuchsreihe 3

Tabelle 46 Wärmeleitfähigkeitswerte und Harzgehalte der Proben aus Versuchsreihe 3

Probe	Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	Harzgehalt [%]
Glimmerreferenz	0,15	28,1
5 Gew.-% BN im Papier	0,19	27,3
10 Gew.-% BN im Papier	0,23	27,5
15 Gew.-% BN im Papier	0,26	46,3
20 Gew.-% BN im Papier	0,33	30,3



Wie aus Abbildung 122 und Tabelle 46 ersichtlich, liegt die reine Glimmerreferenz bei einem Wärmeleitfähigkeitswert von 0,15 W/mK. Fügt man dem Papier 5 Gew.-% modifizierter Bornitridpartikel hinzu, steigt der Wert bereits auf 0,19 W/mK an. Bei einem BN-Gehalt von 10 Gew.-% im Papier wurde eine Wärmeleitfähigkeit von 0,23 W/mK gemessen, bei 15 Gew.-% 0,26 W/mK und schließlich konnte eine Verdoppelung der Wärmeleitfähigkeit bei einem Einsatz von 20 Gew.-% Bornitrid im Papier erreicht werden. Dieser Wert wurde mit 0,33 W/mK bestimmt. Die Harzgehalte sind ebenfalls in Tabelle 46 aufgelistet.

## 4 Zusammenfassung

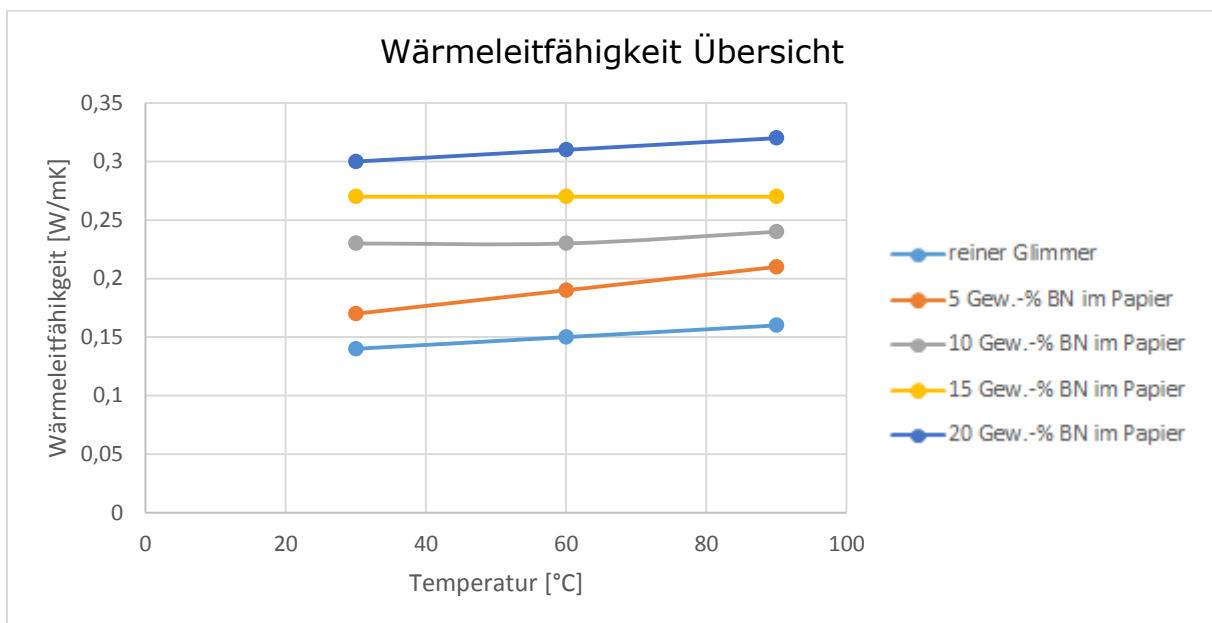


Abbildung 123 Übersicht: graphische Darstellung der Mittelwerte der gemessenen Wärmeleitfähigkeit aus den 3 Versuchsreihen

Tabelle 47 Mittelwerte der Wärmeleitfähigkeit und des Harzgehaltes

<b>Probe</b>	<b>Mittelwert WLF [W/mK]</b>	<b>Mittelwert Harzgehalt [%]</b>
Glimmerreferenz	0,15	30,3
5 Gew.-% BN im Papier	0,20	33,5
10 Gew.-% BN im Papier	0,23	28,5
15 Gew.-% BN im Papier	0,27	28,9
20 Gew.-% BN im Papier	0,31	31,3

Abbildung 123 und zeigt eine graphische Darstellung der Mittelwerte der Versuchsreihen 1- 3. Tabelle 47 zeigt die durchschnittlichen Wärmeleitfähigkeitswerte als auch den durchschnittlichen Harzgehalt aus den 3 Versuchsreihen. Hier kann zusammenfassend nochmals gezeigt werden, dass die Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Bornitridmenge im Papier ansteigt. Bei Zugabe einer Bornitridkonzentration von 20 Gew.-% im Papier kann eine Verdopplung der Wärmeleitfähigkeit erreicht werden. Auch der Harzgehalt beläuft sich bei allen Proben in einem ähnlichen Größenordnungsbereich und ist reproduzierbar.

## 5 Modellierung der Wärmeleitfähigkeit nach dem Maxwell Modell

Wie unter Kapitel II (Theorie) erwähnt, sind mehrere Modelle zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit bekannt. Exemplarisch wurden die in Kapitel X (Wärmeleitfähigkeit) gemessenen Wärmeleitfähigkeitswerte in das Maxwell-Modell eingesetzt:

Maxwell's Gleichung hierfür lautet wie folgt:

$$\frac{k_{eff}}{k_m} = 1 + \frac{3\phi}{\left(\frac{k_1+2k_m}{k_1-k_m}\right) - \phi}$$

*Gleichung 33*

wobei gilt:

$k_1$  ist die Wärmeleitfähigkeit von sphärischen Partikeln die in einer Matrix mit der Wärmeleitfähigkeit  $k_m$  eingebettet sind.  $\phi$  stellt den Volumensanteil des Füllers dar, der schließlich in die Matrix eingearbeitet wird.

Hier werden thermische Interaktionen zwischen Füllpartikel außer Acht gelassen [159].

Nachdem das hier zu berechnende Komposit aus 3 Komponenten besteht, wird in der folgenden Berechnung der reine Glimmer, eingebettet in das Harz, als Matrix definiert.

Die Berechnungen basieren auf der Annahme, dass 30 % Harz im Verbund sind und 70 % der Glimmer sind. Über die Dichte (Harz: 1,21 g/cm<sup>3</sup> und Glimmer 2,75 g/cm<sup>3</sup>) wird der Volumensanteil berechnet, wobei hier der Bornitridgehalt miteingerechnet wird.

Unter der Annahme, dass  $k_m$  den gemessenen Wert der Glimmer-Referenz definiert, wird dieser mit 0,15 W/mK in die Gleichung eingesetzt. Für die Wärmeleitfähigkeit von Bornitrid wurde der Wert 60 W/mK, basierend auf den Angaben von 3M – dem Hersteller der BN-Partikel – angenommen [245].

Nach dem Maxwell-Modell ergeben sich folgende Wärmeleitfähigkeiten:

Tabelle 48 Wärmeleitfähigkeitswerte berechnet nach dem Maxwell-Modell und die durchschnittlich, gemessenen Wärmeleitfähigkeiten

Probenbezeichnung	errechnete WLF [W/mK]	gemessene WLF [W/mK]
Glimmerreferenz	0,15	0,15
5 Gew.-% modifiziertes BN im Papier	0,20	0,20
10 Gew.-% modifiziertes BN im Papier	0,26	0,23
15 Gew.-% modifiziertes BN im Papier	0,33	0,27
20 Gew.-% modifiziertes BN im Papier	0,40	0,31

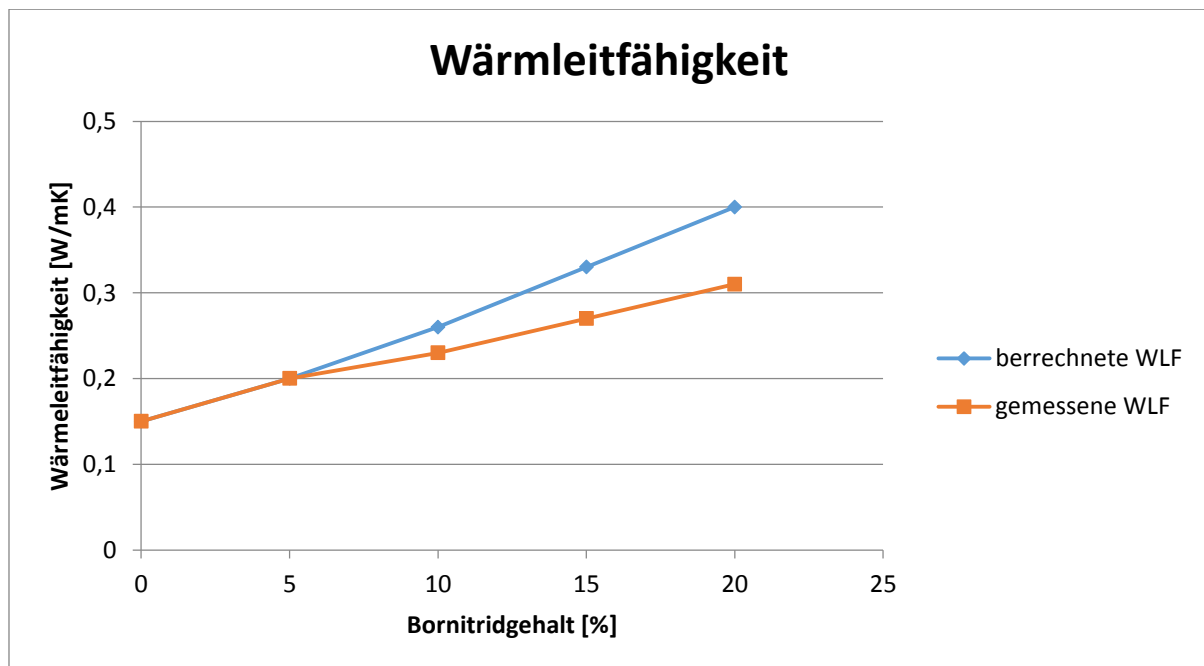


Abbildung 124 Graphische Darstellung der gemessenen und der errechneten Werte für die Wärmeleitfähigkeit

Maxwells Modell gilt, wie bereits erwähnt, nur für Füllstoff-Volumensanteile unter 25 %. Für die beiden geringsten Konzentrationen stimmen die errechneten mit den gemessenen Werten absolut überein. Steigt die Konzentration an Füllstoffen im Verbund, sind die errechneten Werte etwas höher. Berücksichtigt man jedoch gewisse Messchwankungen, und auch die Verteilung der Partikel in der Matrix sowie die Schichtdicke des Probenkörpers, kann eine relativ gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentell gemessenen Werten für die Wärmeleitfähigkeit der Harz/Glimmer/Bornitrid-Komposite festgestellt werden (Tabelle 48 und Abbildung 124).

# **XI. Industrielle Papierherstellung**

## **1 Einleitung**

Auf den Labordaten bzw. Vorversuchen basierend sollte schließlich ein Papier an der industriellen Versuchsanlage hergestellt werden.

In den bisherigen Laborversuchen wurden die Glimmer-Bornitrid-Harz-Komposite mit dem Resin Rich Harz (N 409, 79 % MEK), wie unter Kapitel „Papierherstellung“ beschrieben, hergestellt. In weiterer Folge soll jedoch das im Großversuch hergestellte Papier zu einem Band verarbeitet werden, welches für die Wicklung der Stäbe der Hauptisolation verwendet werden sollte.

Hierfür galt es noch zu eruieren, ob das im Realbetrieb eingesetzte Harzsystem für eine Tränkung der Papiere geeignet war.

## **2 Prozessdaten für den industriellen Versuch**

Auf den Labordaten bzw. Vorversuchen basierend sollte schließlich ein Papier an der Versuchsanlage unter Produktionsbedingungen hergestellt werden. Das Versuchskonzept wurden, wie in Tabelle 49 ersichtlich, erstellt.

Tabelle 49 Versuchskonzept für den industriellen Papierherstellungsversuch

<b>Flächengewicht/Grammatur</b>	<b>160 g/m<sup>2</sup></b>
<b>Bornitridgehalt</b>	<b>10 Gew.-%</b>
<b>Glimmerpulpe (Standard)</b>	
<b>Glimmer</b>	<b>1,1 %</b>
<b>Wasser</b>	<b>98,9 %</b>
<b>PVOH/BN-Dispersion</b>	
<b>Bornitrid</b>	<b>2,0 %</b>
<b>PVOH</b>	<b>0,5 %</b>
<b>Wasser</b>	<b>97,5 %</b>

Die Produktionsparameter unterliegen der Geheimhaltung. Die Daten aus Tabelle 50 sind basierend auf den folgenden Vorgaben kalkuliert:

- Produktionsgeschwindigkeit: 10m/min
- Feuchtigkeitsgehalt: 40%

Tabelle 50 Produktionsparameter für den industriellen Papierherstellungsversuch

			pulp_5	pulp_10	pulp_15	pulp_20
<b>mica pulp</b>			ratio (parts)			
mica	[%]	1,1	1	1	1	1
water	[%]	98,9				
<b>Boron Nitride Dispersion</b>			ratio (parts)			
PVA	[%]	0,5	0,03	0,06	0,10	0,14
Boron Nitride	[%]	2,0				
water	[%]	97,5				
<b>pulp configuration 100g paper</b>						
mica	[g]		95	90	85	80
PVA	[g]		1,25	2,50	3,75	5,00
Boron Nitride	[g]		5	10	15	20
water	[g]		8.785	8.579	8.374	8.168
total quantity	[g]		8.886	8.682	8.477	8.273
organic part	[g]		8.786	8.582	8.377	8.173
inorganic part	[g]		100	100	100	100
<b>pulp configuration m<sup>2</sup> / MKB160</b>						
mica	[g]		152	144	136	128
PVA	[g]		2,00	4,00	6,00	8,00
Boron Nitride	[g]		8	16	24	32
water	[g]		14.056	13.727	13.398	13.068
total quantity	[g]		14.218	13.891	13.564	13.236
<b>pulp configuration 1,2m<sup>2</sup>-running m / MKB160</b>						
mica	[g]		182	173	163	154
PVA	[g]		2,40	4,80	7,20	9,60
Boron Nitride	[g]		10	19	29	38
water	[g]		16.867	16.472	16.077	15.682
total quantity	[g]		17.062	16.669	16.276	15.884
<b>process data</b>						
remaining PVA/m <sup>2</sup> in MKB160	[g/m <sup>2</sup> ]		0,02	0,03	0,05	0,07
PVA in wastewater	[g/h]		1.440	2.880	4.320	5.760
PVA in wastewater	[g/L]		0,1	0,3	0,4	0,6
PVA demand	[kg/h]		1,44	2,88	4,32	5,76
Boron Nitride demand	[kg/h]		4,8	9,6	14,4	19,2



### 3 Industrielle Papierherstellung

Zum Prozess selbst kann keine detaillierte Ausführung geschildert werden, da dies von Maschinenbeauftragten durchgeführt wurde und dem Firmengeheimnis unterliegt.

Prinzipiell folgt die Maschine jedoch dem gleichen Prinzip einer herkömmlichen Papierherstellungsmaschine.

Für die Papierherstellung wurde der Glimmer eingewogen und 10 Gew.-% Bornitrid zudosiert. Um die Bornitridmenge möglichst gleichmäßig ins Papier bringen zu können, wurde pro Meter eine Unterteilung gemacht. Für jeden Meter Glimmer wurden entsprechend 10 Gew.-% Bornitrid eingewogen und zugegeben, wie in Abbildung 125 und Abbildung 126 gezeigt wird.



*Abbildung 125 Einwaage Glimmer und Zugabe von 10 Gew.-% an modifiziertem Bornitrid*



*Abbildung 126 Einwaage Glimmer und Zugabe von 10 Gew.-% an modifizierten Bornitrid*

Wie aus der Abbildung 128 und Abbildung 129 ersichtlich, verlief die Papierherstellung absolut erfolgreich. Es konnte nicht nur ein Papier mit homogener Verteilung von Bornitrid zwischen Glimmerschuppen erzielt werden, sondern das Papier konnte weiters auch aufgerollt werden, ohne zu zereissen.

Da es aufgrund der Länge des Herstellungsprozesses durchaus vorkommen kann, dass sich am Beginn der Papierproduktion noch nicht das gewünschte Prozessgleichgewicht einstellen konnte und daher das gewünschte Verhältnis beider Komponenten noch nicht im Sollbereich liegt, wurden für weitere Analysen aus der Mitte als auch vom Ende der Papierrolle Proben entnommen. Der Rest des produzierten Papiers sollte für eine Bandproduktion im Realbetrieb verwendet werden.

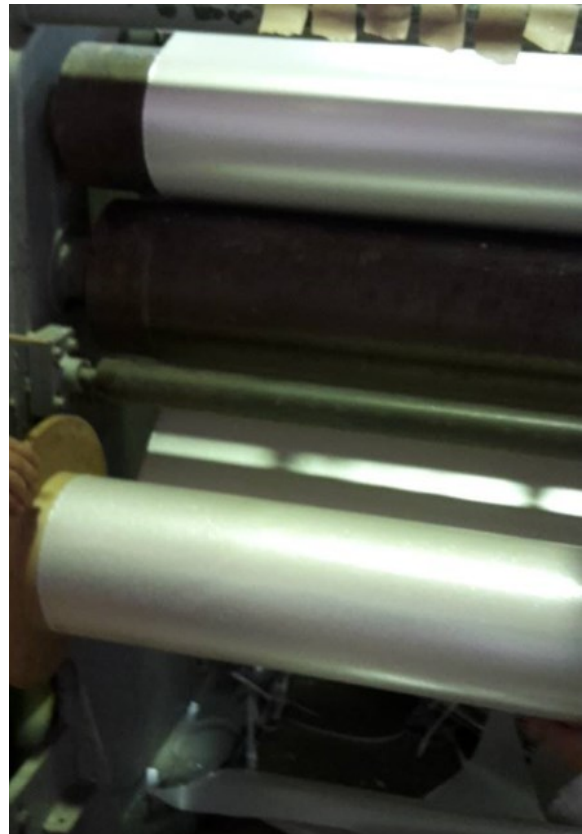




*Abbildung 127 industrielle Papierherstellungsanlage*



*Abbildung 128 Endprodukt Glimmerpapier*



*Abbildung 129 Endprodukt Glimmerpapier*

### 3.1 Tatsächlicher Bornitridgehalt der Papiere

Wie bereits beschrieben, wurden an der Großanlage 10 Gew.-% Bornitrid ins Papier eingemischt. Da es eine Produktion im Großmaßstab durch die Größe der Anlage als auch die Dauer des gesamten Prozesses schwieriger macht, den tatsächlichen Bornitridgehalt von den eingewogenen 10 Gew.-% garantieren zu können, sollte der tatsächliche Gehalt der BN-Partikel der Endprodukte aus dem Labor mit den Endprodukten der Großanlage ermittelt und verglichen werden.

Hierfür wurden die Proben an die Firma Bioenergy2020 übermittelt, die den Bornitridgehalt über optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICPOES) bestimmten.

Der Stickstoffgehalt wurde nach EN 15104 mittels Elementaranalysator ermittelt. Die Elemente wurde nach Säureaufschluss mittels ICPOES nach EN 15290 bzw. 15297 bestimmt (Methodenbeschreibung unter Kapitel III Material und Methoden)

EN 15104 bezeichnet ein instrumentelles Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Für die Stickstoffbestimmung wird die Kjeldahl-Methode verwendet, wobei die Probe zuerst mit einem Überschuss an Schwefelsäure aufgeschlossen und somit der Kohlenstoff zu  $\text{CO}_2$  oxidiert und die Schwefelsäure zu Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) reduziert wird. Für einen vollständigen Umsatz werden meist noch Hg-, Se-, Cu- oder Ti-Verbindungen als Katalysatoren zugesetzt. Nach Aufschluss liegt der Stickstoff als Ammoniumsulfat  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in Schwefelsäure gelöst vor. Durch Zugabe einer starken Base (meist NaOH) wird aus der Aufschlusslösung die Schwefelsäure neutralisiert und Ammoniak freigesetzt. Dieser wird in Säure aufgefangen (prinzipiell jede beliebige Säure einsetzbar) und durch Titration bestimmt. Die Angabe erfolgt schließlich als „Total Kjeldahl Nitrogen“ (TNK) [246][247][248].

Bei der Elementbestimmung nach Säureaufschluss mittels ICOES nach EN 15290 bzw. 15297 wird die Probe durch Reagenzien bei erhöhter Temperatur und Druck aufgeschlossen. Der Aufschluss kann direkt mit der Probe erfolgen, wobei pro 500 mg Probe, 3 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%ig), 8 ml  $\text{HNO}_3$  (65%ig) und 1 ml HF (40%ig) zugegeben und das Gemisch erhitzt wird (Erhitzen in Norm beschrieben). Nach Ab-

kühlung wird die Flusssäure mit Borsäure ( $H_3BO_3$ , 4%ig) neutralisiert und die Lösung nochmals erhitzt [249].

Nach Abkühlung erfolgt die Elementanalyse durch Atomemissionsspektrometrie, auch bezeichnet als optische Emissionsspektrometrie (OES). Diese Methode basiert auf der Anregung von Atomen, welche für das jeweilige chemische Element charakteristische Strahlung aussenden und dadurch Informationen über die Zusammensetzung der vorliegenden Probe liefern. Die Anregung der Atome erfolgt über externe Energiezufuhr wie z.B. durch eine Flamme, einen Lichtbogen oder Funken. Eine weitere Möglichkeit bietet induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) und die Überführung in den Plasmazustand. (Nachweisgrenze: 0.001 -0.1 mg/L Präzision: 1-2% ; Details zu ICPOS: [250][251][252]).

### **Folgende Proben wurden gemessen:**

Als Referenz wurde ein Papier vermessen, welches im Labor unter den bekannten Bedingungen hergestellt wurde. Auch hier wurden 10 Gew.-% der von der Firma 3 M modifizierten Partikel eingesetzt (Glimmerprobe A).

Weiters wurden die Proben, die industriell hergestellt wurden, vermessen. Da nicht genau garantiert werden konnte, ab wann der Prozess stabil gelaufen ist und ob auch tatsächlich die 10 Gew.-% eingearbeitet wurden, wurden Proben von der Mitte der Papierrolle (Glimmerprobe B) und auch vom Ende der Rolle (Glimmerprobe C) vermessen. Als Blindprobe diente Glimmerpapier ohne Partikel. (Glimmerprobe D).

*Tabelle 51 Ergebnisse der Bestimmung des tatsächlichen Bornitridgehaltes*

<b>Probenbezeichnung</b>	<b>BN -Gehalt [Atom-%]</b>
<b>Glimmerprobe A (Laborpapier)</b>	<b>8,6</b>
<b>Glimmerprobe B (Mitte der Rolle)</b>	<b>8,2</b>
<b>Glimmerprobe C (Ende der Rolle)</b>	<b>8,6</b>
<b>Glimmerprobe D (Reinglimmer)</b>	<b>0,1</b>

Wie aus der Tabelle 51 ersichtlich, wurden in der Laborprobe 8,6 Gew.-% an BN nachgewiesen. Die Mitte der Rolle weist, wie erwartet, einen geringeren Anteil auf, da der Prozess eine Weile braucht, bis er stabil ist. Da sich der Werte jedoch auf 8,2 % beläuft und somit nur eine Differenz von 0,4 % darstellt, ist dies nicht signifikant und somit vernachlässigbar. Am Ende der Rolle wurde exakt der gleiche Bornitridgehalt wie bei der Laborprobe bestimmt, 8,6 %. In der Blindprobe (Reinglimmer) wurden 0,1 % Bor gefunden. Stickstoff lag unter der Nachweisgrenze.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass nicht ganz die eingesetzte Menge an Partikel im Papier gefunden wurde, jedoch der Gehalt an Partikel im Großmaßstab hergestellten Papier exakt der gleiche ist wie bei den Laborproben.

### 3.2 Reisskraft

Für eine Weiterverarbeitung des Papieres spielt die mechanische Stabilität eine erhebliche Rolle. Hierfür wurde die Reisskraft bestimmt.

*Tabelle 52 Reisskraft der industriell hergestellten Papiere*

<b>Reisskraft der Papiere aus dem industriellen Versuch</b>						
<b>Probenbezeichnung</b>	<b>Kraftmaximum [N]</b>				<b>MW</b>	<b>STABW</b>
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4		
Glimmerreferenz 1	44,9	35,39	41	37,05	<b>39,59</b>	3,68
Glimmerreferenz 2	38,17	41,81	41,85	39,58	<b>40,35</b>	1,56
Papier Rolle Mitte 1	9,14	5,56	8,52	8,63	<b>7,96</b>	1,41
Papier Rolle Mitte 2	8,65	8,92	8,67	8,39	<b>8,66</b>	0,19
Papier Rolle Ende 1	6,32	9,18	4,81	6,63	<b>6,74</b>	1,57
Papier Rolle Ende 2	6,95	6,21	7,03	5,55	<b>6,44</b>	0,60

Wie aus Tabelle 52 ersichtlich, liegt die industriell hergestellte, reine Glimmerreferenz bei durchschnittlich ca. 40 N und stellt einen sehr hohen Wert dar. Die Reisskraft in der Mitte der Rolle liegt bei durchschnittlich 8 N, die am Ende der Rolle bei durchschnittlich 6,5 N. Für eine weitere Verarbeitung ist je nach einge-

setzter Harzmenge (vor allem Flüssigharzauftrag) und Art des Lösemittels, sowie der Aufmachung (frei von Risse oder Falten) eine Reisskraft von 6-7 N/cm notwendig. Die mechanische Stabilität müsste in einem weiteren Versuch optimiert werden.

### 3.3 Wärmeleitfähigkeit der industriell gefertigten Papiere

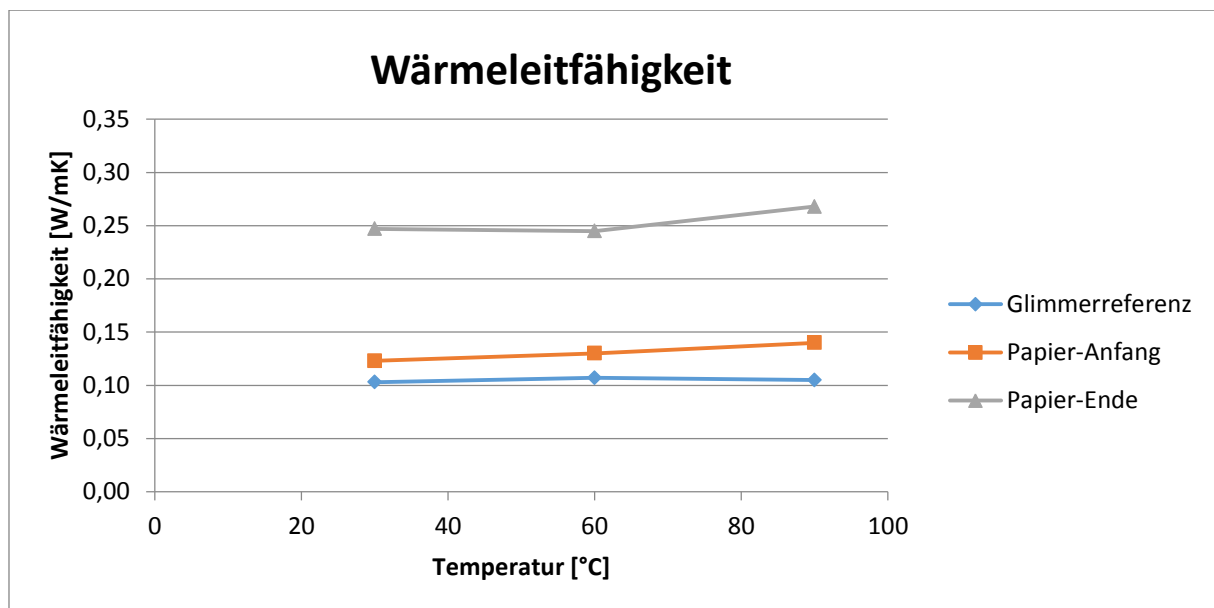


Abbildung 130 Wärmeleitfähigkeitswerte der industriell gefertigten Papiere

Tabelle 53 Wärmeleitfähigkeitswerte und Harzgehalte der Proben des industriell gefertigten Papiers

Probe	Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	Harzgehalt [%]
Glimmerreferenz	0,11	30,8
Papier - Anfang	0,13	32,6
Papier - Ende	0,26	30,9

Wie Abbildung 130 und Tabelle 53 zeigen, liegt die Wärmeleitfähigkeit der Glimmerreferenz, die an der industriellen Anlage produziert wurde, bei einem 0,11 W/mK. Da der Prozess wie erwähnt einige Weile braucht, bis sich das gewünschte Gleichgewicht zwischen Glimmer und Bornitrid eingestellt hat, wurden Proben sowohl vom Anfang als auch am Ende des Prozesses vermessen. Wie das Ergebnis deutlich zeigt, liegt der Wert am Anfang der Rolle bei 0,13 W/mK, was wie erwartet darauf hinweist, dass zu Beginn der Papierproduktion noch nicht die gewünschte Menge an Bornitrid im Papier vorhanden ist und der Wert sich nicht wesentlich von der Referenz unterscheidet. Am Ende des Prozesses, in dem, wie unter Punkt 4.3 beschrieben, der Bornitridgehalt im Papier mit 8,6 Gew.-% gemessen wurde, konnte die Wärmeleitfähigkeit mit einem Wert von 0,26 signifikant erhöht werden.

Zusammenfassend wurde festgestellt, dass im industriellen Herstellungsprozess ein Produkt erzeugt werden konnte, dass mit den Laborversuchen vergleichbar ist. Eine Menge von 10 Gew.-% an modifizierten Bornitridpartikeln führt schließlich zu einer Verdoppelung der Wärmeleitfähigkeit

## **4 Bandproduktionsversuch**

Das gewünschte, für industrielle Zwecke einsetzbare Glimmerband konnte nicht hergestellt werden, da das Papier zu spröde schien und während des Prozesses gerissen ist.

## **5 Zusammenfassung**

Nachdem das Problem der Bornitridmodifizierung im Großmaßstab erfolgreich gelöst werden konnte, wurde schließlich ein Versuch an der Papierherstellungsanlage gestartet. Ein Glimmerpapier mit 10 Gew.-% konnte erfolgreich produziert werden. Die Analyse der mechanischen Stabilität der Papiere ergab, dass die Reisskraft bei zwischen 6-7 N entsprechend 1,5-1,8 N/cm liegt. Die mechanische Stabilität der Papier bietet noch Optimierungsbedarf.



Der tatsächliche Bornitridgehalt des Papiers aus der Großanlage lieferte exakt den gleichen Wert wie jene aus den Laborversuchen. Nach Optimierung der Probenvorbereitung und einer wiederholten Messserie konnte schließlich eine Verdoppelung der Wärmeleitfähigkeit gegenüber der Referenz (nur mit Glimmer) gezeigt werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Papierherstellung im Großmaßstab sehr erfolgreich verlaufen ist und die Erwartungen eines ersten Versuches bei weitem übertraf.

Eine Produktion Bandes konnte zwar noch nicht erlangt werden, lässt jedoch nach Optimierung der Prozessparameter als auch des Prozessverlaufs auf ein zukünftig industriell einsetzbares Produkt hoffen.

# **XII.Imprägnierung der Papiere mit dem DGEBA/MHHPA-Harzsystem**

## **1 Einleitung**

In einem abschließenden, zusätzlichen Versuch sollten die Proben mit dem DGEBA/MHHPA-Harzsystem getränkt werden. Hierzu wurde der sogenannte VPI-Prozess im Labor nachgestellt.

## **2 Durchführung**

Für die Herstellung einer Isolationsverbundplatte (Abbildung 131) mussten 6 Lagen des zu tränkenden Papiers hergestellt und schließlich in der Tränkvorrichtung gestapelt werden.

Diese Vorrichtung wurde in einem Glasbehälter mit dem Harz geflutet (Abbildung 132) und bei 60 °C über 1 Stunde in den Vakuumtrockenschrank gegeben. Anschließend wurde das Vakuum alle 2 min (100 mbar) gebrochen. Die Vorrichtung wurde unter Normaldruck noch weitere 3 h bei 60 °C im Trockenschrank gelagert und schließlich über Nacht bei 160 °C ausgehärtet (Abbildung 133).



*Abbildung 131 Isolationsverbundplatte mit 6 Lagen getränktem Papier*



*Abbildung 132 Vorrichtung für Tränkung im Vakuumtrockenschrank*



*Abbildung 133 Vakuumtrockenschrank für Tränkung*

Nach der Härtung wurde die Tränkvorrichtung zerlegt und schließlich das gewünschte Glimmer-Bornitrid-Harz-Komposit entnommen (Abbildung 134).



*Abbildung 134 Fertiges Komposit (Glimmerlagen) nach Tränkung*

Um den Erfolg bzw. die Qualität der Tränkung beurteilen zu können, musste sichergestellt werden, dass sich keine Lufteinschlüsse im Komposit befinden bzw. eine homogene Verteilung von Harz, Glimmer und Bornitrid gewährleistet werden kann. Hierfür wurden REM-EDX Analysen durchgeführt.

Schließlich die Wärmeleitfähigkeit und der Harzgehalt der getränkten Proben bestimmt.

### 3 Ergebnisse

Eine genaue Aussage über die Verteilung von Harz, Glimmer und Bornitrid liefern die folgenden REM-Aufnahmen. Weiters wurden zur Identifizierung der Komponenten bzw. der Elemente im Komposit an verschiedenen Spots ein EDX-Scan durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen Abbildung 135 bis .

#### 3.1 Reiner Glimmer ohne Bornitrid

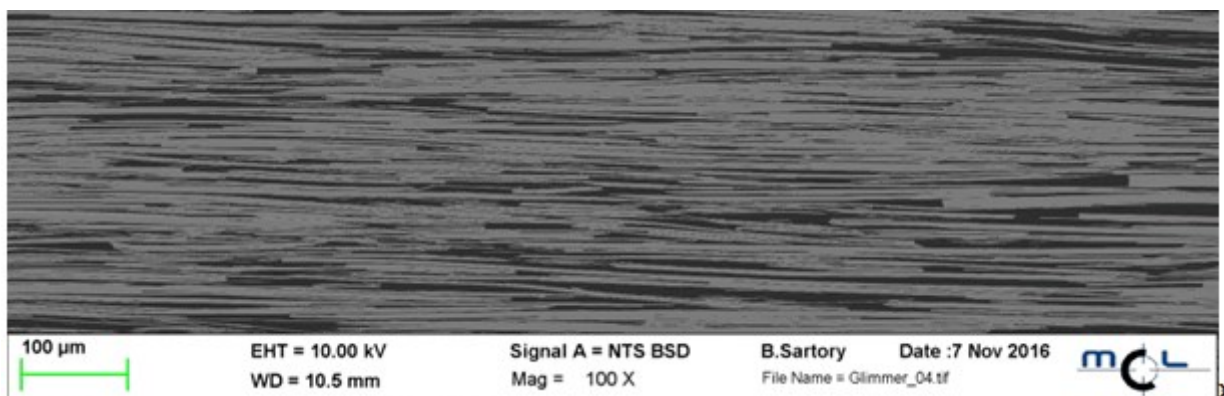


Abbildung 135 reiner Glimmer im Harz, 100-fache Vergrößerung

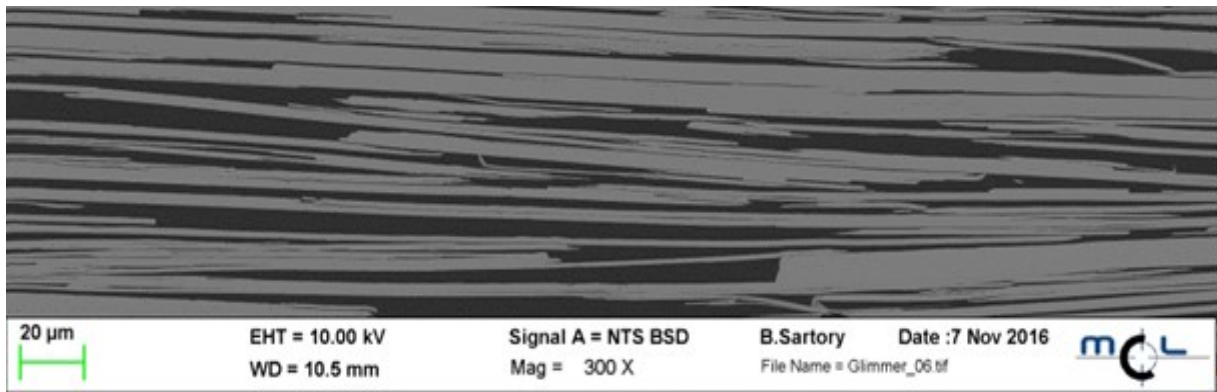


Abbildung 136 reiner Glimmer im Harz, 300-fache Vergrößerung

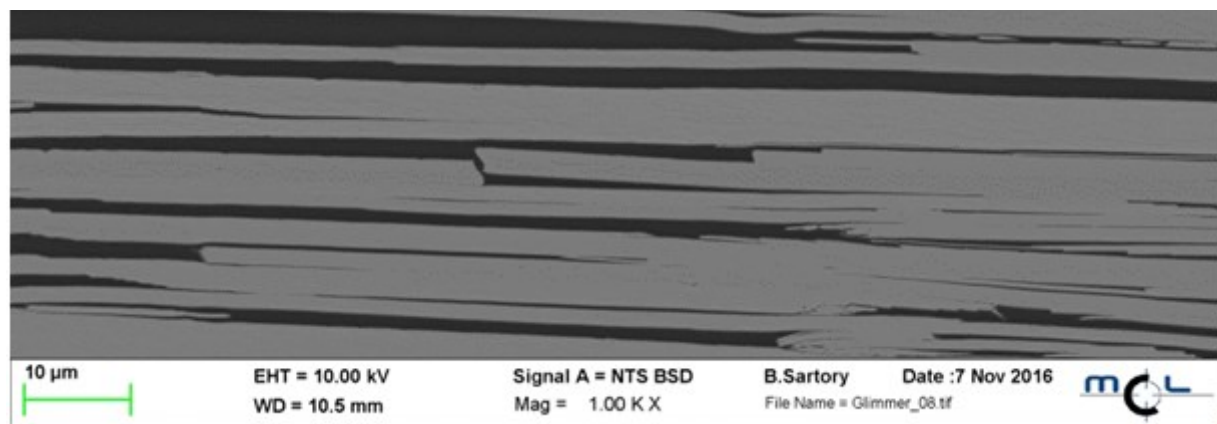


Abbildung 137 reiner Glimmer im Harz, 1.00 K-fache Vergrößerung

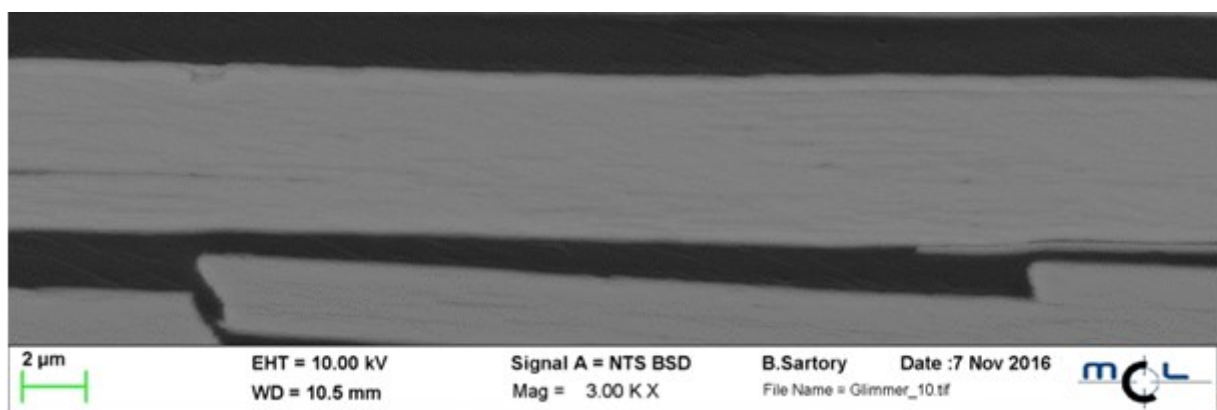


Abbildung 138 reiner Glimmer im Harz, 3.00 K-fache Vergrößerung

Abbildung 135 - Abbildung 138 zeigen die reinen Glimmerschichten, die ins Harz eingebettet wurden, in verschiedenen Vergrößerungen. Die hellen Teile der Aufnahme stellen den Glimmer dar, die dunklen Schichten dazwischen zeigen das Harz.

Wie in allen Abbildungen eindeutig zu sehen ist, konnte eine homogene Verteilung zwischen Glimmerschichten und Harz erlangt werden. Dies ist daran zu erkennen, dass sich das Harz (schwarz) gleichmäßig zwischen den Glimmerschichten (weiß) verteilt.

Zur genauen Analyse der Elementverteilung wurde schließlich an verschiedenen Spots ein EDX-Scan durchgeführt (Abbildung 139).

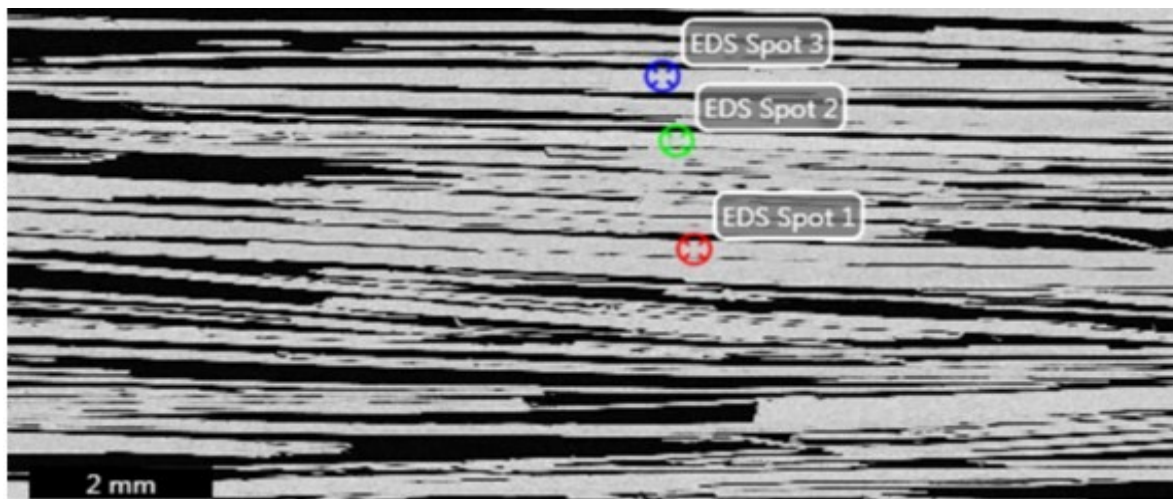


Abbildung 139 Spots für EDX-Elementverteilung

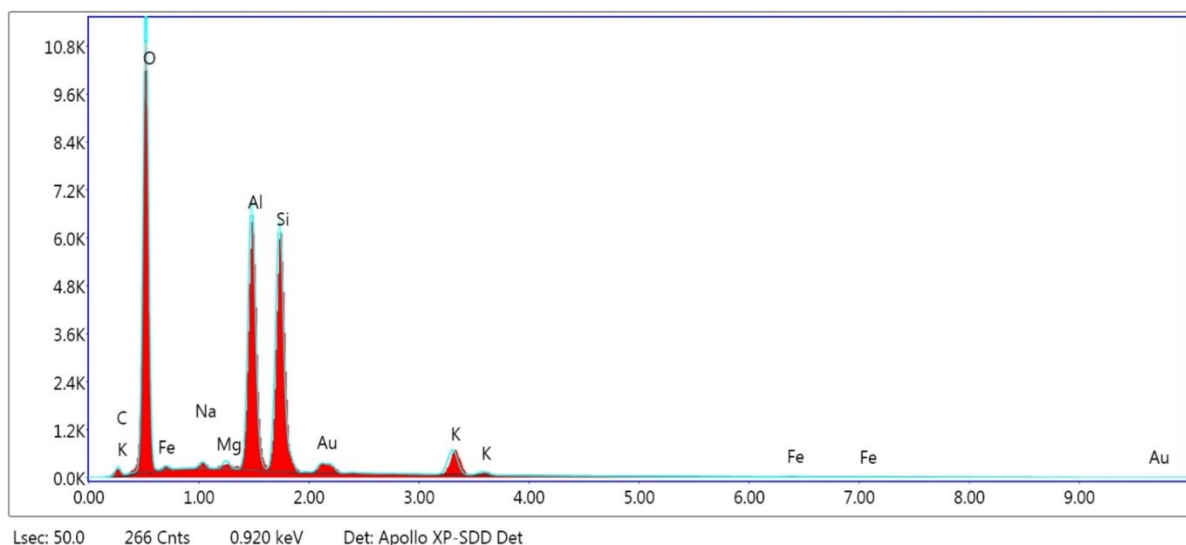


Abbildung 140 EDX-Scan Spot 1 – reiner Glimmer

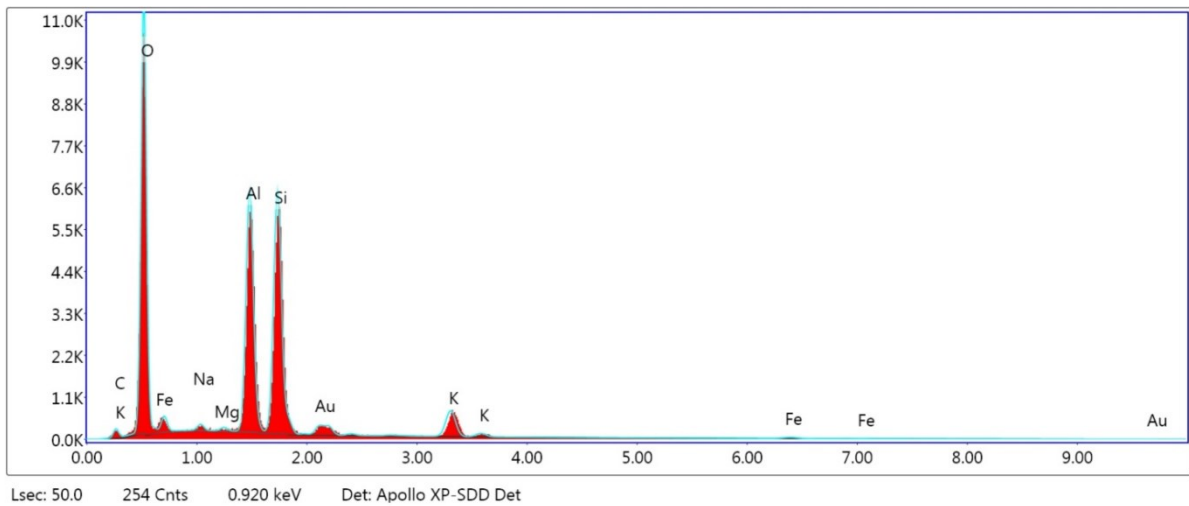


Abbildung 141 EDX-Scan Spot 2 – reiner Glimmer

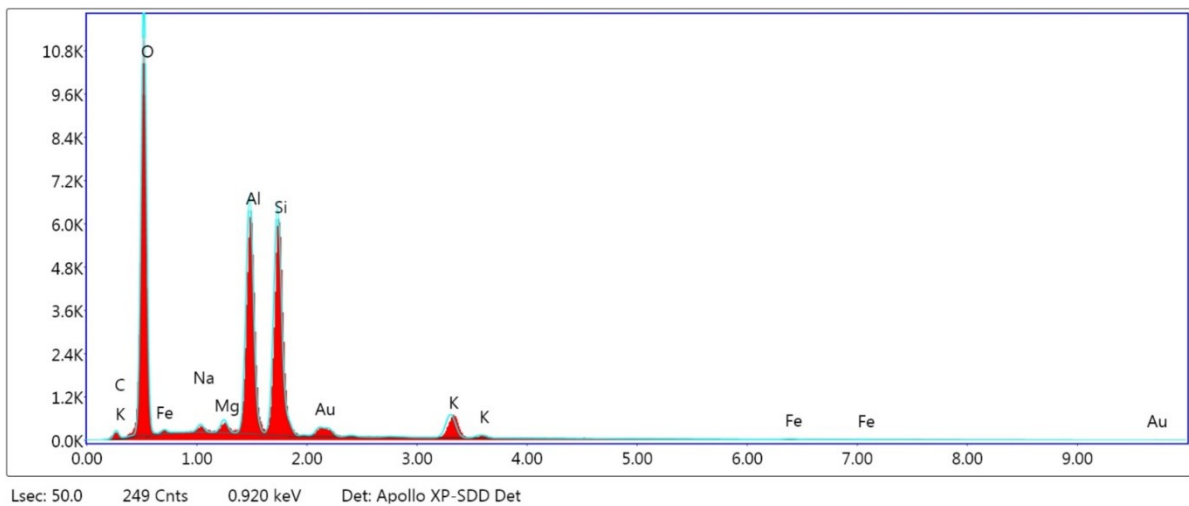


Abbildung 142 EDX-Scan Spot 3 – reiner Glimmer

Wie die Abbildung 140 - Abbildung 142 zeigen, handelt es sich, wie erwartet, eindeutig um ein Schichtsilikat. Es konnten alle im Glimmer vorkommenden Elemente zugeordnet werden.



### 3.2 Glimmer mit 10 Gew.-% Bornitrid (PVOH-modifiziert)

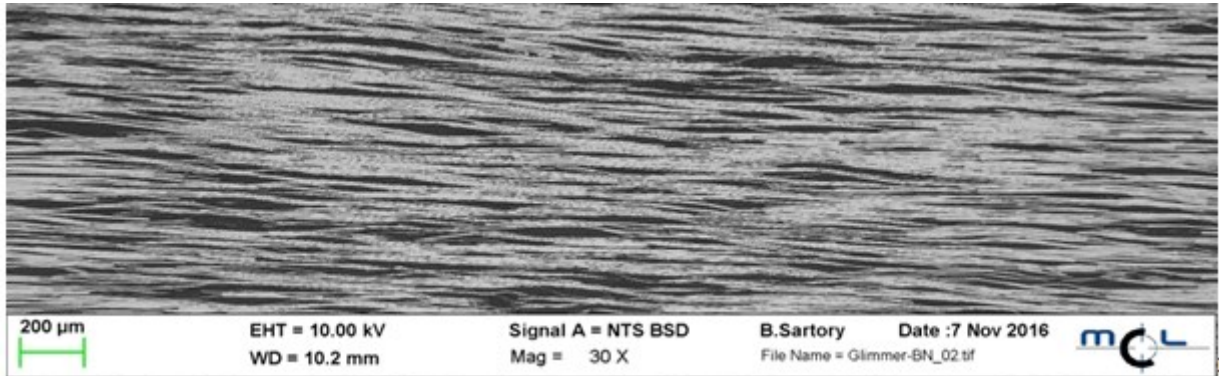


Abbildung 143 Glimmer mit 10 Gew.-%-Bornitrid (PVOH-modifiziert)

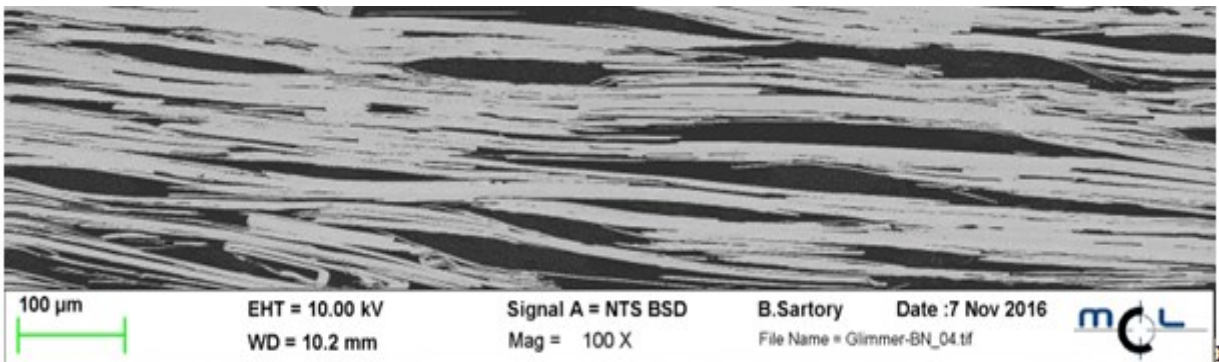


Abbildung 144 Glimmer mit 10 Gew.-%Bornitrid (PVOH-modifiziert)

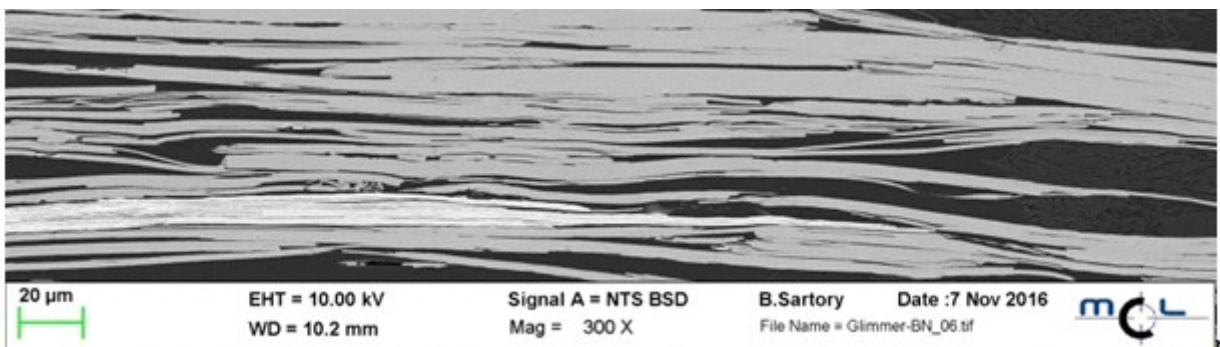


Abbildung 145 Glimmer mit 10 Gew.-% Bornitrid (PVOH-modifiziert)



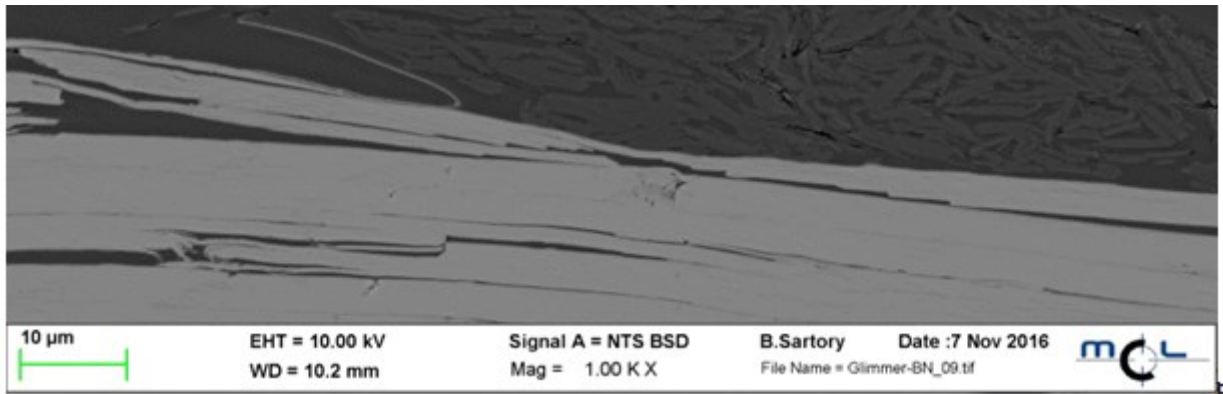


Abbildung 146 Glimmer mit 10 Gew.-% Bornitrid (PVOH-modifiziert)

Wie die Abbildung 143 - Abbildung 146 eindeutig zeigen, ist auch hier eine homogene Verteilung gelungen. In Abbildung 143 kann man aufgrund der Vergrößerung nur eine Verteilung zwischen hell und dunkel wahrnehmen. Da Bornitrid aufgrund der Ordnungszahlen von Bor und Stickstoff nur dunkle Kontraste liefert, kann hier noch kein Unterschied zwischen Bornitrid und Harz erkannt werden. Gleiches gilt für Abbildung 144. Dies wurde im nächsten Schritt mittels EDX überprüft.

In Abbildung 145 ist das Bornitrid rechts im Bild (dunkle Teile zwischen hellen Glimmerschichten) zu erkennen. In Abbildung 146 ist schließlich die Einlagerung des Bornitrids zwischen den Glimmerschichten deutlich zu erkennen.

Um diese Aussagen verifizieren zu können, wurde auch hier an verschiedenen Spots (Abbildung 147) ein EDX-Scan zur Identifizierung der vorhandenen Elemente durchgeführt.

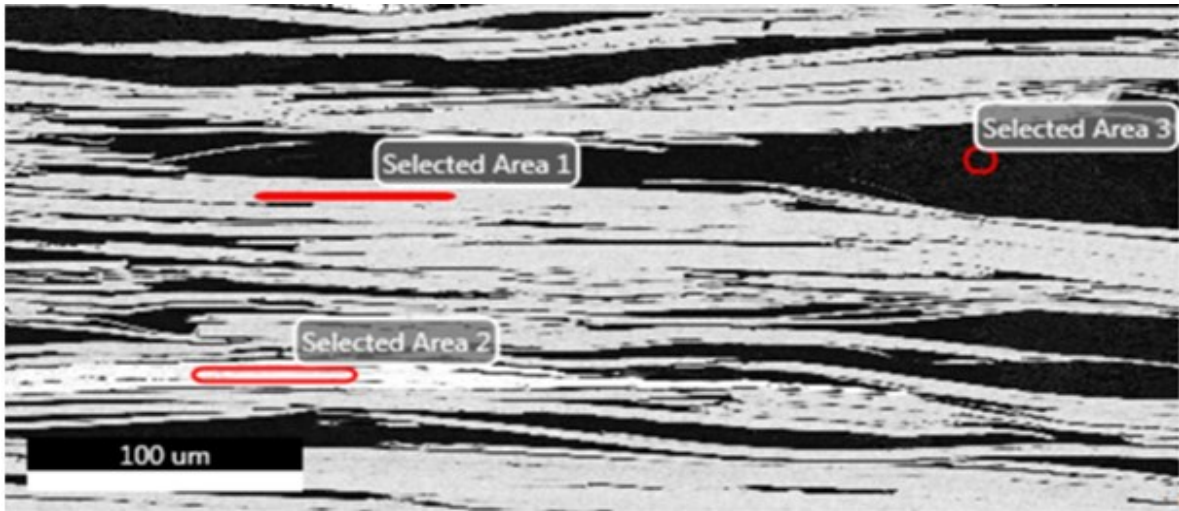


Abbildung 147 EDX-Scan an verschiedenen Spots

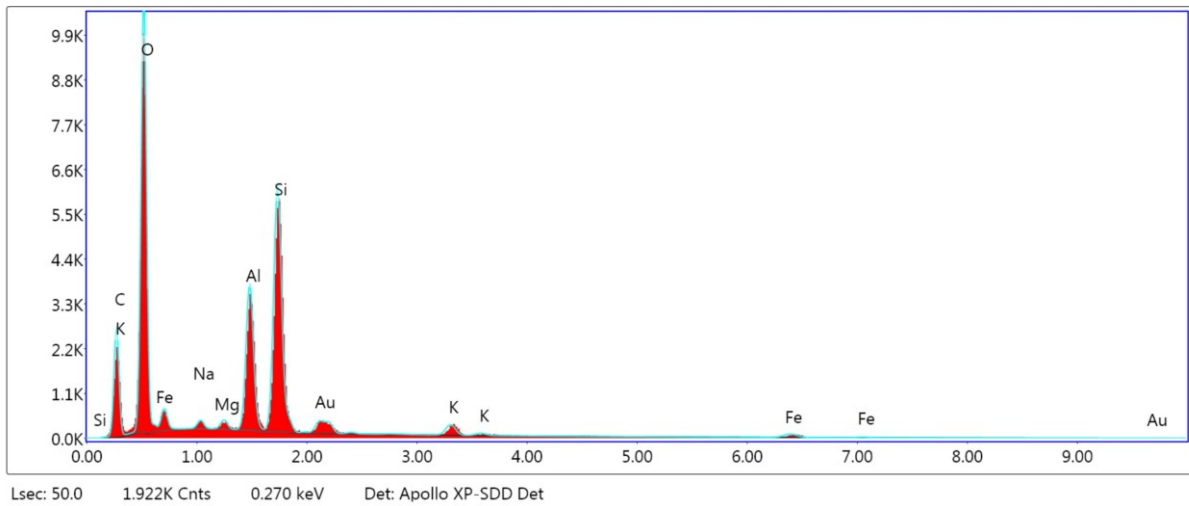


Abbildung 148 EDX-Scan Spot 1 (Area 1)

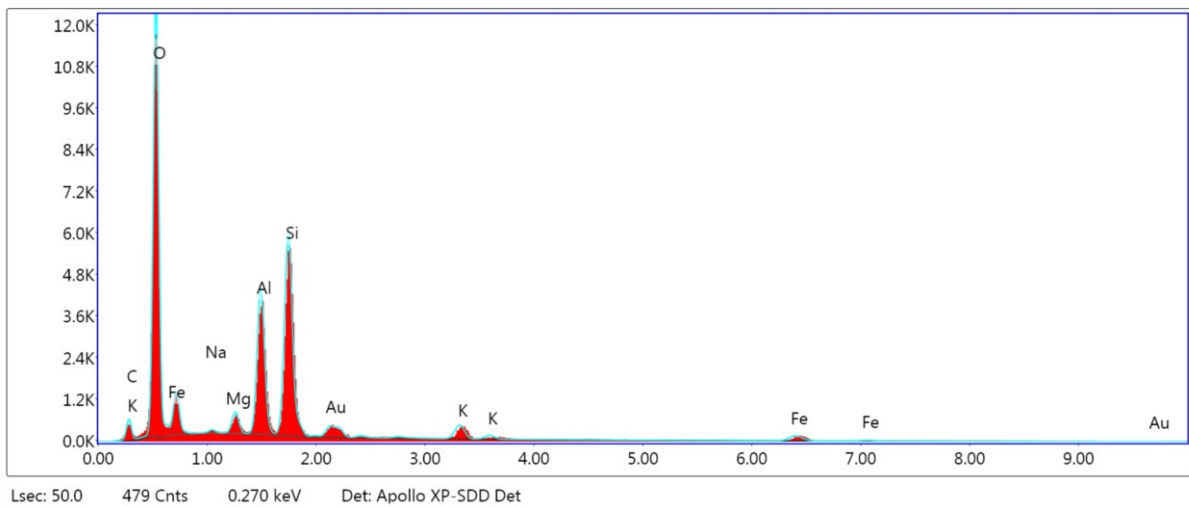


Abbildung 149 EDX-Scan Spot 2 (Area 2)

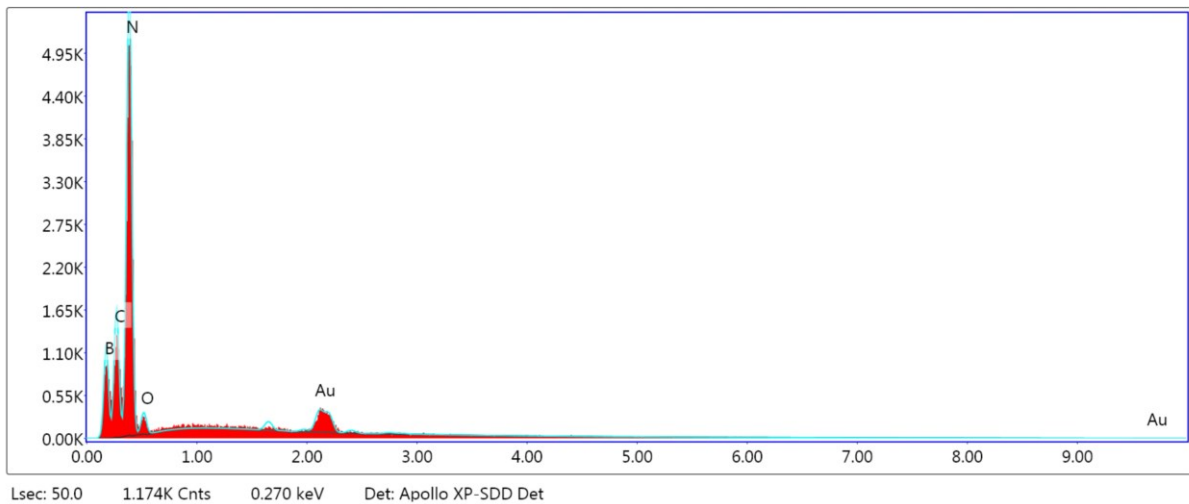


Abbildung 150 EDX-Scan Spot 3 (Area 3)

Wie die EDX-Scans von Spot 1 (Abbildung 148) und Spot 2 (Abbildung 149) eindeutig zeigen, handelt es sich hier um die typische Elementverteilung eines Schichtsilikates (Glimmer). Spot 3 (Abbildung 150) identifiziert eindeutig das von Bornitrid.

### 3.3 Wärmeleitfähigkeit der getränkten Proben

Die Wärmeleitfähigkeit der Proben wurde, wie unter den vorherigen Versuchen beschrieben, gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 54 und Abbildung 151 zusammengefasst.

Tabelle 54 Wärmeleitfähigkeitswerte und Harzgehalte der getränkten Probe aus Versuchsreihe 1

Probe	WLF [W/mK]	Harzgehalt [%]
Glimmerreferenz	0,26	30,61
Papier mit 10 Gew.-% BN	0,27	31,42

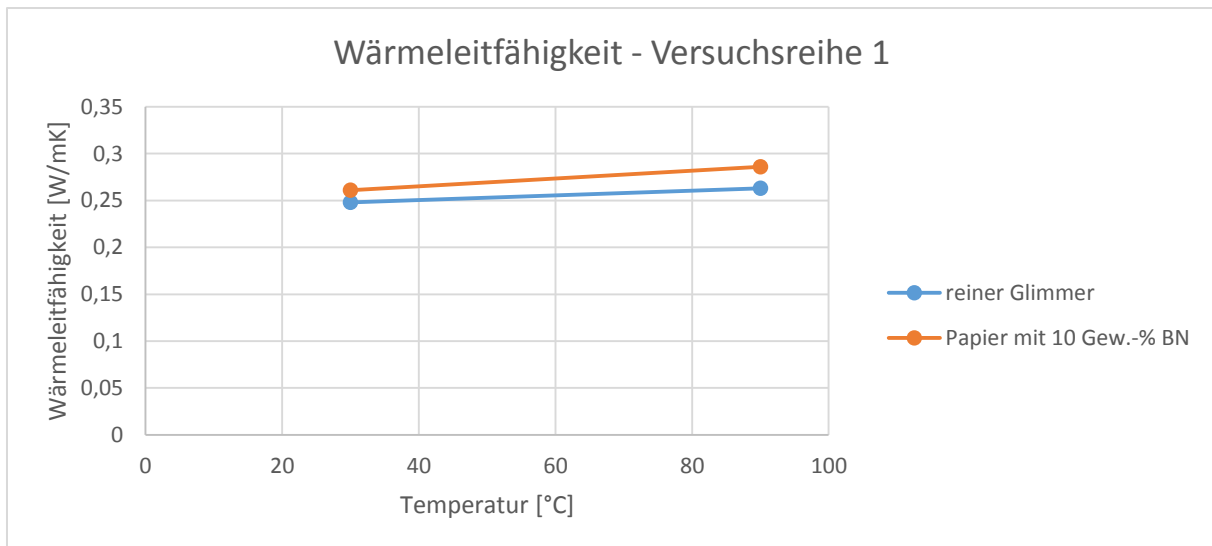


Abbildung 151 Graphische Darstellung der Wärmeleitfähigkeit der Proben aus Versuchsreihe 1

Wie aus Tabelle 54 und Abbildung 151 ersichtlich, unterscheidet sich die Wärmeleitfähigkeit der Referenz (reiner Glimmer) nicht signifikant von der Probe mit 10 Gew.-% Bornitrid im Papier. Dies wird auf die Probendicke bzw. den Unterschied in der Probenherstellung zurückgeführt. Die Proben aus der Tränkung hatten eine Schichtdicke von über 3 mm (Proben aus den vorhergehenden Versuchen hatten eine Schichtdicke von unter 1 mm), daher ist davon auszugehen, dass in diesem Fall nur die Wärmeleitfähigkeit des Harzes gemessen wurde und die eingebetteten Papierschichten zu wenige waren, um einen Einfluss auf das Messergebnis zu haben.

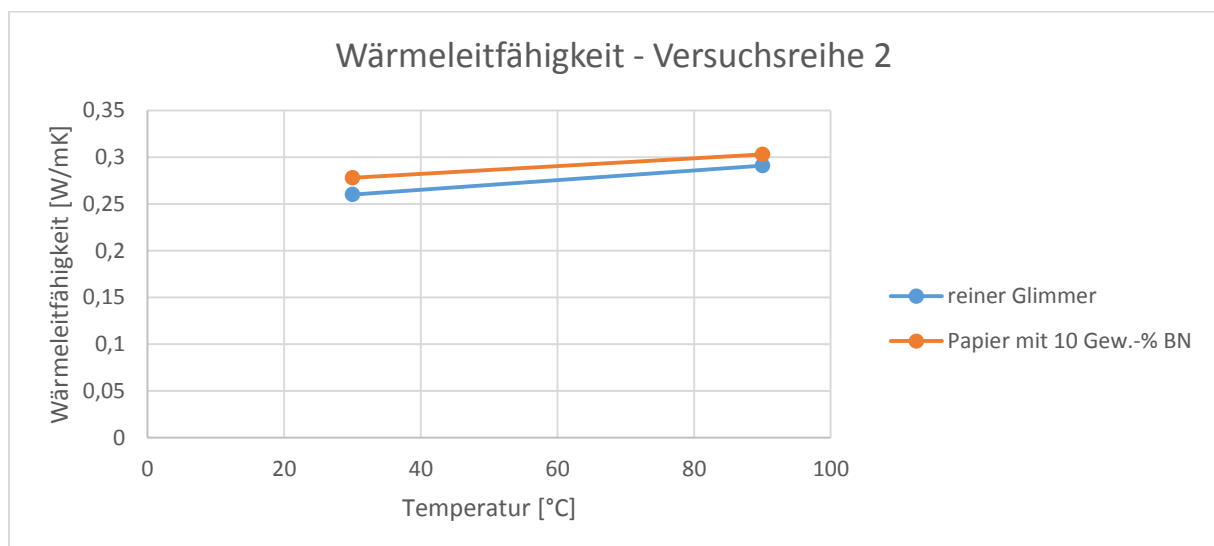
Die reinen Glimmerpapierproben aus Kapitel X. lagen bei einem durchschnittlichen Wert für die Wärmeleitfähigkeit von 0,15 W/mK, was der Wärmeleitfähigkeit von Glimmer entspricht.

Da jedoch bei den getränkten Proben die Wärmeleitfähigkeit der reinen Glimmerprobe bereits bei 0,26 W/mK liegt wird davon ausgegangen, dass hier nur das Harz vermessen wurde.

Um die Aussage der Messungen verifizieren zu können bzw. eine Reproduzierbarkeit der Daten gewährleisten zu können, wurde eine zweite Versuchsreihe erstellt. Die Werte sind in Tabelle 55 und Abbildung 152 zusammengefasst.

*Tabelle 55 Wärmeleitfähigkeitswerte und Harzgehalte der getränkten Proben aus Versuchsreihe 2*

Probe	WLF [W/mK]	Harzgehalt [%]
Glimmerreferenz	0,28	26,60
Papier mit 10 Gew.-% BN	0,279	33,77



*Abbildung 152 Graphische Darstellung der Wärmeleitfähigkeit der Proben aus Versuchsreihe 2*

Wie die Wärmeleitfähigkeitswerte aus der zweiten Versuchsreihe zeigen, unterscheidet sich auch hier die Wärmeleitfähigkeit der Referenz nicht wesentlich von der Probe mit 10 Gew.-% Bornitrid. Die Ergebnisse bestätigen die Annahme bzw. Aussage aus den in Versuchsreihe 1 ermittelten Werten.

## 4 Zusammenfassung

Durch die Rasterelektronenmikroskopie wird eindeutig gezeigt, dass sich die modifizierten Bornitridpartikel homogen zwischen den Glimmerschichten verteilen. Weiters konnte eine vollständige und gleichmäßige Verteilung des Harzes bewiesen werden.

Die Messungen der Wärmeleitfähigkeit aus Versuchsreihe 1 und 2 lassen darauf schließen, dass bedingt durch den Herstellungsprozess und in weiterer Folge der Probendicke, nur die Wärmeleitfähigkeit des Harzes gemessen wurden. Es ist davon auszugehen, dass zu wenige Schichten der zu bestimmenden Probe im Komposit eingebettet wurden, um die Wärmeleitfähigkeit der eigentlichen Probe bestimmen zu können.

Die Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie weisen jedoch auf eine erfolgreiche Tränkung und eine homogene Verteilung aller Komponenten hin. Lufteinschlüsse im Komposit konnten weiterhin durch die REM-Analysen ausgeschlossen werden.

Diese Ergebnisse bieten die Grundlage für weitere Untersuchungen und der Optimierung von Kompositmaterialien zur Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit, die mit dem DGEBA/MHHPA-Harzsystem durch den sogenannten VPI-Prozess hergestellt wurden.

# **XIII. Zusammenfassung der vorliegenden Arbeit**

In der vorliegenden Arbeit wurde die thermische Leitfähigkeit der Hauptisolation von Generatorstäben für Hochspannungsanwendungen durch den Zusatz von Bornitridpartikeln (hBN) in das bereits bestehende Glimmerband erhöht bzw. verbessert. Als Voraussetzung, die Bornitridpartikel homogen in das bestehende Glimmerband einarbeiten zu können, wurden diese chemisch modifiziert, um die chemische Inertheit von Bornitrid überwinden und in weiterer Folge die Polarität der Partikel erhöhen zu können. Die Wärmeleitfähigkeit der neuen Isolationskomposite konnte durch den Zusatz von 20 Gew.-% Bornitrid verdoppelt werden. Nach Optimierung der Papierherstellung im Labormaßstab konnte schließlich im industriellen Maßstab ein Glimmerband mit 10 Gew.-% modifizierten Bornitrid hergestellt werden.

## **Modifizierung von Bornitrid mit Organosilan**

Für die Modifizierung wurde 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (Geniosil GF 31, Fa. Wacker) verwendet. Die Kopfgruppe sollte die Oberflächenpolarität der Partikel erhöhen, weiters eine Grenzfläche für kovalente Anbindung der Harzmatrix und der Füllstoffe ermöglichen.

Die IR-Spektren und thermogravimetrischen Analysen (TGA) der Experimente zeigten, dass erst ab dem Einsatz eines 5-fachen Überschusses an Silan bezogen auf die zu modifizierende Bornitridmenge eine Modifizierung nachgewiesen werden konnte. Der Modifizierungsgrad war zwar relativ gering und konnte nicht immer mittels IR-Spektroskopie detektiert werden, die TGA-Analysen zeigten jedoch, dass eine erfolgreiche Modifizierung stattgefunden hat. Ab dem 10-fachen Silanüberschuss konnte eine Silanisierung auch mittels FTIR-Spektroskopie nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse zeigten weiters, dass eine höhere Menge an Silan im Modifizierungsprozess zu einer erhöhten Menge an gebundenem Silan an der Partikeloberfläche führt. Diese Ergebnisse konnten mittels XPS eindeutig bestätigt werden.

Die Experimente führten zu dem Schluss, dass, obwohl Bornitrid u. a. wegen seiner chemischen Inertheit bekannt ist, eine Oberflächenmodifizierung ohne vorhergehende Funktionalisierung der Partikel möglich ist.

### **Papierherstellung aus Glimmer und Silan-modifizierten Bornitridpartkel**

Obwohl die Modifizierung mittels Silan erfolgreich war, konnten die BN-Partikel nicht ins Glimmerpapier eingebaut werden. Die Bornitridpartikel lagerten sich inhomogen verteilt an der Oberfläche des hergestellten Glimmerblattes an. Für die technische Anwendung war diese Modifizierungsstrategie nicht geeignet und wurde daher nicht weiter verfolgt.

### **Modifizierung von Bornitrid mit Polyvinylalkohol (PVOH)**

In einer weiteren Modifizierungsstrategie wurde Polyvinylalkohol in verschiedensten Konzentration (0,001 Gew.-%, 0,01 Gew.-%, 0,1 Gew.-%, 0,5 Gew.-%, 5 wt % in wässriger Lösung) eingesetzt. Wie die Ergebnisse der TGA-Analysen zeigten, fiel der Gewichtsverlust bei den Konzentrationen 0,001 Gew.-% und 0,01 Gew.-% mit 0,2 % eher gering aus. Auch der Einsatz von 0,1 und 0,5 Gew.-% an Polyvinylalkohol führte zu keiner signifikanten Erhöhung des Modifizierungsgrades. Zwar war die Modifizierung mittels FTIR-Spektroskopie nicht nachweisbar, aufgrund der TGA-Messungen konnte jedoch bewiesen werden, dass eine Modifizierung stattgefunden hat. Durch weitere Analysen mittels Layer-by-Layer-Methode und XPS konnte die erfolgreiche Modifizierung bestätigt und eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gewährleistet werden.



## **Papierherstellung aus Glimmer und PVOH-modifizierten Bornitridpartikeln**

In den Laborversuchen konnte erfolgreich gezeigt werden, dass eine homogene Verteilung zwischen Glimmerschuppen und PVOH-modifizierten BN-Partikel erzielt wurde und die gewünschten Papiere hergestellt werden konnten. Weiters konnte aufgrund der Experimente gezeigt werden, dass sogar der Einsatz der geringsten Konzentration an Polyvinylalkohol (0,001 Gew.-%) zum gewünschten Ergebnis führte. Daher wurden auch für alle weitere Versuche die Bornitridpartikel mit Polyvinylalkohol modifiziert.

## **Charakterisierung der im Labor hergestellten Papiere hinsichtlich großtechnischer Anwendung**

Für den Einsatz im industriellen Maßstab ist es aus umwelttechnischer Sicht von großer Bedeutung, dass beim Einsatz der modifizierten Partikel keine organischen Substanzen rausgelöst werden, da das Prozesswasser ins Grundwasser rückgeleitet wird. Die Versuche mittels „Rapid Köthen – Blattbildnerverfahren“, in dem während der Papierherstellung das Wasser in einem Kreislauf geführt wurde, boten die optimale Möglichkeit, die Reinheit des Wassers überprüfen zu können. Hierfür wurde die Waschlösung mittels ESI-MS und NMR überprüft. Beide Methoden zeigten eindeutig, dass sich keine Rückstände von PVOH im Wasser nachweisen ließen und daher sichergestellt werden konnte, dass Polyvinylalkohol fest an die Partikel gebunden war. Diese Erkenntnis legte schließlich die Möglichkeit offen, die PVOH-modifizierten Partikel aus umwelttechnischer Sicht ohne Bedenken für den Realbetrieb einsetzen zu können.

Weiters wurde die mechanische Stabilität der Papiere untersucht, da die Reißkraft einen wesentlichen Parameter für die Papierherstellung darstellt. Aus den verschiedensten Versuchen konnte gezeigt werden, dass die mechanische Stabilität der Papiere im Labor optimiert werden konnte, jedoch für eine industrielle Bandproduktion noch nicht ausreichend war.

## **Wärmeleitfähigkeit von Isolationskompositen**

Das Hauptthema der vorliegenden Arbeit war die Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit der bestehenden, glimmerbasierten Hauptisolation für Hochspannungsanwendungen.

Nach sämtlichen Laborversuchen wurden schließlich Proben für die Messung der Wärmeleitfähigkeit von Glimmer-Harz-Kompositen mit verschiedenen Konzentrationen an Bornitrid durchgeführt. Unter anderem wurden auch 3 verschiedene Bornitridtypen getestet, die sich in der Partikelgröße unterschieden (30  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  und 200  $\mu\text{m}$ ). Zwar konnte die Wärmeleitfähigkeit durch den Einsatz der Partikel der kleinsten und mittleren Partikel (BN 1298 und BN 1299) beträchtlich erhöht werden, aufgrund der mechanischen Stabilität wurden diese Partikeltypen jedoch für weitere Versuche ausgeschlossen.

Mit den größten Partikeln (BN VSN 1363, 200  $\mu\text{m}$ ) wurde nach Optimierung der Probenvorbereitung drei Versuchsreihen mit 5 wt %, 10 Gew.-%, 15 Gew.-% und 20 Gew.-% Bornitrid im Glimmerpapier hergestellt und vermessen.

Die Ergebnisse aller drei Serien bestätigten, dass die Wärmeleitfähigkeit durch den Zusatz von PVOH-modifizierten Bornitridpartikeln signifikant erhöht werden konnte, wobei die Wärmeleitfähigkeit verglichen zur Referenz (0,15 W/mK) mit steigender Menge an Bornitrid im Papier zunahm. Beim Einsatz von 20 Gew.-% modifiziertem Bornitrid im Glimmerpapier konnte eine Verdopplung der Wärmeleitfähigkeit des Komposites auf 0,30 W/mK erlangt werden.

Weiters wurde die Wärmeleitfähigkeit mit dem Maxwell-Modell berechnet. Es konnte eine relativ gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentell gemessenen Werten für die Wärmeleitfähigkeit der Harz/Glimmer/Bornitrid-Komposite festgestellt werden.

In einem abschließenden Versuch wurden die Papiere mittels VPI-Prozess getränkt. Dieser Versuch bietet die Grundlage für weitere Untersuchungen und Optimierung der Herstellung von Kompositmaterialien zur Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit-

### **Papierherstellung im industriellen Maßstab**

Basierend auf den Ergebnissen der Laborversuche wurde schließlich ein Glimmerpapier mit 10 Gew.-% an PVOH-modifizierten Bornitridpartikeln an einer industriellen Anlage hergestellt. Die Papierherstellung war absolut erfolgreich und das Papier (auch die Referenz) konnten für weitere Analysen eingesetzt werden.

Analysen der Reisskraft ergaben, dass die mechanische Stabilität des industriell produzierten Papierses noch nicht den für eine Bandproduktion erforderlichen Wert erreichen konnte und noch Optimierungsbedarf herrscht.

Weiters konnte bestätigt werden, dass der tatsächliche Bornitridgehalt zwar nicht ganz den eingesetzten 10 Gew.-% entsprach, jedoch der Bornitridgehalt des an der Großmaschine produzierten Papierses exakt mit dem der Papiere aus den Laborproben übereinstimmte.

## XIV. Literatur

- [1] H. Schaunberg, *Polymere: mit 127 Tabellen und 328 Formeln*. Stuttgart, Deutschland: Verlag-Teubner, 1997.
- [2] R. Brütsch, "Selection and application of insulating materials: Their importance in VPI insulation for rotating machines," in *Proceedings of the Coil Winding, Insulation & Electrical Manufacturing Conference*, 1998, pp. 137–144.
- [3] R. Brutsch, M. Tari, K. Frohlich, T. Weiers, and R. Vogelsang, "Insulation Failure Mechanisms of Power Generators 1," *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 24, no. 4, pp. 17–25, 2008.
- [4] D. Lenko *et al.*, "New approaches towards the investigation on defects and failure mechanisms of insulating composites used in high voltage applications," *Compos. Part B Eng.*, vol. 58, pp. 83–90, 2014.
- [5] R. Brauns, *Das Mineralreich*. Fritz Lehmann-Verlag, Karlsruhe, Deutschland, 1903.
- [6] P. Romdohr, *Klockmanns Lehrbuch für Mineralogie*. Stuttgart, Deutschland: Verlag Thieme, 1978.
- [7] U. Maegdefrau, E.; Hofmann, *Glimmerartige Mineralien als Tonsubstanzen*, *Zt. für mineral. Kristallographie*. 1937.
- [8] M. Hartmann, *Über die Bauwürdigkeit von Pegmatitvorkommen auf Glimmer*. Düsseldorf, Deutschland: Montan Verlag, 1954.
- [9] M. Rieder *et al.*, "Nomenclature of the micas," *Can. Mineral.*, vol. 36, no. 3, pp. 905–912, 1998.
- [10] M. Rieder, "Nomenclature of the Micas," *Mineral. Mag.*, vol. 63, no. 2, pp. 267–279, 1999.
- [11] H.-W. Rotter, *Glimmer & Glimmererzeugnisse: Eigenschaften, Entwicklungen, Anwendungen*. Berlin, Deutschland, 1985.

- [12] R. E. Stevens, "A system for calculating analyses of micas and related minerals to end members," *U.S. Geol. Surv. Bull.*, no. 950, pp. 101–119, 1946.
- [13] Foster, M.D., "Interpretation of the composition of trictahedral micas," *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, no. 354, pp. 11–49, 1960.
- [14] J. Rimsaite, "Structural formulae of oxidized and hydroxyl-deficient micas and decomposition of the hydroxyl group," *Contrib. Miner. Pet.*, vol. 25, pp. 225–240, 1970.
- [15] H. Schroeder, R.; Schering, "Glimmer und Glimmerprodukte," in *In Sonderausdruck aus "Isolierstoffe der Elektrotechnik,"* Berlin, Deutschland: Verlag von Julius Springer, 1924.
- [16] W. Oburger, "Die Isolierstoffe der Elektrotechnik," p. 553, 2013.
- [17] H. Mutschke, "Glimmereigenschaften, Silikattechnik 19," Berlin, Deutschland: Verlag von Julius Springer, 1968.
- [18] L. Yang, D. M. Czajkowsky, J. Sun, J. Hu, and Z. Shao, "Anomalous Surface Fatigue in a Nano-Layered Material," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 37, pp. 6478–6482, 2014.
- [19] F. Helles, *Wicklungen elektrischer Maschinen*. Berlin, Deutschland: Verlag von Julius Springer, 1936.
- [20] W. Espe, *Glimmer als Werkstoff der Hochvakuumtechnik*. Berlin, Deutschland: Verb. Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1959.
- [21] P. C. Mamdal, S.S., Mahanti, "Electrical properties of Indian mica," *Indian J. Phys. Proc. Indian Assoc. Cultiv. Sci.*, no. XXVII, pp. 294–304, 1953.
- [22] H. C. Burmeister, "Glimmer, ein Werkstoff der Elektrotechnik," in *in Elektrotechnik Nr. 10*, Düsseldorf, Deutschland, 1985, pp. 64–68.
- [23] W. Liebscher, F.; Held, *Glimmer und Glimmererzeugnisse*. Berlin, Deutschland: Springer Berlin Heidelberg, 1955.
- [24] H.-W. Rotter, "Dauerverhalten von Isolierstoffen und Isoliersystemen," Berlin, Deutschland: VDE-Verlag, 1977, p. 757.

- [25] H.-W. Rotter, "Theridur, ein Isoliersystem für extrem hohe Temperaturen," Berlin, Deutschland: VDE-Verlag, 1929, pp. 299–301.
- [26] W. R. . Dawes, C.L.; Mansfield, "Built-up mica plate for high-temperature applications," *Electr. Eng.*, no. 72, pp. 145–150, 1953.
- [27] R. I. S. Limited, "Mica," 2nd ed., UK, 1977.
- [28] B. P. R. Association, "Hochresistente Epoxy-Teerfarben mit Glimmerzusatz," *Micafine Ltd. Melt. Mowbray UK*, p. 653, 1962.
- [29] Q. Weng *et al.*, "Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: emerging properties and applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 99, pp. 764–772, 2016.
- [30] H. W. G. L. F. Dobrzhinetskaya, R. Wirth, J. S. Yang and P. K. W. and E. S. G. I. D. Hutcheon, "No Title," *AM. Mieral.*, vol. 99, pp. 764–722, 2014.
- [31] C. Formula and T. Covered, "Boron Nitride (BN) - Properties and Information on Boron Nitride," *Ceram Res.*, p. 1, 2011.
- [32] *No Title.* .
- [33] M. Kawaguchi, S. Kuroda, and Y. Muramatsu, "Electronic structure and intercalation chemistry of graphite-like layered material with a composition of BC<sub>6</sub>N," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 69, no. 5–6, pp. 1171–1178, 2008.
- [34] A. Lipp, K. A. Schwetz, and K. Hunold, "Hexagonal boron nitride: Fabrication, properties and applications," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 5, no. 1, pp. 3–9, 1989.
- [35] N. Alem, R. Erni, C. Kisielowski, M. D. Rossell, W. Gannett, and A. Zettl, "Atomically thin hexagonal boron nitride probed by ultrahigh-resolution transmission electron microscopy," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 80, no. 15, 2009.
- [36] A. Rubio, J. L. Corkill, and M. L. Cohen, "Theory of graphitic boron nitride nanotubes," *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 7, pp. 5081–5084, 1994.
- [37] N. G. Chopra *et al.*, "Boron nitride nanotubes.," *Science*, vol. 269, no. 5226, pp. 966–967, 1995.

- [38] J. Widany, "Density-Functional Tight-Binding Calculations on the Structure of Complex Boron Nitride Systems," Technischen Universität Chemnitz-Zwickau, 1997.
- [39] R. S. Pease, "An X-ray study of boron nitride," *Acta Crystallogr.*, vol. 5, no. 3, pp. 356–361, 1952.
- [40] B. E. Warren, "X-ray diffraction in random layer lattices," *Phys. Rev.*, vol. 59, no. 9, pp. 693–698, 1941.
- [41] G. Li and W. O. Brien, "Boron Nitride Motivation and Applications," *Sci. Direct*, no. c, pp. 1–3, 2003.
- [42] V. Siklitsky, "Boron nitride," 2009. [Online]. Available: <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/BN/index.html>.
- [43] K. Watanabe, T. Taniguchi, T. Niiyama, K. Miya, and M. Taniguchi, "Far-ultraviolet plane-emission handheld device based on hexagonal boron nitride," *Nat. Photonics*, vol. 3, no. 10, pp. 591–594, 2009.
- [44] F. P. Bundy and R. H. Wentorf, "Direct Transformation of Hexagonal Boron Nitride to Denser Forms," *J. Chem. Phys.*, vol. 38, no. 5, p. 1144, 1963.
- [45] R. H. J. Wentorf, "Cubic Form of Boron Nitride," *J. Chem. Phys.* 26, 1957.
- [46] F. P. Bundy and R. H. Wentorf, "Direct Transformation of Hexagonal Boron Nitride to Denser Forms," *J. Chem. Phys.*, vol. 38, no. 5, p. 1144, 1963.
- [47] G. Demazeau, "High pressure diamond and cubic boron nitride synthesis," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 4, no. 4, pp. 284–287, 1995.
- [48] S. N. Monteiro, A. L. D. Skury, M. G. De Azevedo, and G. S. Bobrovnitchii, "Cubic boron nitride competing with diamond as a superhard engineering material - An overview," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 2, no. 1. pp. 68–74, 2013.
- [49] M. S. Silberberg, "Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change," 5th ed., New York, Amerika, 2009, p. 483.
- [50] A. Klemenc, *Anorganische Chemie auf physikalisch-chemischer Grundlage*. Springer Verlag, 1951.

- [51] W. H. Balmain, "Bemerkungen über die Bildung von Verbindung des Bor und Silicium mit Stickstoff in gewissen Metallen," *J. Prakt. Chem.*, vol. 27, pp. 422–430, 1842.
- [52] W. H. Balmain, "Über das Äthogen," *J. Prakt. Chem.*, vol. 32, pp. 494–495, 1844.
- [53] A. Schwetz, K. A.; Lipp, "Hexagonales Bornitrid: I. Übersicht über Herstellung, Eigenschaften und Verwendung; II. Ein neues Herstellungsverfahren aus Calciumhexaborid," *Ber. Dt. Keram. Ges*, vol. 56, no. 1, pp. 1–10, 1979.
- [54] P. Ingles, T.A.; Popper, "The preparation and properties of boron nitride," *Spec. Ceram.*, pp. 144–167, 1960.
- [55] S. Rudolph, "Boron Nitride (BN)," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 79, 2000.
- [56] M. Engler, "Hexagonal Boron Nitride (hBN) – Applications from Metallurgy to Cosmetics," 2007.
- [57] M. J. Crimp, D. A. Oppermann, and K. Krehbiel, "Suspension properties of hexagonal BN powders: Effect of pH and oxygen content," *J. Mater. Sci.*, vol. 34, no. 11, pp. 2621–2625, 1999.
- [58] T. Abraham, "No Title," *J.O.M.*, vol. 448, no. 6, 1993.
- [59] D. A. LELONIS, "No Title," *Ceram. Ind.*, vol. 57, 1989.
- [60] J. Eichler and C. Lesniak, "Boron nitride (BN) and BN composites for high-temperature applications," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 5, pp. 1105–1109, 2008.
- [61] J. Greim and K. a Schwetz, "Boron Carbide , Boron Nitride , and Metal Borides," *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, pp. 1–13, 2006.
- [62] R. Damasch, "Talk at meeting of `Keramverband,'" 2006.
- [63] J.-C. Zheng *et al.*, "High thermal conductivity of hexagonal boron nitride laminates," *2D Mater.*, vol. 3, no. 1, p. 11004, 2016.
- [64] A. A. Balandin *et al.*, "Extremely High Thermal Conductivity of Graphene: Experimental Study," *Mater. Sci.*, vol. 8, no. 3, pp. 902–907, 2008.



- [65] K. M. F. Shahil and A. A. Balandin, "Graphene-multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface materials," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 2, pp. 861–867, 2012.
- [66] T. P. S. I. . R. Dolbeck (Director, R&D Group, "Boron Nitride Nanotubes: Properties, Synthesis and Application." [Online]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/technology-spotlights/boron-nitride-nanotubes.html>.
- [67] Y. Wang, S. Zinxing, and J. Yin, "Boron nitride nanosheets: large-scale exfoliation in methanesulfonic acid and their composites with polybenzimidazole," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 1, pp. 11371–11377, 2011.
- [68] A. a Balandin, "Balandin, A. a. (2011). Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature materials*, 10(8), 569–81. doi:10.1038/nmat3064Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials.," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 8, pp. 569–81, 2011.
- [69] L. Lindsay and D. a. Broido, "Enhanced thermal conductivity and isotope effect in single-layer hexagonal boron nitride," *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 15, pp. 1–6, 2011.
- [70] D. Damasch, R./ESK Ceramics GmbH. Kempten, "Bornitrid als multifunktionaler Füllstoff in Polymersystemen." [Online]. Available: [www.keramverband.de/keramik/pdf/07/sem07-13.pdf](http://www.keramverband.de/keramik/pdf/07/sem07-13.pdf).
- [71] Q. Weng, X. Wang, X. Wang, Y. Bando, and D. Golberg, "Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: emerging properties and applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, pp. 3989–4012, 2016.
- [72] S.-Y. Xie, "Capturing the Labile Fullerene[50] as C<sub>50</sub>Cl<sub>10</sub>," *Science (80-. )*, vol. 304, no. 5671, pp. 699–699, 2004.
- [73] X. Lu and Z. Chen, "Curved Pi-Conjugation, Aromaticity and the Related Chemistry of Small Fullerenes and Single-Walled Carbon Nanotubes," *Chem. Rev.*, vol. 105, no. 10, pp. 3643–3696, 2005.
- [74] Y.-Z. Tan *et al.*, "Two I(h)-symmetry-breaking C<sub>60</sub> isomers stabilized by chlorination.," *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 10, pp. 790–794, 2008.

- [75] Y.-Z. Tan, S.-Y. Xie, R.-B. Huang, and L.-S. Zheng, "The stabilization of fused-pentagon fullerene molecules," *Nat. Chem.*, vol. 1, no. 6, pp. 450–460, 2009.
- [76] Q. H. Weng *et al.*, "Simple combustion production and characterization of octahydro[60]fullerene with a non-IPR C<sub>60</sub> cage," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 43, pp. 15093–15095, 2010.
- [77] I. V. Kuvychko *et al.*, "Soluble chlorofullerenes C<sub>60</sub>Cl<sub>2,4,6,8,10</sub>. synthesis, purification, compositional analysis, stability, and experimental/theoretical structure elucidation, including the X-ray structure of C<sub>1</sub>-C<sub>60</sub>Cl<sub>10</sub>," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 18, pp. 6443–6462, 2010.
- [78] C. Y. Zhi, Y. Bando, T. Terao, C. C. Tang, H. Kuwahara, and D. Golberg, "Chemically activated boron nitride nanotubes," *Chem. - An Asian J.*, vol. 4, no. 10, pp. 1536–1540, 2009.
- [79] A. S. Nazarov *et al.*, "Functionalization and dispersion of hexagonal boron nitride (h-BN) nanosheets treated with inorganic reagents," *Chem. - An Asian J.*, vol. 7, no. 3, pp. 554–560, 2012.
- [80] Y. Lin, T. V. Williams, T. B. Xu, W. Cao, H. E. Elsayed-Ali, and J. W. Connell, "Aqueous dispersions of few-layered and monolayered hexagonal boron nitride nanosheets from sonication-assisted hydrolysis: Critical role of water," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 6, pp. 2679–2685, 2011.
- [81] T. Sainsbury *et al.*, "Oxygen radical functionalization of boron nitride nanosheets," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 45, pp. 18758–18771, 2012.
- [82] A. Pakdel, Y. Bando, and D. Golberg, "Plasma-assisted interface engineering of boron nitride nanostructure films," *ACS Nano*, vol. 8, no. 10, pp. 10631–10639, 2014.
- [83] X. F. Jiang *et al.*, "Recent Progress on Fabrications and Applications of Boron Nitride Nanomaterials: A Review," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 6, pp. 589–598, 2015.
- [84] D. Lee, B. Lee, K. H. Park, H. J. Ryu, S. Jeon, and S. H. Hong, "Scalable exfoliation process for highly soluble boron nitride nanoplatelets by hydroxide-assisted ball milling," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 2, pp. 1238–1244, 2015.

- [85] F. Xiao *et al.*, "Edge-Hydroxylated Boron Nitride Nanosheets as an Effective Additive to Improve the Thermal Response of Hydrogels," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 44, pp. 7196–7203, 2015.
- [86] T. Ikuno, T. Sainsbury, D. Okawa, J. M. J. Frechet, and A. Zettl, "Amine-functionalized boron nitride nanotubes," *Solid State Commun.*, vol. 142, no. 11, pp. 643–646, 2007.
- [87] Y. Liao *et al.*, "Chemical sharpening, shortening, and unzipping of boron nitride nanotubes," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 28, pp. 4497–4506, 2014.
- [88] W. Lei, V. N. Mochalin, D. Liu, S. Qin, Y. Gogotsi, and Y. Chen, "Boron nitride colloidal solutions, ultralight aerogels and freestanding membranes through one-step exfoliation and functionalization," *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 8849, 2015.
- [89] S.-Y. Xie, W. Wang, K. a S. Fernando, X. Wang, Y. Lin, and Y.-P. Sun, "Solubilization of boron nitride nanotubes.," *Chem. Commun. (Camb).*, no. 29, pp. 3670–3672, 2005.
- [90] Y. Lin, T. V. Williams, and J. W. Connell, "Soluble, exfoliated hexagonal boron nitride nanosheets," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 1, pp. 277–283, 2010.
- [91] D. Golberg, Y. Bando, C. C. Tang, and C. Y. Zhi, "Boron Nitride Nanotubes," *Advanced Materials*, vol. 19, no. 18. pp. 2413–2432, 2007.
- [92] C. Zhi *et al.*, "Characteristics of boron nitride nanotube-polyaniline composites," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 44, no. 48, pp. 7929–7932, 2005.
- [93] X. Huang, C. Zhi, P. Jiang, D. Golberg, Y. Bando, and T. Tanaka, "Polyhedral oligosilsesquioxane-modified boron nitride nanotube based epoxy nanocomposites: An ideal dielectric material with high thermal conductivity," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 14, pp. 1824–1831, 2013.
- [94] G. Ciofani *et al.*, "A simple approach to covalent functionalization of boron nitride nanotubes," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 374, no. 1, pp. 308–314, 2012.

- [95] A. Bhattacharya, S. Bhattacharya, and G. P. Das, "Band gap engineering by functionalization of BN sheet," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 85, no. 3, 2012.
- [96] X. Li, J. Zhao, and J. Yang, "Semihydrogenated BN sheet: a promising visible-light driven photocatalyst for water splitting.," *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 1858, 2013.
- [97] O. L. Krivanek *et al.*, "Atom-by-atom structural and chemical analysis by annular dark-field electron microscopy.," *Nature*, vol. 464, no. 7288, pp. 571–574, 2010.
- [98] J. Lu *et al.*, "Order-disorder transition in a two-dimensional boron-carbon-nitride alloy.," *Nat. Commun.*, vol. 4, no. May, p. 2681, 2013.
- [99] K. Suenaga and M. Koshino, "Atom-by-atom spectroscopy at graphene edge.," *Nature*, vol. 468, no. 7327, pp. 1088–1090, 2010.
- [100] J. Zhang *et al.*, "Real-space identification of intermolecular bonding with atomic force microscopy.," *Science*, vol. 342, no. 6158, pp. 611–4, 2013.
- [101] D. G. De Oteyza *et al.*, "Direct imaging of covalent bond structure in single-molecule chemical reactions.," *Science*, vol. 340, no. 6139, pp. 1434–7, 2013.
- [102] V. K. Goyal, "Thermal Characterization of Nanostructures and Advanced Engineered Materials," University of California, 2011.
- [103] A. A. Goyal, V.K; Teweldebrhan, D.; Balandin, "Pseudo-Superlattices of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Topological Insulator Films with Enhanced Thermoelectric Performance," in *Functional two-dimensional layered materials, from graphene to topological insulators*, 2011, p. 6.
- [104] A. A. Yu, J., Liu, G., Goyal, V., Sumant, A.V. and Balandin, "Yu, J., Liu, G., Goyal, V., Sumant, A.V. and Balandin, A.A., "Top-gate Graphene-on-UNCD Transistors withanced Performance," *Proc. MRS*, 2011.
- [105] H. Ebadi-Dehaghani and M. Nazempour, "Thermal conductivity of nanoparticles filled polymers," *Smart Nanoparticles Technol.*, pp. 519–534, 2012.

- [106] D. Tritt T.M.; Weston, "Measurement techniques and considerations for determining thermal conductivity of bulk materials," in *Thermal conductivity theory, properties, and applications*, vol. 75, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2004, pp. 187–203.
- [107] "Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity, TA Instruments." [Online]. Available: <http://www.tainstruments.com/wp-content/uploads/BROCH-ThermalConductivityDiffusivity-2014-EN.pdf>.
- [108] "DETERMINATION OF THERMAL CONDUCTIVITY." [Online]. Available: <http://tpm.fsv.cvut.cz/student/documents/files/BUM1/Chapter16.pdf>.
- [109] P. O. et. al. Ushie, "DETERMINATION OF THERMAL CONDUCTIVITY OF SOME MATERIALS USING SEARLE'S BAR AND INGEN HOUSZ EXPERIMENTAL METHODS," *J. Curr. Res. Sci.*, vol. 2, no. 1, pp. 63–66, 2014.
- [110] I. O. et. al. Owate, "A device for thermal conductivity measurement in a developing economy," *Sci. Res. Essay*, vol. 2, no. 4, pp. 122–126, 2007.
- [111] W. Callister, "Appendix B" *Materials Science and Engineering. An introduction*, John Wiley & Sons, 2003.
- [112] T. I. Thermests, "History.6 - Lee's Disc Method," 2005. [Online]. Available: <https://www.thermtest.com/2015/10/History-6-Lee-s-Disc-Method>.
- [113] P. Krupa and S. Malinaric, "Using the Transient Plane Source Method for Measuring Thermal Parameters of Electroceramics," *Int. J. Math. Comput. Physics, Electr. Comput. Eng.*, vol. 8, no. 5, pp. 735–740, 2014.
- [114] S. E. Gustafsson, "Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 62, no. 3, pp. 797–804, 1991.
- [115] T.-G. Chen, P. Yu, R.-H. Chou, and C.-L. Pan, "Phonon thermal conductivity suppression of bulk silicon nanowire composites for efficient thermoelectric conversion," *Opt. Express*, vol. 18, no. S3, p. A467, 2010.
- [116] A. Ashraf, "Thermal Conductivity Measurement by Hot Disk Analyser," 2016.

- [117] R. J. Warzoha and A. S. Fleischer, "Determining the thermal conductivity of liquids using the transient hot disk method. Part I: Establishing transient thermal-fluid constraints," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 71, pp. 779–789, 2014.
- [118] S. A. Al-Ajlan, "Measurements of thermal properties of insulation materials by using transient plane source technique," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 26, no. 17–18, pp. 2184–2191, 2006.
- [119] Y. He, "Rapid thermal conductivity measurement with a hot disk sensor: Part 2. Characterization of thermal greases," *Thermochimica Acta*, vol. 436, no. 1, pp. 130–134, 2005.
- [120] "TCi Thermal Conductivity Analyser; C-Therm Technologies." .
- [121] C.-T. Technologies, "Modified Transient Plane Source (MTPS): Theory of Operation." [Online]. Available: [http://www.axelproducts.com/downloads/C-Therm\\_MTPS\\_Theory\\_of\\_Operation.pdf](http://www.axelproducts.com/downloads/C-Therm_MTPS_Theory_of_Operation.pdf).
- [122] A. et. al. Harris, "Measuring the thermal conductivity of heat transfer fluids via the modified transient plane source (MTPS)," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 116, no. 3, pp. 1309–1314, 2014.
- [123] E. Penner, "Thermal conductivity of frozen soils," *Can. J. Earth Sci.*, vol. 7, no. 3, pp. 982–987, 1970.
- [124] B. . et. al. Pilkington, "Development of a Probe for Measuring In-situ the Thermal Properties of Building Materials," in *Conference on Passive and Low Energy Architecture*, 2006.
- [125] K. Winterkorn, "Suggested Method of Test for Thermal Resistivity of Soil by the Thermal Probe," in *ASTM: Symposia Papers and STPs*, 1970.
- [126] W. Woodside, "Probe for Thermal Conductivity Measurement of Dry and Moist Materials," *Soc. Heat. Air-Conditioning Engrs. Journal, Pip. Air Cond.*, vol. 30, no. 9, pp. 163–170, 1958.
- [127] "Darstellung des Heizdrahtes der 'hot wire - Methode.'" .

- [128] M. J. Assael, K. D. Antoniadis, and W. A. Wakeham, "M. J. Assael, K. D. Antoniadis, W. A. Wakeham, *Int. J. Thermophys.* 31 (2010) 1051-1072," *Int. J. Thermophys.*, vol. 31, pp. 1051–1072, 2010.
- [129] W. R. Davis, "Hot-Wire Method for the Measurement of the Thermal Conductivity of Refractory Materials," in (Eds.) *Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods*, vol. 1, New York, Amerika: Plenum Press, 1984, p. 161.
- [130] A. E. Wechsler, "The Probe Method for Measurement of Thermal Conductivity," in (Eds.) *Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods*, New York, Amerika: Plenum Press, 1992, p. 281.
- [131] L. Vozár, "A Computer-Controlled Apparatus for Thermal Conductivity Measurement by the Transient Hot Wire Method," *J. Therm. Anal.*, vol. 46, pp. 495–505, 1996.
- [132] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, and G. L. Abbott, "Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity," *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 9, pp. 1679–1684, 1961.
- [133] G. . et. al. Penvo, "THERMAL PROPERTIES MEASUREMENTS USING LASER FLASH TECHNIQUE AT CRYOGENIC TEMPERATURE," in *Proceedings of the 2001 Particle Accelerator Conference*, 2001.
- [134] M. Boutinguiza, F. Lusquiños, J. Pou, R. Soto, F. Quintero, and R. Comesaña, "Thermal properties measurement of slate using laser flash method," *Opt. Lasers Eng.*, vol. 50, no. 5, pp. 727–730, 2012.
- [135] W. N. Dos Santos, P. Mummery, and A. Wallwork, "Thermal diffusivity of polymers by the laser flash technique," *Polym. Test.*, vol. 24, no. 5, pp. 628–634, 2005.
- [136] W. Woebcken and K. Stockert, *Kunststoff Lexikon*, 9. Auflage. | Hanser Verlag, München Wien, 1997.
- [137] T. Baba and A. Ono, "Improvement of the Laser Flash Method to Reduce Uncertainty in Thermal Diffusivity Measurements," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 12, 2001.

- [138] "Measurement of Thermal Diffusivity Using the Flash Method." [Online]. Available: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5613#4>.
- [139] H. Wang and M. Sen, "Analysis of 3  $\omega$  method for thermal conductivity measurement Introduction," pp. 1–29, 2008.
- [140] D. G. Cahill and R. O. Pohl, "Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau," *Phys. Rev. B*, vol. 35, no. 8, pp. 4067–4073, 1987.
- [141] L. Lu, W. Yi, and D. L. Zhang, "3  $\omega$  Method for Specific Heat and Thermal Conductivity Measurements," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 72, no. 7, pp. 2996–3003, 2001.
- [142] D. G. Cahill, "Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: The 3 $\omega$  method," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 61, no. 2, pp. 802–808, 1990.
- [143] L. Lu, W. Yi, and D. L. Zhang, "3 $\omega$  method for specific heat and thermal conductivity measurements," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 72, no. 7, pp. 2996–3003, 2001.
- [144] L. Qiu, X. H. Zheng, G. P. Su, and D. W. Tang, "Design and application of a freestanding sensor based on 3 $\omega$  technique for thermal-conductivity measurement of solids, liquids, and nanopowders," *Int. J. Thermophys.*, vol. 34, no. 12, pp. 2261–2275, 2013.
- [145] D. G. Cahill, M. Katiyar, and J. R. Abelson, "Thermal conductivity of a-Si:H thin films," *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 9, pp. 6077–6081, 1994.
- [146] S. M. Lee and D. G. Cahill, "Heat transport in thin dielectric films," *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 6, pp. 2590–2595, 1997.
- [147] Y. K. Koh *et al.*, "Comparison of the 3 $\omega$  method and time-domain thermoreflectance for measurements of the cross-plane thermal conductivity of epitaxial semiconductors," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 5, 2009.
- [148] J. König and M. Winker, "Time Domain Thermal Reflectance (TDTR) MEASURING THE THERMAL CONDUCTIVITY OF THIN Films," *FRAUNHOFER INSTITUT e F o R P h y s i c a l M easurement te c h n i q u e s I P M*.



- [149] E. K. Rafeld, "Industrial High-Temperature Thermal Conductivity Measurements/Review," 2014. [Online]. Available: [http://projects.npl.co.uk/thermo/docs/20141106\\_stakeholder\\_cttee/ptb-2.pdf](http://projects.npl.co.uk/thermo/docs/20141106_stakeholder_cttee/ptb-2.pdf).
- [150] E. K. Rafeld, "Industrial High-Temperature Thermal Conductivity Measurements/Review," 2014. .
- [151] "TCi Thermal Conductivity Analyser; C-Therm Technologies." [Online]. Available: [http://ctherm.com/products/tci\\_thermal\\_conductivity/](http://ctherm.com/products/tci_thermal_conductivity/).
- [152] "Transient line source; Thermtest Thermophysical Instruments." [Online]. Available: <https://www.thermtest.com/2015/10/History-7-Transient-Line-Source-Method>.
- [153] "Thermal Conductivity Tester: furnace/hot-wire method; Netzsch." [Online]. Available: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/thermal-diffusivity-conductivity/tct-426/>.
- [154] J. Strutt and (Rayleigh), "On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium," *Phil. Mag.*, p. 481, 1892.
- [155] J. C. Maxwell, "A treatise on electricity and magnetism | Vol. 1," *Clarendon Press*, vol. 1. 1873.
- [156] A. G. Every, Y. Tzou, and R. Hasselmann, "The effect of particle size on the thermal conductivity of zns/diamond composites," *Acta Met. Mater*, vol. 40, no. 1, p. 123, 1992.
- [157] A. Devpura, P. E. Phelan, and R. S. Prasher, "Size effects on the thermal conductivity of polymers laden with highly conductive filler particles," *Microscale Thermophys. Eng.*, vol. 5, no. 177, 2001.
- [158] D. P. H. Hasselman and L. F. Johnson, "Effective Thermal Conductivity of Composites with Interfacial Thermal Barrier Resistance," *J. Compos. Mater.*, vol. 21, no. 6, pp. 508–515, 1987.
- [159] R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, "Transport Phenomena," *Wiley*, 2007. .

- [160] A. Eucken, "Die Wärmeleitfähigkeit Keramischer, Fester Stoffe – Ihre Berechnung aus der Wärmeleitfähigkeit der Bestandteile," *VDI Forschungsheft 353, Beilage zu, Forschung auf dem Ggebiete des Ingenieurwesens*, 1932.
- [161] H. C. Burger, "No Title," *Phys. Zs. 20*, vol. 73, 1915.
- [162] R. Hamilton and O. Crosser, "Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems," *Ind. Eng. Chem. ...*, vol. 1, no. 3, pp. 187–191, 1962.
- [163] G. E. Youngblood, "Effect of thermal expansion mismatch on the thermal diffusivity of glass-ni composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 581, 1980.
- [164] E. T. Swartz and R. O. Pohl, "Thermal boundary resistance," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 61, no. 3, pp. 605–668, 1989.
- [165] Y. Benveniste and T. Miloh, "The effective conductivity of composites with imperfect thermal contact at constituent interfaces," *Int. J. Eng. Sci.*, vol. 24, no. 9, pp. 1537–1552, 1986.
- [166] Y. Benveniste, "Effective thermal conductivity of composites with a thermal contact resistance between the constituents: Nondilute case," *J. Appl. Phys.*, vol. 61, no. 8, pp. 2840–2843, 1987.
- [167] Bruggema and D. A. G. N, "Berechnung von verschiedener physikalischer Konstanten von Heterogenen Substanzen," *Ann. Phys.*, vol. 24, pp. 636–664, 1935.
- [168] R. Landauer, "The electrical resistance of binary metallic mixtures," *J. Appl. Phys.*, vol. 23, no. 7, pp. 779–784, 1952.
- [169] N. Sivestre, "Advanced Computational Nanomechanics," John Wiley & Sons, 2016, p. 12.
- [170] W. Evans and et.al., "Effect of aggregation and interfacial thermal resistance on thermal conductivity of nanocomposites and colloidal nanofluids," *Int. J. Heat Mass Transf.*, no. 51, pp. 1431–1438, 2008.
- [171] J. Ordonez-Miranda, "Thermal Conductivity of Particulate Nanocomposites," in *n Nanoscale Science and Technology 16* .

- [172] C.-W. Nan, R. Birringer, D. R. Clarke, and H. Gleiter, "Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance," *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 10, p. 6692, 1997.
- [173] R. Tavangar, J. M. Molina, and L. Weber, "Assessing predictive schemes for thermal conductivity against diamond-reinforced silver matrix composites at intermediate phase contrast," *Scr. Mater.*, vol. 56, no. 5, pp. 357–360, 2007.
- [174] A. Devpura, P. E. Phelan, and R. S. Prasher, "Percolation theory applied to the analysis of thermal interface materials in flip-chip technology," in *ITHERM 2000. The Seventh Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (Cat. No.00CH37069)*, 2000, vol. 1, pp. 21–28.
- [175] A. Bejan and A. D. Kraus, *Heat Transfer Handbook*, vol. 53, no. 9, 2003.
- [176] M. Hu, S. Shenogin, and P. Keblinski, "Molecular dynamics simulation of interfacial thermal conductance between silicon and amorphous polyethylene," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 24, 2007.
- [177] R. Kochetov, A. V. Korobko, T. Andritsch, P. H. F. Morshuis, S. J. Picken, and J. J. Smit, "Three-phase lewis-nielsen model for the thermal conductivity of polymer nanocomposites," in *Annual Report - Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP*, 2011, pp. 338–341.
- [178] R. Kochetov, "Modelling of the thermal conductivity in polymer nanocomposites and the impact of the interface between filler and matrix," *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 44, 2001.
- [179] G. E. Pike and C. H. Seager, "Percolation and conductivity: A computer study. I," *Phys. Rev. B*, vol. 10, no. 4, pp. 1421–1434, 1974.
- [180] Guoqing Zhang *et al.*, "A Percolation Model of Thermal Conductivity for Filled Polymer Composites," *J. Compos. Mater.*, vol. 44, no. 8, pp. 963–970, 2009.
- [181] Y. Agari and *et al.*, "Thermal Conductivity of a Polymer Filled with Particles in the Wide Range from Low to Super-High Volume Content," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 40, pp. 929–941, 1990.

- [182] M. Monde and Y. Mitsutake, "A new estimation method of thermal diffusivity using analytical inverse solution for one-dimensional heat conduction," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 44, pp. 3169–3177, 2001.
- [183] A. Salazar, J. M. Terron, A. Sánchez-Lavega, and R. Celorrio, "On the effective thermal diffusivity of fiber-reinforced composites," *Appl. Phys. Lett.* 80, 2002.
- [184] X.-Q. Fang, "Non-steady effective thermal conductivity of matrix composite materials with high volume concentration of particles," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 2, pp. 481–488, 2008.
- [185] X.-Q. Fang and T. Z. Liu, "Scattering of thermal waves and unsteady effective thermal conductivity of particular composites with functionally graded interface," *J. Compos. Mater.*, vol. 43, no. 21, pp. 2351–2369, 2009.
- [186] X.-Q. Fang, C. Hu, and D. Wang, "Scattering of thermal waves and non-steady effective thermal conductivity of composites with coated fibers," *Thermochim. Acta* 469, vol. 109–115, 2009.
- [187] O. J. Lee, K. H. Lee, T. Jin Yim, S. Young Kim, and K. P. Yoo, "Determination of mesopore size of aerogels from thermal conductivity measurements," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 298, no. 2–3, pp. 287–292, 2002.
- [188] O. J. Lee, K. H. Lee, T. J. Yim, S. Y. Kim, and K. P. Yoo, "Geometric structure and thermal conductivity of porous medium silica aerogel," *J Non-Cryst Solids* 298, pp. 925–931, 2009.
- [189] J.-J. Zhao, Y.-Y. Duan, X.-D. Wang, and B.-X. Wang, "Experimental and analytical analyses of the thermal conductivities and high-temperature characteristics of silica aerogels based on microstructures," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 1, p. 15304, 2013.
- [190] J. J. Zhao, Y. Y. Duan, X. D. Wang, and B. X. Wang, "A 3-d numerical heat transfer model for silica aerogels based on the porous secondary nanoparticle aggregate structure," *J. Non-Crystalline Solids* 358, pp. 1287–1297, 2012.

- [191] L. C. Davis and B. E. Artz, "Thermal conductivity of metal-matrix composites," *J. Appl. Phys.*, vol. 77, no. 4954, 1995.
- [192] C. F. Matt and M. E. Cruz, "Effective thermal conductivity of composite materials with 3-d microstructures and interfacial thermal resistance," *Numer. Heat Transf. Part A*, vol. 53, no. 577, 2008.
- [193] Y. Xu, M. Yamazaki, and K. Y. H. Wang, "Development of an internet system for composite design and thermophysical property prediction," *Mater. Trans.*, vol. 47, no. 8, p. 1882, 2006.
- [194] Y. Cong, Y. Zhang, Z. Hu, J. Liu, and Z. Cheng, "Modeling of the effective thermal conductivity of composite materials with FEM based on resistor networks approach," *Microsyst. Technol.*, vol. 16, no. 4, pp. 633–639, 2010.
- [195] J. Yvonnet and C. He, "Numerical modelling of the effective conductivities of composites with arbitrarily shaped inclusions and highly conducting interface," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, p. 2818, 2008.
- [196] H. Jopek and T. Strek, "Optimization of the effective thermal conductivity of a composite," *Convect. Conduct. heat Transf. ed. A. Ahsan, InTech*, 2011.
- [197] R. Nayak, D. P. Tarkes, and A. Satapathy, "A computational and experimental investigation on thermal conductivity of particle reinforced epoxy composites," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 3, pp. 576–581, 2010.
- [198] J. Flaquer, A. Ríos, A. Martín-Meizoso, S. Nogales, and H. Böhm, "Effect of diamond shapes and associated thermal boundary resistance on thermal conductivity of diamond-based composites," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 2, pp. 156–163, 2007.
- [199] K. Ganapathy, K. Singh, P. E. Phelan, and R. Prasher, "An effective unit cell approach to compute the thermal conductivity of composites with cylindrical particles," *J. Heat Transf.*, vol. 127, no. 553, 2005.
- [200] K. Sebeck, C. Shao, and J. Kieffer, "Structure, thermal, and mechanical properties of interfaces in pmc: A molecular simulation study," in *Proc. 18th International Conf. on Composite Materials*, 2001.

- [201] T. C. Clancy, S. J. V. Frankland, and J. A. Hinkley, "Prediction of Material Properties of Nanostructured Polymer Composites Using Atomistic Simulations," *Am. Inst. Aeronaut. Astronaut.*, 2009.
- [202] X. Huang, X. Huai, S. Liang, and X. Wang, "Thermal transport in si/ge nanocomposites," *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 42, no. 9, 2009.
- [203] Y. Zhou, B. Anglin, and A. Strachan, "Phonon thermal conductivity in nanolaminated composite metals via molecular dynamics," *J. Chem. Phys.*, vol. 127, 2007.
- [204] I. M. Joni, R. Balgis, T. Ogi, T. Iwaki, and K. Okuyama, "Surface functionalization for dispersing and stabilizing hexagonal boron nitride nanoparticle by bead milling," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 388, no. 1–3, pp. 49–58, 2011.
- [205] W. Q. Han and A. Zettl, "Functionalized boron nitride nanotubes with a stannic oxide coating: A novel chemical route to full coverage," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 8, pp. 2062–2063, 2003.
- [206] S.-L. Chung and J.-S. Lin, "Thermal Conductivity of Epoxy Resin Composites Filled with Combustion Synthesized h-BN Particles," *MDPI Mol.*, vol. 21, no. 670, 2016.
- [207] T. Sainsbury *et al.*, "Covalently functionalized hexagonal boron nitride nanosheets by nitrene addition," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 18, no. 35, pp. 10808–10812, 2012.
- [208] J. Hahn, "Herstellung und Charakterisierung dünner Schichten aus Bornitrid," Technische Universität Chemnitz, 1997.
- [209] N. Kostoglou, K. Polychronopoulou, and C. Rebholz, "Thermal and chemical stability of hexagonal boron nitride (h-BN) nanoplatelets," *Vacuum*, vol. 112, pp. 42–45, 2015.
- [210] X. Hou, Z. Yu, Y. Li, and K.-C. Chou, "Preparation and properties of hexagonal boron nitride fibers used as high temperature membrane filter," *Mater. Res. Bull.*, vol. 49, pp. 39–43, 2014.

- [211] L. Wang, R. Hang, Y. Xu, C. Guo, and Y. Qian, "From ultrathin nanosheets, triangular plates to nanocrystals with exposed (102) facets, a morphology and phase transformation of sp<sup>2</sup> hybrid BN nanomaterials," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 27, p. 14233, 2014.
- [212] K. Oda and T. Yoshio, "Oxidation kinetics of hexagonal boron nitride powder," *J. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 24, pp. 6562–6566, 1993.
- [213] V. A. Lavrenko and A. F. Alexeev, "High-temperature oxidation of boron nitride," *Ceram. Int.*, vol. 12, no. 1, pp. 25–31, 1986.
- [214] M. Engler, "Privatmitteilung," 2015.
- [215] Y. Xu and D. D. L. Chung, "Increasing the thermal conductivity of boron nitride and aluminum nitride particle epoxy-matrix composites by particle surface treatments," *Compos. Interfaces*, vol. 7, no. 4, pp. 243–256, 2000.
- [216] R. Murakami and et.al., "Preparation of Micron-Sized Poly(vinyl acetate) Particles by Suspension Polymerization Using Poly(vinyl alcohol)-Borate Complex Stabilizer," *Polym. J.*, vol. 25, no. 2, pp. 205–207, 1993.
- [217] J. V. Dawkins, S. S. Allen, and J. G. Bevington, "Aqueous Suspension Polymerizations," in *Comprehensive Polymer Science*, vol. 4, U. Pergamon Press, Oxford, Ed. 1989, p. 231.
- [218] R. Smolinski, "Thermoanalytische und Infrarotspektroskopische Untersuchungen am System Polyvinylalkohol / Borsäure," Dortmund, 2003.
- [219] C. A. Finch, "Polyvinyl Alcohol Developments," New York: Wiley-Verlag, 1992, p. 326.
- [220] S. Krimm, C. Y. Liang, and G. B. B. M. Sutherland, "Infrared spectra of high polymers. II. Polyethylene\*," *J. Chem. Phys.*, vol. 25, no. 3, pp. 549–562, 1956.
- [221] Y. Okada *et al.*, "Whitening of polyvinyl alcohol used as restoration material for Shohekgiga," *Polym. J.*, vol. 43, no. 1, pp. 74–77, 2011.
- [222] E. Fonseca, S. Fábria, and H. Sander, "Synthesis and Characterization of Poly (Vinyl Alcohol) Hydrogels and Hybrids for rMPB70 Protein Adsorption," *Mater. Res.*, vol. 9, no. 2, pp. 185–191, 2006.

- [223] H. Tadokoro, "Infrared Studies of Polyvinyl Alcohol by Deuteration of its OH Groups," *Bull. Chem. Soc. Japan*, vol. 32, no. 11, 1959.
- [224] "Spektrinterpretation organischer Moleküle," Universität Stuttgart.
- [225] J. F. Kenney and G. W. Willcockson, "Structure-Property relationships of poly(vinyl alcohol). III. Relationships between stereo-regularity, crystallinity, and water resistance in poly(vinyl alcohol)," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 1666.
- [226] R. Smolinski, "Thermoanalytische und Infrarotspektroskopische Untersuchungen am System Polyvinylalkohol / Borsäure," Dortmund, 2003.
- [227] G. Decher, "Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites," *Science (80-. )*, vol. 277, no. 5330, pp. 1232-1237, 1997.
- [228] Z. Peng and L. X. Kong, "A thermal degradation mechanism of polyvinyl alcohol/silica nanocomposites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, no. 6, pp. 1061-1071, 2007.
- [229] P. Alexy and et. al., "Blends of polyvinylalcohol with collagen hydrolysate thermal degradation and processing properties," *Macromol. Symp.*, vol. 170, no. 41, 2001.
- [230] J. W. Gilman and et.al., "Fire and Polymers II: Materials and tests for hazard prevention," *Am. Chem. Soc. Washingt. DC*, p. 161, 1994.
- [231] W. W. Zhao and et.al., "Radiation effects on the thermaldegradation of poly(vinyl chloride) and poly(vinyl alcohol)," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 36, no. 3089, 1998.
- [232] "Kontaktwinkelmessung (OFC, bio w-hs.de)." [Online]. Available: <http://www.bio.w-hs.de/OFC/Dokumente/Kontaktwinkelmessung.pdf>.
- [233] D. K. Owens and R. C. Wendt, "Estimation of the surface free energy of polymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 13, no. 8, pp. 1741-1747, 1969.
- [234] W. Rabel, "Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren," *Farben und Lacke*, vol. 77, no. 10, pp. 997-1005, 1971.



- [235] F. M. Fowkes, "Attractive forces at interfaces," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 56, no. 12, pp. 40–52, 1964.
- [236] Z. Han and R. Garret, "Overview of Polymer Nanocomposites as Dielectrics and Electrical Insulation Materials for Large High Voltage Rotating Machines," in *NSTI - Nanotech*, vol. 2, 2008, pp. 727–732.
- [237] J. Hou, G. Li, and et.al., "Preparation and characterization of surface modified boron nitride epoxy composites with enhanced thermal conductivity," *R. Soc. Chem.*, vol. 4, pp. 444282–44290, 2014.
- [238] J. Pyrhönen, T. Jokinen, and V. Hrabovcová, *Design of Rotating Electrical Machines*. 2008.
- [239] G. W. Lee, M. Park, J. Kim, J. I. Lee, and H. G. Yoon, "Enhanced thermal conductivity of polymer composites filled with hybrid filler," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, no. 5, pp. 727–734, 2006.
- [240] "Blattbildnersystem Rapid Koethen zur Herstellung von Prüfblättern aus Zellstoff, Holzstoffen, Halbstoffgemischen oder Ganzstoffen, entsprechend DIN EN ISO 5269-2 (DIN 54358)." [Online]. Available: <http://www.schroeder-prueftechnik.de/db/2-14.pdf>.
- [241] "Zellstoffprüfgeräte: Rapid Köthen Blattbildungsanlage." [Online]. Available: <http://www.frankpti.com/zellstoffprfgerte/rapid-kthen-blattbildungsanlage-automatisch-ds29.html>.
- [242] "Rapid Koethen; Xell sheet former." [Online]. Available: <http://xell.at/sheet-former/>.
- [243] M. Hesse, H. Meier, and B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie: 102 Tabellen*. Thieme Verlag, Stuttgart, 2005.
- [244] E. Gruber, "'Papier und Polymerchemie' - Vorlesungsskriptum zum Lehrgang „Papiertechnik" an der Dualen Hochschule Karlsruhe," pp. 1–15, 2011.
- [245] D. Damasch, R./ESK Ceramics GmbH. Kempten, "Bornitrid als multifunktionaler Füllstoff in Polymersystemen." .
- [246] R. B. Bradstreet, "Kjeldahl Method for Organic Nitrogen," *Anal. Chem.*, vol. 4, no. May, pp. 9–11, 1953.

- [247] M. Amin and T. H. Flowers, "Evaluation of Kjeldahl digestion method," *J. Res.*, vol. 15, no. 2, pp. 159–179, 2004.
- [248] J. Kjeldahl, "Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen," *J. Anal. Chem.*, pp. 366–382, 1883.
- [249] M. (Österreichisches F. für C. und T. Englisch and F. (Energy R. C. of the N. Bakker, "Chemische Methoden für feste Biomassebrennstoffe."
- [250] J. B. T. Hou Xiandeng, "Inductively Coupled Plasma–Optical Emission Spectrometry," *Spectrosc. Lett.*, vol. 42, no. 1, pp. 58–61, 2000.
- [251] R. H. Scott, V. a. Fassel, R. N. Kniseley, and D. E. Nixon, "Inductively coupled plasma-optical emission analytical spectrometry," *Anal. Chem.*, vol. 46, no. 1, pp. 75–80, 1974.
- [252] D. J. Butcher, "Advances in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry for Environmental Analysis," *Instrum. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 6, pp. 458–469, 2010.

# XV. Anhang

## Ergänzende Graphiken

### Kapitel V: Modifizierung von Bornitrid BN VSN 1363 mit Polyvinylalkohol

#### Punkt 3.3 Ergebnisse

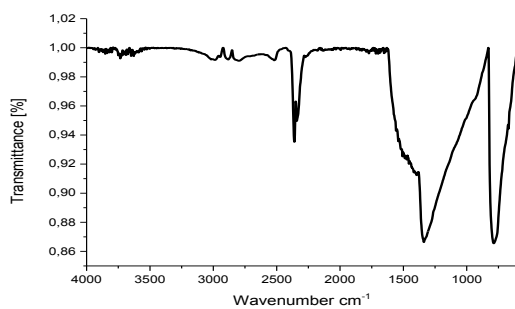


Abbildung 153 IR-Spektrum BN VSN 1363 mit 5 Gew.-% PVOH

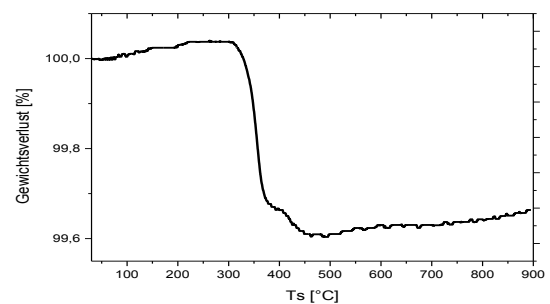


Abbildung 154 TGA-Kurve BN VSN 1363 mit 5 Gew.-% PVOH

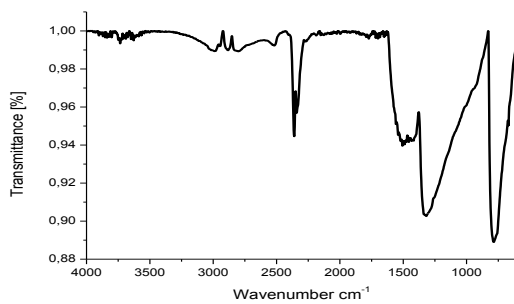


Abbildung 155 IR-Spektrum BN VSN 1363 mit 0,5 Gew.-% PVOH

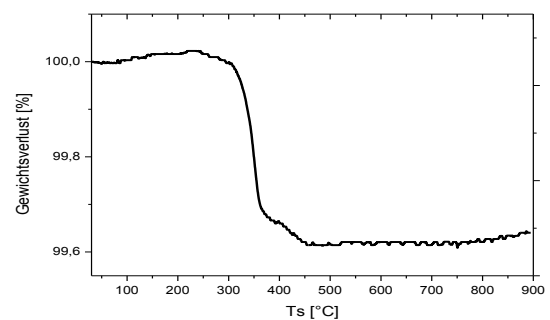


Abbildung 156 TGA-Kurve BN VSN 1363 mit 0,5 Gew.-% PVOH

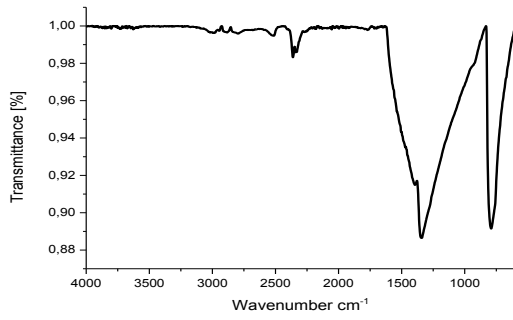


Abbildung 157 IR-Spektrum BN VSN 1363 mit 0,1 Gew.-% PVOH

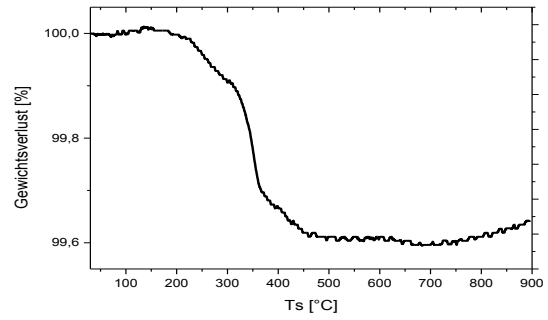


Abbildung 158 TGA-Kurve BN VSN 1363 mit 0,1 Gew.-% PVOH

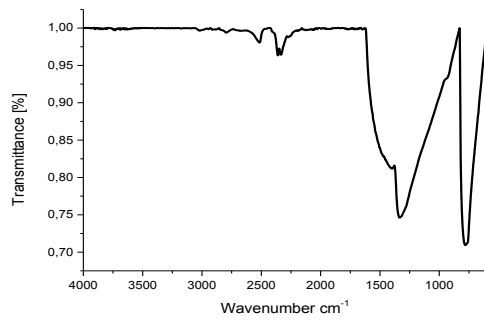


Abbildung IR-Spektrum BN VSN 1363 mit 0,01 Gew.-% PVOH

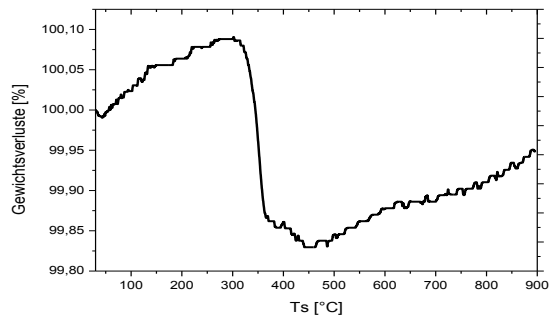


Abbildung 159 TGA-Kurve BN VSN 1363 mit 0,01 Gew.-% PVOH

---

# Ergänzende Graphiken

---

## Kapitel V: Modifizierung von Bornitrid BN VSN 1363 mit Polyvinylalkohol (

### Punkt 6.2: Ergebnisse

#### Punkt 6.2.1: Modifizierung von Bornitrid BN VSN 1363 mit Polyvinylalkohol hinsichtlich technischer Anwendung

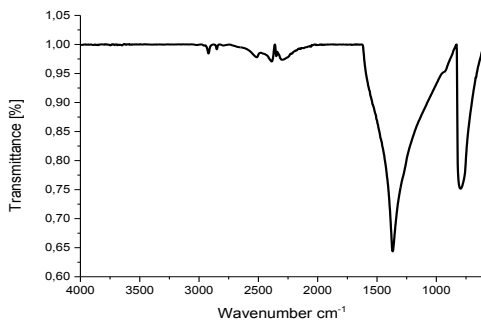


Abbildung 160 IR-Spektrum BN VSN 1363 mit 0,5 Gew.-% PVOH

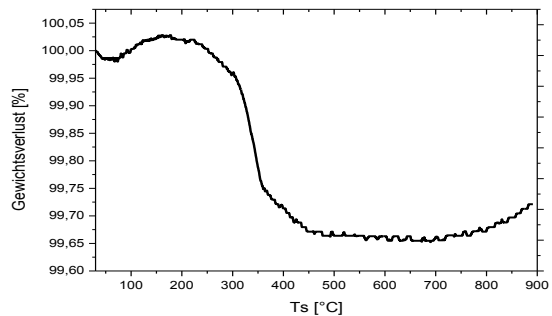


Abbildung 161 TGA-Kurve BN VSN 1363 mit 0,5 Gew.-% PVOH

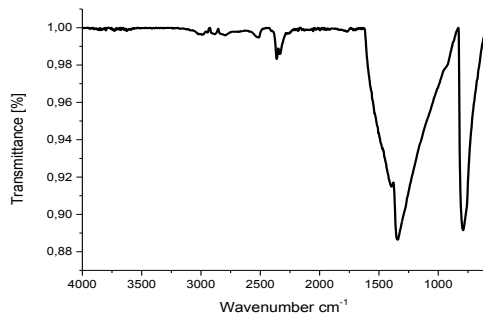


Abbildung 162 IR-Spektrum BN VSN 1363 mit 0,1 Gew.-% PVOH

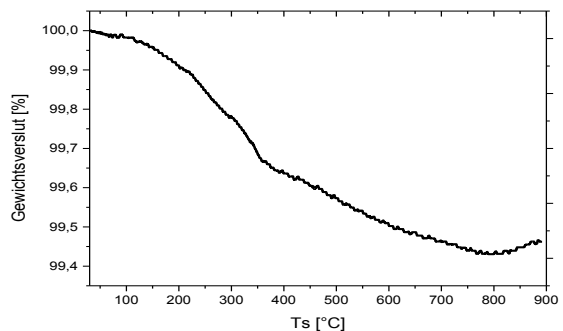


Abbildung 163 TGA-Kurve BN VSN 1363 mit 0,1 Gew.-% PVOH

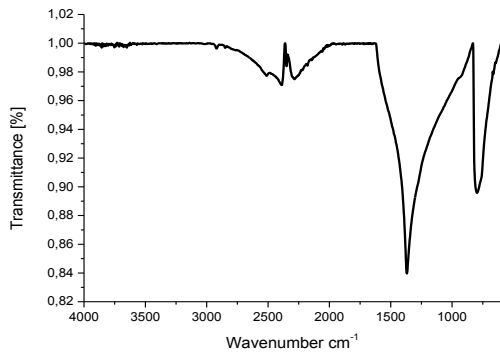


Abbildung 164 IR-Spektrum BN VSN 1363 mit 0,01 Gew.-% PVOH

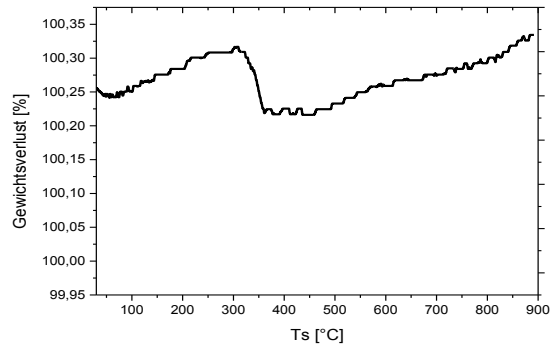


Abbildung 165 TGA-Kurve BN VSN 1363 mit 0,01 Gew.-% PVOH

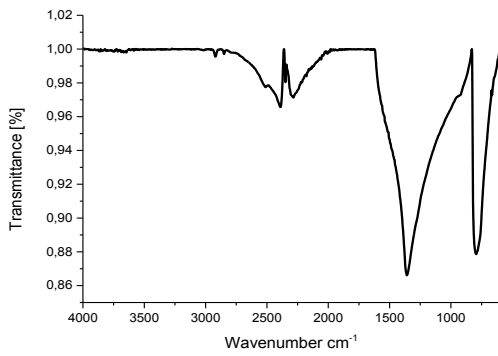


Abbildung 166 IR-Spektrum BN VSN 1363 mit 0,001 Gew.-% PVOH

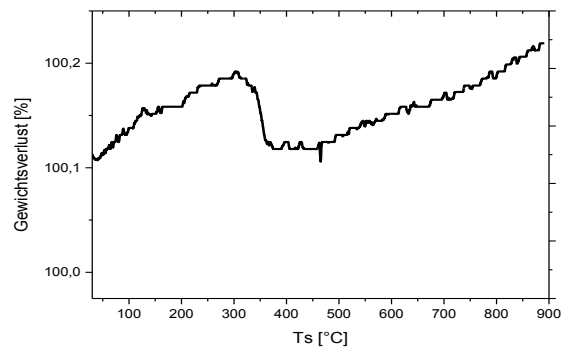


Abbildung 167 TGA-Kurve BN VSN 1363 mit Gew.-% 0,001 PVOH

---

## Ergänzende Abbildungen

---

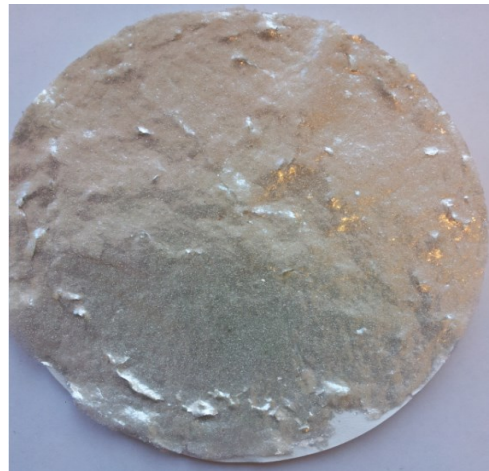
**Kapitel VII:** *Papierbildung aus wässriger Dispersion PVOH-modifizierter Bornitrid-Partikel*

**Punkt 3:** *Ergebnisse*

**Punkt 3.1:** *Versuchsreihe 1: BN-Glimmer Verhältnis: 1:15*



*Abbildung 168 Papierherstellung mit 5 Gew.-% PVOH*



*Abbildung 169 Papierherstellung mit 0,5 Gew.-% PVOH*



*Abbildung 170 Papierherstellung mit 0,1 Gew.-% PVOH*



*Abbildung 171 Papierherstellung mit 0,01 Gew.-% PVOH*



---

## Ergänzende Abbildungen

---

**Kapitel VII:** *Papierbildung aus wässriger Dispersion PVOH-modifizierter Bornitrid-Partikel*

**Punkt 3:** *Ergebnisse*

**Punkt 3.2:** *Versuchsreihe 1: BN-Glimmer Verhältnis: 1:1,5*



*Abbildung 172 Papier mit 0,5 Gew.-% PVOH-Lösung modifiziertem Bornitrid*



*Abbildung 173 Papier mit 0,1 Gew.-% PVOH-Lösung modifiziertem Bornitrid*



*Abbildung 174 Papier mit 0,01 Gew.-% PVOH-Lösung modifiziertem Bornitrid*



*Abbildung 175 Papier mit 0,001 %iger PVOH-Lösung modifiziertem Bornitrid*



## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

Abbildung 1 Schematische Darstellung einer Isolation.....	2
Abbildung 2 Hauptisolation: Verbund aus Glimmer und Reaktionsharz .....	2
Abbildung 3 Muskovit; Sammlung f. Glimmer, Geologische Wissenschaften, FU Berlin.....	6
Abbildung 4 Muskovit, Ziegler & Co, allbiz.de, ID 1144:182 .....	6
Abbildung 5 Phlogopit; johnbetts- fineminerals online museum .....	7
Abbildung 6 Phlogopit; Koksha valley .....	7
Abbildung 7 Biotit; R.Weller/Cochise College; skywalker.cochise.eduonline.....	8
Abbildung 8 Biotit; johnbetts-fineminerals.com; Mineralmuseum .....	8
Abbildung 9 Struktur von Muskovitglimmer .....	9
Abbildung 10 hexagonal (h-BN).....	16
Abbildung 11 rhombohedral (r-BN).....	16
Abbildung 12 wurzitartig (w-BN).....	17
Abbildung 13 kubisch (c-BN) .....	17
Abbildung 14 Zusammenfassung chemischer Funktionalisierungsstrategien von h-BN bulk- /Nanomaterialien [71].....	23
Abbildung 15 Hydroxylgruppen-tragender B-Precursor wird genutzt um die Kohlenstoffkomponente eines N-reichen C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Festkörpers zu ersetzen [71] .....	24
Abbildung 16 optimierte Konfigurationen von BN-Amin-Wechselwirkungen; a) NH <sub>2</sub> am N-Randatom; b) NH <sub>2</sub> am Boron-zigzag-Randatom; c) NH <sub>2</sub> am basal-plane N-Atom; d) NH <sub>2</sub> am basal-plane B-Atom; e) Reaktionsenthalpien für verschiedene, optimierte Geometrien der Konfigurationen a – d [71]. .....	26
Abbildung 17 Schematische Darstellung des Messprinzips eines „DTC-300 Thermal Conductivity Meters“.....	30
Abbildung 18 Schematische Darstellung des experimentellen Setups einer Hot-Disk 2500 (thermisch- konstanter Analysator) basierend auf der transient plance source – Methode (TPS) [115] .....	32
Abbildung 19 Modified transient plance source – Sensor [120] .....	33
Abbildung 20 Transient line source – Messgerät: Thermtest Portable’s TLS - 100.....	35
Abbildung 21 Darstellung des Einsatzes einer thermischen Nadel von „Thermtest Inc.“ für Wärmeleitfähigkeitsmessungen am Substrat .....	35
Abbildung 22 Bildliche Darstellung des Heizdrahtes für die “hot wire –Methode“ [127] .....	35
Abbildung 23 Messgerät von Thermtest “THL-L1” für die Messung der Wärmeleitfähigkeit mit der “hot-wire-Methode“ [128] .....	35
Abbildung 24 Funktionsprinzip zur Ermittlung der Temperaturleitfähigkeit mittels Laser-Flash- Methode am Beispiel des Netzsch LFA 427 [136] .....	37
Abbildung 25 Darstellung der Laserpulsation durch das Probenmaterial [132][137] .....	37

Abbildung 26 Schematische Darstellung der Probe mit einer Heizlinie.....	38
Abbildung 27 Aufbau für die thermische Charakterisierung dünner Schichten mit der 3-Omega-Methode.....	38
Abbildung 28 Leitfähigkeit des Komposits für verschiedene Werte der Biot Zahl.....	51
Abbildung 29 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan.....	59
Abbildung 30 Schematische Darstellung einer Oberflächenfunktionalisierung von Bornitridpartikeln mit Silanen (SCA = silane coupling agent) .....	60
Abbildung 31 IR-Spektren von BN 1298 (blau) und BN 1299 (rot).....	67
Abbildung 32 Kristallstruktur von hexagonalem Bornitrid [208] .....	67
Abbildung 33 TGA-Kurve von Bornitrid BN 1298 .....	68
Abbildung 34 TGA-Kurve von Bornitrid BN 1299 .....	68
Abbildung 35 REM-Aufnahme von Bornitrid BN 1299 (300-fache Vergrößerung).....	70
Abbildung 36 REM-Aufnahme von Bornitrid BN 1298 (300-fache Vergrößerung) .....	70
Abbildung 37 IR-Spektrum von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 4 .....	71
Abbildung 38 -IR Spektrum von Silan-modifiziertem Bornitrid des Ansatz 8.....	71
Abbildung 39 TGA-Kurve von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 4 .....	72
Abbildung 40 TGA-Kurve von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 8 .....	72
Abbildung 41 IR-Spektrum von Silan- modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 13 .....	72
Abbildung 42 TGA-Kurve von Silan- modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 13 .....	72
Abbildung 43 IR-Spektrum von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 19 .....	73
Abbildung 44 TGA-Kurve von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 19 .....	73
Abbildung 45 IR-Spektrum von Silan- modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 24 .....	74
Abbildung 46 IR-Spektrum von Silan- modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 25.....	74
Abbildung 47 TGA-Kurve von Silan- modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 24 .....	74
Abbildung 48 TGA-Kurve von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 25 .....	74
Abbildung 49 IR-Spektrum von Silan- modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 3 .....	75
Abbildung 50 IR-Spektrum von Silan- modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 4 .....	75
Abbildung 51 TGA-Kurve von Silan- modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 3 .....	75
Abbildung 52 TGA-Kurve von Silan- modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 4 .....	75
Abbildung 53 IR-Spektrum von Bornitrid BN VSN 1363 .....	76
Abbildung 54 TGA-Kurve von Bornitrid BN VSN 1363.....	76
Abbildung 55 IR-Spektrum von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 5 .....	77
Abbildung 56 von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 6 .....	77
Abbildung 57 TGA-Kurve von Silan- modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 5 .....	78
Abbildung 58 TGA-Kurve von Silan- modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 6 .....	78

Abbildung 59 IR-Spektrum von Silan- modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 7 .....	78
Abbildung 60 IR-Spektrum von Silan-modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 10 .....	78
Abbildung 61 TGA-Kurve von Silan- modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 7 .....	79
Abbildung 62 TGA-Kurve von Silan- modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 10 .....	79
Abbildung 63 IR-Spektrum von Silan- modifiziertem Bornitrid nach Ansatz 11 .....	79
Abbildung 64 TGA-Kurve von Silan-.....	79
Abbildung 65 IR-Spektrum von SnCl <sub>2</sub> -modifiziertem Bornitrid BN VSN 1363 .....	80
Abbildung 66 TGA-Kurve von SnCl <sub>2</sub> -modifiziertem Bornitrid BN VSN 1363 .....	80
Abbildung 67 IR-Spektrum von modifiziertem Bornitrid mit SnCl <sub>2</sub> und Silan .....	81
Abbildung 68 TGA Kurve von modifiziertem Bornitrid mit SnCl <sub>2</sub> und Silan .....	81
Abbildung 69 Übersichtsscan von Bornitrid modifiziert mit 5-facher Menge Silan nach Ansatz 4.....	82
Abbildung 70 Übersichtsscan von Bornitrid modifiziert mit 5-facher Menge Silan nach Ansatz 8.....	82
Abbildung 71 IR-Spektrum von reinem Polyvinylalkohol .....	88
Abbildung 72 IR-Spektrum von Bornitrid modifiziert mit 10 Gew.-% PVOH.....	90
Abbildung 73 TGA-Kurve von Bornitrid modifiziert mit PVOH 10 Gew.-%.....	91
Abbildung 74 Polyelektrolyte für layer-by-layer-Methode .....	96
Abbildung 75 Auftragung der Polyelektrolyte mittels Airbrush.....	98
Abbildung 76 Auftragung der Polyelektrolyte mittels Airbrush .....	98
Abbildung 77 Airbrush-Gefäß.....	98
Abbildung 78 IR-Spektrum von Bornitrid modifiziert mit 5 Gew.-% PVOH.....	99
Abbildung 79 TGA-Kurve von Bornitrid modifiziert mit 5 Gew.-% PVOH.....	100
Abbildung 80 IR-Spektrum der reinen Bornitridpartikel als Hintergrund .....	101
Abbildung 81 IR-Spektrum von reinem PVOH und von mit PVOH modifiziertem Bornitrid .....	101
Abbildung 82 Pyrolyse-Gaschromatogramme der Bornitridpartikel mit und ohne PVOH und von reinem PVOH .....	105
Abbildung 83 Kontaktwinkelmessgerät (links),graphische Darstellung Kontaktwinkel (rechts) [232]	107
Abbildung 84 Skizze eines Glimmer-Bornitrid-Harz-Composites .....	114
Abbildung 85 Versuchsaufbau Papierherstellung mit Büchnertrichter .....	115
Abbildung 86 Büchnertrichter mit Gimmerpapier von oben .....	115
Abbildung 87 Papier aus reinem Glimmer .....	115
Abbildung 88 Glimmer mit unmodifiziertem Bornitrid VSN 1363 .....	116
Abbildung 89 Glimmer + Bornitrid, modifiziert mit Silan (Großansatz) .....	117
Abbildung 90 Glimmer + Bornitrid, modifiziert mit Silan nach Ansatz 6.....	117
Abbildung 91 Glimmer + Bornitrid, modifiziert mit Silan nach Ansatz 6.....	117
Abbildung 92 reiner Glimmer .....	120

Abbildung 93 Papierherstellung mit 10 Gew.-% PVOH-modifiziertem Bornitrid.....	120
Abbildung 94 Papier mit 5 Gew.-% PVOH-modifiziertem Bornitrid .....	121
Abbildung 95 Bornitrid eingebettet im Harz, 300-fache Vergrößerung.....	122
Abbildung 96 Bornitrid eingebettet im Harz, 1.00K-fache Vergrößerung.....	122
Abbildung 97 Glimmer mit 20 Gew.-% Bornitrid, modifiziert mit 0,5 Gew.-% PVOH, 300-fache Vergrößerung .....	123
Abbildung 98 Glimmer mit 20 Gew.-% Bornitrid, modifiziert mit 0,5 Gew.-% PVOH, .....	123
Abbildung 99 Glimmer mit 20 Gew.-% Bornitrid, modifiziert mit 0,01 Gew.-% PVOH, 300-fache Vergrößerung .....	123
Abbildung 100 Glimmer mit 20 Gew.-% Bornitrid, modifiziert mit 0,01 Gew.-% PVOH, 1.00K-fache Vergrößerung.....	123
Abbildung 101 Rapid-Koethen Blattbildner von "Xell – sheet former" .....	125
Abbildung 102 Blattbildende Säule der Rapid Köthen Versuchsanlage.....	126
Abbildung 103 Dispergiersäule der Rapid Köthen Versuchsanlage .....	126
Abbildung 104 Blattbildende Säule der Rapid Köthen Versuchsanlage.....	126
Abbildung 105 Chromatogramm der Waschlösung, PVOH-Analyse.....	134
Abbildung 106 H-NMR Spektrum .....	136
Abbildung 107 C-NMR Spektrum .....	136
Abbildung 108 Spannungs-Dehnungs-Kurve eines Reissversuches [244].....	137
Abbildung 109 Zugprüfgerät zur Messung der Reisskraft von Glimmerpapieren .....	138
Abbildung 110 Glimmerstreifen zur Messung der Reisskraft von Glimmerpapieren .....	139
Abbildung 111 mit Harz verpresste Glimmerpapiere (3 Lagen).....	156
Abbildung 112 Probe für DTC zugeschnitten auf 5 cm Durchmesser .....	156
Abbildung 113 Skizze eines Harz/Glimmer/BN-Komposits .....	158
Abbildung 114 Graphische Darstellung der Wärmeleitfähigkeit gegen Temperatur .....	159
Abbildung 115 Graphische Darstellung der Wärmeleitfähigkeit gegen die Temperatur.....	160
Abbildung 116 Stempel für das Schleifen der Proben.....	161
Abbildung 117 Metallrahmen, 1,5 mm .....	163
Abbildung 118 3-Lagen Papier in Trennfolie; angepasst an Innenrahmen .....	163
Abbildung 119 verpresste Probe .....	163
Abbildung 120 graphische Darstellung der Wärmeleitfähigkeitswerte aus Versuchsreihe 1.....	164
Abbildung 121 graphische Darstellung der Wärmeleitfähigkeitswerte aus Versuchsreihe 2.....	165
Abbildung 122 graphische Darstellung der Wärmeleitfähigkeitswerte aus Versuchsreihe 3.....	166
Abbildung 123 Übersicht: graphische Darstellung der Mittelwerte der gemessenen Wärmeleitfähigkeit aus den 3 Versuchsreihen .....	167

Abbildung 124 Graphische Darstellung der gemessenen und der errechneten Werte für die Wärmeleitfähigkeit.....	170
Abbildung 125 Einwaage Glimmer und Zugabe von 10 Gew.-% an modifiziertem Bornitrid .....	175
Abbildung 126 Einwaage Glimmer und Zugabe von 10 Gew.-% an modifizierten Bornitrid.....	176
Abbildung 127 industrielle Papierherstellungsanlage.....	177
Abbildung 128 Endprodukt Glimmerpapier .....	177
Abbildung 129 Endprodukt Glimmerpapier .....	177
Abbildung 130 Wärmeleitfähigkeitswerte der industriell gefertigten Papiere .....	181
Abbildung 131 Isolationsverbundplatte mit 6 Lagen getränktem Papier .....	184
Abbildung 132 Vorrichtung für Tränkung im Vakuumtrockenschrank .....	185
Abbildung 133 Vakuumtrockenschrank für Tränkung.....	185
Abbildung 134 Fertiges Komposit (Glimmerlagen) nach Tränkung .....	185
Abbildung 135 reiner Glimmer im Harz, 100-fache Vergrößerung .....	186
Abbildung 136 reiner Glimmer im Harz, 300-fache Vergrößerung .....	187
Abbildung 137 reiner Glimmer im Harz, 1.00 K-fache Vergrößerung .....	187
Abbildung 138 reiner Glimmer im Harz, 3.00 K-fache Vergrößerung .....	187
Abbildung 139 Spots für EDX-Elementverteilung.....	188
Abbildung 140 EDX-Scan Spot 1 – reiner Glimmer.....	188
Abbildung 141 EDX-Scan Spot 2 – reiner Glimmer.....	189
Abbildung 142 EDX-Scan Spot 3 – reiner Glimmer.....	189
Abbildung 143 Glimmer mit 10 Gew.-%-Bornitrid (PVOH-modifiziert).....	190
Abbildung 144 Glimmer mit 10 Gew.-%Bornitrid (PVOH-modifiziert).....	190
Abbildung 145 Glimmer mit 10 Gew.-% Bornitrid (PVOH-modifiziert) .....	190
Abbildung 146 Glimmer mit 10 Gew.-% Bornitrid (PVOH-modifiziert) .....	191
Abbildung 147 EDX-Scan an verschiedenen Spots .....	192
Abbildung 148 EDX-Scan Spot 1 (Area 1) .....	192
Abbildung 149 EDX-Scan Spot 2 (Area 2) .....	192
Abbildung 150 EDX-Scan Spot 3 (Area 3) .....	193
Abbildung 151 Graphische Darstellung der Wärmeleitfähigkeit der Probe aus Versuchsreihe 1 .....	194
Abbildung 152 Graphische Darstellung der Wärmeleitfähigkeit der Probe aus Versuchsreihe 2 .....	195
Abbildung 153 IR-Spektrum BN VSN 1363 mit 5 Gew.-% PVOH .....	225
Abbildung 154 TGA-Kurve BN VSN 1363 mit 5 Gew.-% PVOH .....	225
Abbildung 155 IR-Spektrum BN VSN 1363 mit 0,5 Gew.-% PVOH .....	225
Abbildung 156 TGA-Kurve BN VSN 1363 .....	225
Abbildung 157 IR-Spektrum BN VSN 1363 mit 0,1 Gew.-% PVOH .....	226

Abbildung 158 TGA-Kurve BN VSN 1363 mit 0,1 Gew.-% PVOH .....	226
Abbildung 159 TGA-Kurve BN VSN 1363 mit 0,01 Gew.-% PVOH .....	226
Abbildung 160 IR-Spektrum BN VSN 1363 mit 0,5 Gew.-% PVOH .....	227
Abbildung 161 TGA-Kurve BN VSN 1363 mit 0,5 Gew.-% PVOH .....	227
Abbildung 162 IR-Spektrum BN VSN 1363 mit 0,1 Gew.-% PVOH .....	227
Abbildung 163 TGA-Kurve BN VSN 1363 mit 0,1 Gew.-% PVOH .....	227
Abbildung 164 IR-Spektrum BN VSN 1363 mit 0,01 Gew.-% PVOH .....	228
Abbildung 165 TGA-Kurve BN VSN 1363 mit 0,01 Gew.-% PVOH .....	228
Abbildung 166 IR-Spektrum BN VSN 1363 mit 0,001 Gew.-% PVOH .....	228
Abbildung 167 TGA-Kurve BN VSN 1363 mit Gew.-% 0,001 PVOH .....	228
Abbildung 168 Papierherstellung mit 5 Gew.-% PVOH .....	229
Abbildung 169 Papierherstellung mit 0,5 Gew.-% PVOH .....	229
Abbildung 170 Papierherstellung mit 0,1 Gew.-% PVOH .....	229
Abbildung 171 Papierherstellung mit 0,01 Gew.-% PVOH .....	229
Abbildung 172 Papier mit 0,5 Gew.-% PVOH-Lösung modifiziertem Bornitrid.....	230
Abbildung 173 Papier mit 0,1 Gew.-% PVOH-Lösung modifiziertem Bornitrid.....	230
Abbildung 174 Papier mit 0,01 Gew.-% PVOH-Lösung modifiziertem Bornitrid.....	230
Abbildung 175 Papier mit 0,001 %iger PVOH-Lösung modifiziertem Bornitrid.....	230

## TABELLENVERZEICHNIS

---

Tabelle 1 Zusammenfassung der Eigenschaften von Muskovit und Phlogopit [6].	10
Tabelle 2 Einsatz bzw. Anwendung von Glimmer [11].	12
Tabelle 3. Eigenschaften von niedrigdimensionalem und bulk hBN Materialien	20
Tabelle 4 Vergleich: stationäre vs. transiente Methoden	41
Tabelle 5 Beispiele zu Steady state Methoden: Gerät, Messbereich und Messgenauigkeit	42
Tabelle 6 Beispiele zu Transienten Methoden: Gerät, Messbereich und Messgenauigkeit	42
Tabelle 7 Auflistung der Experimente und Reaktionsbedingungen	62
Tabelle 8 Versuchsansätze und Reaktionsbedingungen für die Modifizierung in einem Wasser:Ethanol-Gemisch	63
Tabelle 9 Versuchsansätze und Reaktionsbedingungen für die Modifizierung in einem Wasser:Ethanol-Gemisch	64
Tabelle 10 Versuchsansätze und Reaktionsbedingungen für die Modifizierung in einem Wasser:Ethanol-Gemisch	65
Tabelle 11 Versuchsansätze und Reaktionsbedingungen für die Modifizierung in einem Wasser:Ethanol-Gemisch	65
Tabelle 12 Ansätze für die Modifizierung in Ethanol:Wasser-Gemisch	65
Tabelle 13 Elementzusammensetzung der Oberfläche von Bornitrid vor und nach der Modifizierung mit dem Organosilan 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (Geniosil GF 31).	83
Tabelle 14 Gewichtsverlust von modifizierten BN-Partikeln im Temperaturbereich zwischen 178 – 368 °C bei bestimmten Konzentrationen an PVOH.	91
Tabelle 15 Gewichtsverluste von mit PVOH modifiziertem Bornitrid im Temperaturbereich von 178 °C – 368 °C	100
Tabelle 16 Oberflächenspannung bzw. polarer und dispersiver Anteil von modifizierten und unmodifiziertem Bornitrid.	102
Tabelle 17 Kontaktwinkel von unmodifiziertem Bornitrid als Referenz	106
Tabelle 18 Kontaktwinkel von PVOH-modifizierten Bornitrid.	107
Tabelle 19 Oberflächenenergie und polarer/dispersiver Anteil von reinem und von modifiziertem Bornitrid	108
Tabelle 20 XPS-Daten: Elementverteilung an der Bornitridoberfläche in Abhängigkeit der PVOH-Konzentration	109
Tabelle 21 XPS-Daten: Elementverteilung an der Bornitridoberfläche in Abhängigkeit der beim Modifizierungsprozess eingesetzten Bornitridmenge	110
Tabelle 22 XPS-Daten: Elementverteilung an der Bornitridoberfläche in Abhängigkeit der beim Modifizierungsprozess eingesetzten Bornitridmenge	110

Tabelle 23 XPS-Daten der von 3M modifizierten Stichproben.....	112
Tabelle 24 Papiere aus reinem Glimmer: Auflistung der Trockenversuche/Variation der Parameter	127
Tabelle 25 Papierherstellungsversuche mit verschiedenen Konzentrationen an PVOH-modifizierten BN-Partikel und verschiedenen Mengen an Bornitrid im Papier .....	128
Tabelle 26 Reisskraftdaten aller Papiere, 0 bis 20 Gew.-% Bornitrid BN 1299 im Papier, Grammatur 160 g/m <sup>2</sup> .....	139
Tabelle 27 Reisskraftdaten der Referenzpapiere aus reinem Glimmer, Grammatur:160 g/m <sup>2</sup> und 180 g/m <sup>2</sup> .....	140
Tabelle 28 Reisskraftdaten des (160 g/m <sup>2</sup> ) mit modifiziertem BN VSN 1363 .....	141
Tabelle 29 Reisskraftdaten des Glimmers (180 g/m <sup>2</sup> ) mit modifiziertem BN VSN 1363.....	142
Tabelle 30 Reisskraft von Papieren mit 5-20% BN welches bei 25°C modifiziert wurde, Grammatur 180 g/m <sup>2</sup> .....	143
Tabelle 31 Reisskraft von Papieren mit 5-20% BN welches bei 8°C modifiziert wurde, Grammatur 180 g/m <sup>2</sup> .....	144
Tabelle 32 Reisskraft von Papieren aus Stabilitätstest 1, Grammatur 180 g/m <sup>2</sup> .....	145
Tabelle 33 Reisskraft von Papieren aus Stabilitätstest 2, Grammatur 180 g/m <sup>2</sup> .....	146
Tabelle 34 Reisskraft von Papieren aus Stabilitätstest 3, Grammatur 180 g/m <sup>2</sup> .....	147
Tabelle 35 Reisskraftwerte x-facher Mengen Bornitrid während des Modifizierungsprozesses/10 Gew.-% des jeweiligigen Bornitrids im Papier, Grammatur 160 g/m <sup>2</sup> .....	148
Tabelle 36 Reisskraft der Papiere mit dem von 3M modifizierten Bornitrid, Grammatur 180 g/m <sup>2</sup> ..	149
Tabelle 37 Wiederholung Stabilitätstest 2 (alte Pumpe), Grammatur 180 g/m <sup>2</sup> .....	150
Tabelle 38 Wiederholung Stabilitätstest 2 (neue Pumpe)Grammatur 180 g/m <sup>2</sup> .....	151
Tabelle 39 Wiederholung Reisskraftmessungen mit x-facher Menge BN im Papier, Grammatur 160 g/m <sup>2</sup> .....	152
Tabelle 40 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Reisskraftmessungen.....	153
Tabelle 41 Zusammenfassung der Reisskraftdaten aus den Wiederholungsversuche .....	153
Tabelle 42 Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten von reinem Glimmer zu Glimmer mit 20 Gew.-% modifiziertem Bornitrid und bestimmter Harzgehalt der Proben .....	159
Tabelle 43 Tabelle Proben und deren Wärmeleitfähigkeit .....	161
Tabelle 44 Wärmeleitfähigkeitswerte und Harzgehalte der Proben aus Versuchsreihe 1 .....	164
Tabelle 45 Wärmeleitfähigkeitswerte und Harzgehalte der Proben aus Versuchsreihe 2 .....	165
Tabelle 46 Wärmeleitfähigkeitswerte und Harzgehalte der Proben aus Versuchsreihe 3 .....	166
Tabelle 47 Mittelwerte der Wärmeleitfähigkeit und des Harzgehaltes.....	168
Tabelle 48 Wärmeleitfähigkeitswerte berechnet nach dem Maxwell-Modell und die durchschnittlich, gemessenen Wärmeleitfähigkeiten .....	170



Tabelle 49 Versuchskonzept für den industriellen Papierherstellungsversuch .....	173
Tabelle 50 Produktionsparameter für den industriellen Papierherstellungsversuch .....	174
Tabelle 51 Ergebnisse der Bestimmung des tatsächlichen Bornitridgehaltes .....	179
Tabelle 52 Reisskraft der industriell hergestellten Papiere .....	180
Tabelle 53 Wärmeleitfähigkeitswerte und Harzgehalte der Proben des industriell gefertigten Papiers .....	181
Tabelle 54 Wärmeleitfähigkeitswerte und Harzgehalte der getränkten Probe aus Versuchsreihe 1.	193
Tabelle 55 Wärmeleitfähigkeitswerte und Harzgehalte der getränkten Proben aus Versuchsreihe 2 .....	195

## VERZEICHNIS GLEICHUNGEN

---

Gleichung 1.....	4
Gleichung 2.....	5
Gleichung 3.....	6
Gleichung 4.....	7
Gleichung 5.....	17
Gleichung 6.....	18
Gleichung 7.....	18
Gleichung 8.....	18
Gleichung 9.....	18
Gleichung 10.....	28
Gleichung 11.....	28
Gleichung 12.....	34
Gleichung 13.....	44
Gleichung 14.....	45
Gleichung 15.....	45
Gleichung 16.....	45
Gleichung 17.....	45
Gleichung 18.....	46
Gleichung 19.....	46
Gleichung 20.....	46
Gleichung 21.....	47
Gleichung 22.....	48
Gleichung 23.....	49
Gleichung 24.....	49
Gleichung 25.....	49
Gleichung 26.....	69
Gleichung 27.....	80
Gleichung 28.....	94
Gleichung 29.....	94
Gleichung 30.....	95
Gleichung 31.....	169

## LEBENS LAUF

---

### Mag. Natasch Andraschek

Attemgasse 15

8010 Graz

Mobil: 0043/699 101 90 430

Email: [natascha.andraschek@gmail.com](mailto:natascha.andraschek@gmail.com)

### Persönliche Daten

**Geburtsdatum:** 3. Mai 1984  
**Geburtsort:** Steyr, Oberösterreich  
**Staatsangehörigkeit:** Österreich  
**Familienstand:** ledig

### Ausbildung

**1990 – 1994** Volksschule Steyr

**1994 – 1998** Bundesgymnasium Steyr, Schwerpunkt: Sprachen

**1998 – 2003** BHAK Steyr;  
Schwerpunkt: Medien, Journalismus, Marketing

**2003 – 2004** [Johannes Kepler Universität Linz](#)  
Studium: Wirtschaftswissenschaften & Soziologie

**2004 – 2010** [Karl Franzens Universität Graz](#)  
Diplomstudium Chemie,  
Studienzweig: Biochemie und Molekularbiologie  
Spezialisierung: Biophysik bzw. Strukturbiologie

## **Beruflicher Werdegang**

**2/2013 . 12/2016** **Montanuniversität Leoben, Department Kunststofftechnik, Lehrstuhl Chemie der Kunststoffe**

**Dissertantin/Researcher**

*Projekt: Entwicklung von Kompositmaterialien für Hochspannungsanwendungen*

**11/2012 - 1/2013** **Montanuniversität Leoben, Department Kunststofftechnik, Lehrstuhl Chemie der Kunststoffe**

**Wissenschaftliche Mitarbeiterin/Researcher**

*Projekt: „Synthesis and Structure-Property Relations of New Polymers as Gelling Agents for Silicone Solvents“*

- Synthesechemie
- Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)
- Infrarotspektroskopie (IR)
- Gaschromatographie/Massenspektrometrie ( GC-MS)

**12/2012 – 3/2013:** **Universitätsklinik für Orthopädie, LKH Graz**

**Studienkoordinatorin/wissenschaftliche Mitarbeiterin**

- Bereitstellen der Formulare
- Datenerfassung- und Auswertung sowie Interpretation
- Schnittstelle zwischen Ärzteteam, Pflorgeteam und Sponsor
- Patientenkontakt
- Koordination mit LKH Amsterdam, Stolzalpe Tirol
- Organisation des gesamten Studienablaufes
- Verfassen wissenschaftlicher Berichte/Publicationen

**12/2010 – 11/2012 FE Experimentelle Neurochirurgie, LKH Graz**

**wissenschaftliche Mitarbeiterin**

- Koordination mit SONY DADC und Montanuniversität Leoben
- Entwicklung von nanostrukturierten Oberflächen
- Optimierung d. Oberflächen hinsichtlich Zellfunktionen
- Zellkultur, molekularbiologischen Analysen
- Datenauswertung, - interpretation sowie Präsentation
- Kurse: Präsentationstechnik, SSPS (Statistik)

**3/2008 – 1/2009 Profactor GmbH - Leading Innovations**

**Diplomandin**

- Projekt "Biologische u. Adsorptive Entfernung von H<sub>2</sub>S aus Biogas"
- Chemische Analytik (GC, GC-MS, Headspace, SPME etc. sowie sämtliche biochemischen und mikrobiologischen Analysen)
- Anlagenplanung und – optimierung
- Ermittlung verfahrenstechnischer Parameter
- Anzucht Mikroorganismen
- Mikrobiologische Charakterisierung d. Aufwuchsoberfläche/Biofilms
- Einsatz, Charakterisierung und Optimierung alternativer Trägermaterialien für Biofiltereinsatz

## Berufsrelevante Praktika

07/2012

### **SKF AG Österreich**

#### **Fachpraktikantin Qualitätsmanagement Chemielabor**

- Emulsionsuntersuchungen (Alkalität, pH, Nitrit, Aldehyd, Ölgehalt, Rostzahl, Gesamthärte)
- Konservier- & Waschmedienuntersuchungen (Restschmutz, Viskosität, Dichte, wässriger Auszug, Wassergehalt)
- Fettuntersuchungen (Penetration, Wassergehalt, Beständigkeit, Nitrit)
- Restschmutzuntersuchungen von Lagern & Komponenten (Gravimetrisch & Particle counting)
- Untersuchung Wareneingänge (Fette, Kühlschmierstoffe, Öle)
- Sonderuntersuchungen (Hydrauliköl, Konserverierungsrückstand)

## VERÖFFENTLICHUNGEN

---

### **Publikationen in referierten Journalen in referierten Journalen:**

N.Andraschek, A. J. Wanner, C. Ebner, G. Rieß: „*Mica/Epoxy-Composites in the Electrical Industry: Applications, Composites for Insulation, and Investigations on Failure Mechanisms for Prospective Optimizations*“, *Polymers*, vol. 9, xx – yy (2016), DOI: 10.3390/polym8050201)

M. Katschnig, S. Haubenwallner, U. Fasching, S. Patz, C. Trattnig, N. Andraschek, G. Grünbacher, M. Absenger, S. Laske, C. Holzer, W. Balika, G. Bauer, U. Schäfer: „*Effects of the polymeric niche on neural stem cell characteristics during primary culturing*“, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 25(5), 1339 - 1355 (2014). DOI: 10.1007/s10856-014-5155-y

Die Einreichung einer dritten Publikation ist für Ende Jänner 2017 geplant.

### **Vorträge:**

N. Andraschek. M. Göllles, G. Rieß, W. Kern: „*Influence of Different Modification Ways on the Sedimentation Behavior of Boron Nitride Applied in Coating Systems*“, *PPS 2014/ Europe-Africa PPS Conference, Tel Aviv/Israel*

### **Poster:**

N. Andraschek. C. Ebner, M. Göllles, G. Rieß, W. Kern: „*Influence of Different Modification Ways on the Sedimentation Behavior of Boron Nitride Applied in Coating Systems*“, *Pacificchem 2015 Conference, Honolulu/Hawaii*

N. Andraschek. C. Ebner, M. Göllles, G. Rieß, W. Kern: „*Einfluss verschiedenster Modifizierungen auf das Sedimentationsverhalten von Bornitrid für die Verwendung in Beschichtungssystemen*“, *25. Leobner Kunststoffkolloquium, Leoben/Österreich*