



(10) **DE 10 2017 108 079 A1** 2018.10.18

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2017 108 079.1**  
(22) Anmeldetag: **13.04.2017**  
(43) Offenlegungstag: **18.10.2018**

(51) Int Cl.: **B29C 70/06** (2006.01)  
*B29C 70/00* (2006.01)  
*B29C 70/20* (2006.01)  
*B29C 70/22* (2006.01)  
*C08J 5/04* (2006.01)  
*F28F 21/06* (2006.01)

(71) Anmelder:  
**Brandenburgische Technische Universität  
Cottbus-Senftenberg, 03046 Cottbus, DE**

(74) Vertreter:  
**Müller & Schubert Patentanwälte, 10629 Berlin,  
DE**

(72) Erfinder:  
**Seidlitz, Holger, Prof. Dr., 03172 Guben, DE; Kuke,  
Felix, 03046 Cottbus, DE; Knorr, Roland, 01968  
Senftenberg, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

<b>DE</b>	<b>10 2007 007 443</b>	<b>A1</b>
<b>DE</b>	<b>20 2012 012 293</b>	<b>U1</b>
<b>US</b>	<b>2016 / 0 091 265</b>	<b>A1</b>
<b>EP</b>	<b>2 641 031</b>	<b>B1</b>
<b>WO</b>	<b>2012/ 093 063</b>	<b>A1</b>

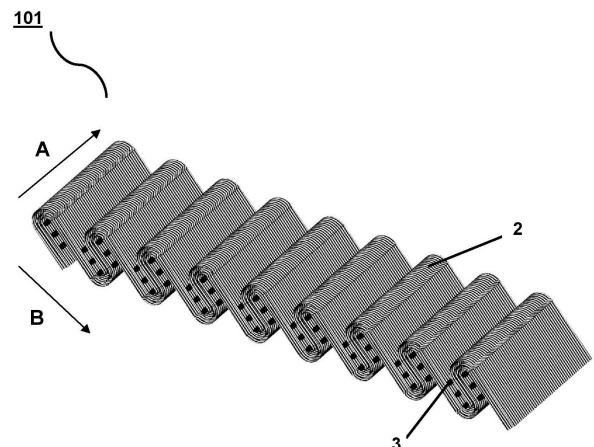
Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.**

(54) Bezeichnung: **Kohlenstofffaser-verstärkte Kunststoffplatte, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein flächiges Kohlenstofffaser-basiertes Kunststoffhalbzeug mit einer Länge und einer Breite, umfassend eine Polymermatrix und darin im Wesentlichen in Richtung der Länge des Kunststoffhalbzeugs ausgerichtete Kohlenstofffasern, die eine Wärmeleitfähigkeit in Faserrichtung von mindestens 300 W/m·K besitzen.

Weiterhin betrifft die Erfindung eine Kohlenstofffaser-verstärkte Kunststoffplatte, die eine Länge und eine Breite besitzt, bestehend aus mindestens zwei in Längsrichtung übereinander angeordneten Lagen des erfindungsgemäßen flächigen Kohlenstofffaser-basierten Kunststoffhalbzeugs. Darüber hinaus betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Kohlenstofffaser-verstärkte Kunststoffplatte, eine Heißpresse zur Durchführung des Verfahrens, und einen Plattenwärmeübertrager, in welchem die erfindungsgemäßen Kohlenstofffaser-verstärkte Kunststoffplatten angeordnet sind.



## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein flächiges Kohlenstofffaser-basiertes Kunststoffhalbzeug, eine daraus hergestellte Kohlenstofffaser-verstärkte Kunststoffplatte, deren Herstellung und Verwendung. Weiterhin betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

**[0002]** In vielen Industrieranwendungen hat sich der Plattenwärmeübertrager gegenüber alternativen Bauweisen durchgesetzt. Der Marktanteil der Plattensysteme am gesamten Markt der Wärmeübertragung beträgt mehr als 20 % mit stark steigender Tendenz. Zur Verbindung der Platten gibt es verschiedene Varianten mit jeweiligen Vor- und Nachteilen.

**[0003]** So sind im Stand der Technik geschraubte Plattenwärmeübertrager bekannt, die vor allem zur Kühlung und Erhitzung von Flüssigkeiten eingesetzt werden. Der Vorteil dieser Systeme liegt in der einfachen Wartung und Reinigung. Da die Profilplatten durch Druckplatten und ein Ankerzugsystem miteinander verschraubt sind, lassen sie sich in kurzer Zeit demontieren, reinigen oder austauschen. Betriebsdrücke bis 25 bar und Betriebstemperaturen von - 40 °C bis 180 °C können so realisiert werden. Diese Parameter werden durch die Elastomerdichtungen zwischen den Platten bestimmt die zudem eine eingeschränkte chemische Beständigkeit bei der thermischen Behandlung aggressiver Medien aufweisen.

**[0004]** Bekannt sind weiterhin gelötete Plattenwärmeübertrager, die aufgrund einer Vielzahl günstiger Eigenschaften hinsichtlich des Wirkungsgrades, der Druckfestigkeit, der Baugröße und der Wirtschaftlichkeit auf einem sehr breiten Anwendungsfeld zum Einsatz kommen. Die wichtigsten Bereiche sind hierbei die Verarbeitung von flüssigen Medien sowie die Verwendung als Verdampfer, Verflüssiger, Gaskühler und Drucklufttrockner. Anstelle einer Elastomer-Dichtung werden zwischen den Profilplatten Kupfer- oder Nickelbasisfolien platziert und das gesamte Profilplattenpaket im Vakuumofen hart verlötet. Die Lebensdauer dieser Plattensysteme wird je nach Anwendungsfall auf ca. 10 - 15 Jahre veranschlagt. Bei der Verarbeitung von sauerstoffhaltigem Trink- oder Kühlwasser hat sich jedoch gezeigt, dass schon nach sehr kurzen Betriebszeiten Korrosionsschäden vor allem am Kupferlot aufgetreten sind.

**[0005]** Bei aggressiven Medien wie beispielsweise Ammoniak oder bei hohen Druckbeanspruchungen über 25 bar und hohen Temperaturen über 200 °C ist der Einsatz von gedichteten Plattenwärmeübertragern sehr schwierig. Als Alternative zu gedichteten und gelöteten Systemen wurden semi-geschweißte oder vollverschweißte Plattenwärmeübertrager aus Edelstahl-, Nickel- und Titanlegierungen entwickelt. Bei semi-geschweißten Systemen sind jeweils zwei Platten miteinander verschweißt und bilden einen hermetisch dichten Strömungskanal für das zu verarbeitende kritische Medium. Die Strömungskanäle zwischen den einzelnen Kassetten führen das weniger kritische Medium und werden herkömmlich abgedichtet. Dadurch ist eine einfache Wartung durch den Austausch einzelner Plattenkassetten im Gegensatz zu vollverschweißten Plattensystemen jederzeit möglich. Jedoch werden sowohl für semi-geschweißte als auch für vollverschweißte Plattenwärmeübertrager aufgrund der hohen Druckbeanspruchung zusätzlich Druckgestelle vorgesehen, die auf der einen Seite einen höheren Systemdruck zulassen auf der anderen Seite aber das Systemgewicht deutlich erhöhen, was nachteilig ist.

**[0006]** Wesentlich für die Eigenschaften von Plattenwärmeübertragern sind die für die Platten verwendeten Materialien.

**[0007]** Für die Profilplatten von Plattenwärmeübertragern wird derzeit trotz der geringen Wärmeleitfähigkeit von ca.  $15 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$  hauptsächlich Edelstahl (Dichte  $\rho = 7,9 \text{ g/cm}^3$ ) als Plattenwerkstoff eingesetzt, um die geforderte Korrosions- und Medienbeständigkeit zu gewährleisten. Für hoch beanspruchende Flüssigkeiten ist es notwendig, aufwändigere Nickel-Chrom-Molybdän Legierungen zu verwenden, die neben der höheren Dichte ( $8,9 \text{ g/cm}^3$ ) auch eine niedrigere Wärmeleitfähigkeit ( $10,8 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ ) aufweisen.

**[0008]** Das hohe Materialgewicht, die geringe Wärmeleitfähigkeit sowie die Korrosionsanfälligkeit stellen insbesondere bei mobilen Anwendungen, wie z. B. bei Motoren für Kraftfahrzeuge, Flugzeuge und Schiffe einen erheblichen Nachteil dar. Zwar besitzen die hierbei installierten Wärmeübertrager einen vergleichsweise guten Wirkungsgrad, jedoch reduziert sich dieser, bei Betrachtung der Energiegesamtbilanz, entscheidend durch das hohe Eigengewicht und die Baugröße. Ein weiterer erheblicher Nachteil von konventionellen Plattenwärmeübertragern mit klassischen isotropen Konstruktionswerkstoffen für Profilplatten besteht in der Notwendigkeit von zusätzlichen Isolatoren zur Reduzierung des unerwünschten Wärmestroms an die Umgebung.

**[0009]** Um die heutzutage geforderten hohen Wärmeübertragungsraten realisieren zu können, mußte bislang eine hohe Anzahl an strömungsoptimierten Profilplatten in das Wärmeübertragungssystem eingebunden werden. Hieraus resultiert sowohl ein hohes Bauteilgewicht als auch ein erheblicher Platzbedarf für den Plattenwärmeübertrager. Die Korrosionsanfälligkeit der derzeit eingesetzten Werkstoffe konnte bislang nur durch aufwändige Beschichtungen begrenzt werden, die eine zusätzliche Verringerung der Wärmeleitung und eine Erhöhung des Bauteilgewichtes zur Folge haben.

**[0010]** Wie oben bereits erwähnt, werden im Stand der Technik für Plattenwärmeübertragungssysteme aufgrund der hohen Korrosionsbeständigkeit üblicherweise klassisch isotrope Profilplattenwerkstoffe verwendet.

**[0011]** Beispiele dafür sind Edelstahl ( $\rho = 7,9 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ;  $\lambda = 15 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ ), Kupferlegierungen ( $\rho = 8,9 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ;  $\lambda = 46 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ ) und Titanlegierungen ( $\rho = 4,6 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ;  $\lambda = 22 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ ) mit Plattenstärken zwischen  $t = 0,4 - 1,2 \text{ mm}$ , wobei  $\rho$  für Dichte und  $\lambda$  für Wärmeleitfähigkeit steht.

**[0012]** Aber auch die Verwendung alternativer Materialien ist bekannt. So wird bereits kunstharzimprägnierter Graphit in Plattenwärmeübertragern verwendet und zeichnet sich zumindest durch eine hohe Korrosionsbeständigkeit aus.

**[0013]** Auch ist der Einsatz Tantal-beschichteten Edelstahls bei Plattenwärmeübertragern, insbesondere beim Einsatz in Kontakt mit hochkorrosiven thermischen Flüssigkeiten bekannt. Tantal ist eines der korrosionsbeständigsten Metalle, jedoch aufgrund seiner hohen Dichte ( $16,65 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ) auch sehr schwer und zudem sehr teuer. Durch die hohe Korrosionsbeständigkeit soll gegenüber anderen hochbeständigen Werkstoffen wie Graphit, Siliziumkarbid oder Glas dennoch eine Verringerung der Betriebskosten erreicht werden. Um das umzusetzen ist eine spezielle Behandlungsmethode notwendig, die den eigentlichen Edelstahl-Wärmeübertrager an korrosionsgefährdeten Stellen mit einer Schicht aus Tantal versieht.

**[0014]** Durch die im Vergleich zu Metallen sehr geringen Werkstoffkosten werden auch Kunststoffe wie beispielsweise Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE) trotz ihrer äußerst geringen Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda = 0,017 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ ) vermehrt auch für den Einsatz in Plattenwärmeübertragern verwendet. Die hierfür verwendeten Platten sind üblicherweise mit einer Vielzahl an Kanälen durchsetzt, die eine große Übertragungsfläche ermöglichen sollen.

**[0015]** Im Stand der Technik besteht weiterhin ein Bedarf an Plattenwärmeübertragern, die hochwärmeleitende Platten umfassen, welche eine hohe Festigkeit besitzen. Weiterhin besteht ein Bedarf daran, dass die Platten auch gegen korrosive Medien beständig sind und leichter und kostengünstiger sind als Platten, welche aus Metallen und Metalllegierungen aufgebaut sind.

**[0016]** Im Stand der Technik existieren keine Plattenwärmeübertrager auf Basis von hoch wärmeleitfähigem Kohlenstofffaser-verstärktem Kunststoff (CFK). Entwicklungen im Bereich der Anwendung von Verbundwerkstoffen für Plattenwärmeübertrager verweisen ausschließlich auf die spezifischen Festigkeits- und Steifigkeitseigenschaften von Kohlenstofffasern durch eine parallel zur Bauteilebene ausgerichtete Faserorientierung. Jedoch sind im Stand der Technik keine Plattenwärmeübertragungssysteme bekannt, in denen die erfindungsgemäßen Kunststoffplatten eingesetzt werden.

**[0017]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und Platten für Plattenwärmeübertrager bereitzustellen, welche vorteilhaft sind gegenüber dem Stand der Technik.

**[0018]** Die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Platten gegenüber denen des Standes der Technik bewirken auch, dass damit ausgestattete Plattenwärmeübertrager vorteilhaft gegenüber Vorrichtungen des Standes der Technik sind. Insbesondere soll eine beträchtliche Steigerung der Energieeffizienz bei gleichzeitiger Senkung des Systemgewichts erzielt werden.

**[0019]** Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass vorteilhafte hochwärmeleitende Kohlenstofffaser-verstärkte Kunststoffplatten bereitgestellt werden können, die sich auch zur Verwendung in Plattenwärmeübertragern eignen. Somit können Plattenwärmeübertrager mit Platten auf Basis von hochwärmeleitenden Kohlenstofffaser-verstärktem Kunststoff (CFK) bereitgestellt werden.

**[0020]** Hierzu werden aus den erfindungsgemäßen flächigen Kohlenstofffaser-basierten Kunststoffhalbzeugen Kunststoffplatten hergestellt. Die Herstellung erfolgt in einer speziell entwickelten Vorrichtung nach einem

erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren. Diese Kunststoffplatten können in Plattenwärmeübertragern verwendet werden.

**[0021]** Bereits die trotz des geringen Gewichts vorhandene Stabilität des Kohlenstofffaser-verstärkten Kunststoffs ist ein Vorteil gegenüber herkömmlich verwendeten metallischen Materialien. Weiterhin sind die erfindungsgemäßen CFK-Wärmeübertragerplatten korrosionsbeständig und ermöglichen aufgrund der Auswahl der Kunststoffmatrix eine große Variabilität der Eigenschaften in Bezug auf die Resistenz gegen Medien und Umgebungsbedingungen wie Temperatur und Druck.

**[0022]** Weiterhin haben die Erfinder überraschenderweise gefunden, dass es möglich ist, eine gewünschte Wärmeleitfähigkeit bis hin zur maximalen Wärmeleitfähigkeit bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Wärmeübertragerplatten einzustellen. Hierzu werden die Kohlenstofffasern in der Kunststoffplatte im Wesentlichen in einem bestimmten Winkel zur Plattenebene ausgerichtet.

**[0023]** Die Aufgabe der Erfindung wird also gelöst durch die Bereitstellung von dünnwandigen Kohlenstofffaser-basierten Kunststoffhalbzeugen, aus welchen mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens CFK-Profilplatten hergestellt werden können, die eine bestimmte Wärmeleitfähigkeit besitzen.

**[0024]** Besonders vorteilhaft ist hierbei, dass es möglich ist, aus einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Halbzeugs Kohlenstofffaser-verstärkte Kunststoffplatten herzustellen, die sich in ihrer Wärmeleitung unterscheiden.

**[0025]** Dadurch werden Kohlenstofffaser-verstärkte Kunststoffplatten bereitgestellt, die für unterschiedlichste Anwendungen geeignet sind.

**[0026]** Die vorliegende Erfindung wird mit den beigefügten Zeichnungen näher erläutert. Es zeigt:

**Fig. 1** zeigt eine schematische Darstellung einer erfindungsgemäßen hochwärmeleitfähigen Wärmeübertragerprofilplatte;

**Fig. 2a:** den Temperaturverlauf bei einem Edelstahl-Plattenwärmeübertrager;

**Fig. 2b:** den Temperaturverlauf bei einem erfindungsgemäßen CFK-Plattenwärmeübertrager, nämlich mit erfindungsgemäßer Kohlenstofffaserverstärkter Kunststoffplatte;

**Fig. 3a:** die Bildung der hochwärmeleitfähigen erfindungsgemäßen Kohlenstofffaser-verstärkten Kunststoffplatte durch mehrlagig, mäanderförmig angeordnete Bahnen des Kohlenstofffaser-basierten Kunststoffhalbzeugs (auch als Prepreg bezeichnet) mit Querversteifung,

**Fig. 3b:** eine Detailansicht der in **Fig. 3a** gezeigten Darstellung;

**Fig. 4a - Fig. 4c:** eine schematische Darstellung des verfahrenstechnischen Ansatzes zur fertigungstechnischen Umsetzung der erfindungsgemäßen Kunststoffprofilplatten;

**Fig. 5:** eine schematische Darstellung des erfindungsgemäßen modularen Pressenwerkzeuges;

**Fig. 6a:** eine schematische Darstellung der erfindungsgemäßen Kohlenstofffaser-verstärkten Kunststoffplatte, ausgebildet als Profilplatte, und

**Fig. 6b:** eine schematische Darstellung eines erfindungsgemäßen Plattenwärmeübertragers.

**[0027]** Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch die Bereitstellung eines flächigen, Kohlenstofffaser-basierten Kunststoffhalbzeugs, einer daraus hergestellten Kohlenstofffaser-verstärkten Kunststoffplatte, einem Verfahren und einer Vorrichtung zu deren Herstellung, sowie deren Verwendung.

**[0028]** Erfindungsgemäß bereitgestellt wird ein Kohlenstofffaser-basiertes Kunststoffhalbzeug mit einer Länge und einer Breite, umfassend eine Polymermatrix und darin im Wesentlichen in Richtung der Länge des Kunststoffhalbzeugs ausgerichtete Kohlenstofffasern, die eine Wärmeleitfähigkeit in Faserrichtung von mindestens 300 W/m K besitzen.

**[0029]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das flächige Kohlenstofffaser-basierte Kunststoffhalbzeug dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenstofffasern ausgewählt sind aus hochmoduligen und ultrahochmoduligen Kohlenstofffasern.

**[0030]** Vorteilhaft ist eine Ausführungsform, bei welcher die Polymermatrix des flächigen Kohlenstofffaser-basierten Kunststoffhalbzeugs aus Polypropylen, Polyethylen oder Polyamid oder deren Mischungen gebildet ist.

**[0031]** Weiterhin wird die Aufgabe der Erfindung durch die Bereitstellung einer Kohlenstofffaser-verstärkten Kunststoffplatte gelöst, die eine Länge und eine Breite besitzt, bestehend aus mindestens zwei in Längsrichtung übereinander angeordneten Lagen des erfindungsgemäßen flächigen Kohlenstofffaser-basierten Kunststoffhalbzeugs.

**[0032]** Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist eine Kohlenstofffaser-verstärkte Kunststoffplatte, bei welcher die Kohlenstofffasern in der Kunststoffplatte im Wesentlichen in einem Winkel zwischen 10 ° bis 90 ° zur Plattenebene ausgerichtet sind.

**[0033]** Besonders bevorzugt ist eine Ausführungsform der erfindungsgemäßen Kohlenstofffaser-verstärkten Kunststoffplatte, welche weiterhin Steifigkeitsfasern umfasst.

**[0034]** Darüber hinaus wird die Aufgabe der Erfindung durch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kohlenstofffaser-verstärkten Kunststoffplatte gelöst, wobei man mindestens zwei Lagen des erfindungsgemäßen flächigen Kohlenstofffaser-basierten Kunststoffhalbzeugs übereinander in Längsrichtung anordnet und miteinander verbindet.

**[0035]** Vorteilhaft ist ein Verfahren, bei welchem die Lagen des erfindungsgemäßen flächigen Kohlenstofffaser-basierten Kunststoffhalbzeugs derart übereinander angeordnet werden, dass die Kohlenstofffasern in der Kunststoffplatte im Wesentlichen einen Winkel zwischen 10 ° bis 90 ° zur Plattenebene ausgerichtet sind.

**[0036]** Insbesondere bevorzugt ist ein Verfahren, bei welchem die Lagen des erfindungsgemäßen flächigen Kohlenstofffaser-basierten Kunststoffhalbzeugs mäanderförmig ausgerichtet sind und die Kohlenstofffasern in der Kunststoffplatte im Wesentlichen einen Winkel von 10 ° bis 90 ° zur Plattenebene ausbilden.

**[0037]** Weiterhin vorteilhaft ist ein Verfahren, bei welchem Steifigkeitsfasern in Querrichtung zu den Lagen des erfindungsgemäßen flächigen Kohlenstofffaser-basierten Kunststoffhalbzeugs auf mindestens einer der Lagen vor dem Verbinden der Lagen angeordnet werden.

**[0038]** Besonders bevorzugt ist ein Verfahren, bei welchem man die Lagen des erfindungsgemäßen flächigen Kohlenstofffaser-basierten Kunststoffhalbzeugs in einer Heißpresse anordnet, komprimiert, plastifiziert und verfestigt.

**[0039]** Weiterhin wird die Aufgabe der Erfindung durch die Bereitstellung einer Heißpresse zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Kohlenstofffaser-verstärkten Kunststoffplatte gelöst, welche Steifigkeitsfaserführungen **9**, **10**, und Faserspulen **14**, **17**, aufweist.

**[0040]** Zudem wird die Aufgabe der Erfindung durch die Bereitstellung eines Plattenwärmeübertragers gelöst, in welchem erfindungsgemäße Kohlenstofffaser-verstärkte Kunststoffplatten angeordnet sind.

**[0041]** Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen dünnwandigen Kohlenstofffaser-basierten Kunststoffhalbzeuge lassen sich wärmeleitfähige Wärmeübertragungssysteme mit deutlich reduziertem Bauteilgewicht, verglichen mit dem Stand der Technik, bereitstellen. Die dafür eingesetzten hochmoduligen Kohlenstofffasern zeichnen sich neben der hohen Wärmeleitfähigkeit in Faserrichtung ( $\approx 1200 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ) durch hohe spezifische Festigkeits- und Steifigkeitseigenschaften aus.

**[0042]** Höchste Wärmeleiteigenschaften besitzen „Ultra-High-Modulus“ (UHM)-Spezial-Kohlenstofffasern, deren Wärmeleitung **3**-fach höher ist als von reinem Kupfer und **50**-fach im Vergleich zu Edelstahl.

**[0043]** Durch eine spezielle Ausrichtung der Kohlenstofffasern in der aus den Halbzeugen erzeugten Kunststoffplatte, beispielsweise eine im Wesentlichen geneigte mäanderförmige Ausrichtung der Fasern mit hohem Normalen-Anteil zur Plattenebene, kann die enorme Wärmeleitfähigkeit des Kohlenstofffaser-verstärkten Kunststoffes ( $\rho = 2,2 \text{ g/cm}^3$ ) in Faserrichtung ausgenutzt und eine hohe Festigkeit sowie Steifigkeit der Profilplatten erzielt werden.

**[0044]** Darüber hinaus ergibt sich eine enorme Senkung des Systemgewichtes, sowie eine beträchtliche Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit durch den Einsatz einer thermoplastischen Matrix.

**[0045]** Den Ausgangspunkt für die Herstellung der hochwärmleitfähigen CFK-Profilplatten bilden hochmodulige oder ultrahochmodulige Kohlenstofffasern, welche fixiert durch eine dünne thermoplastische Kunststoffmatrix in einem Prepreg-Halbzeug vorliegen. Beim statischen Heißpressen werden diese Prepreg-Schichten gestapelt und entsprechend der geforderten Faserorientierung im Plattenwerkzeug der temperier- sowie kühlbaren Stnderpresse auf gewünschte Weise, beispielsweise mäanderförmig angeordnet und simultan bei Verarbeitungstemperatur (etwa bei Matrixschmelztemperatur) komprimiert und zu Profilplatten für Plattenwärmeübertragungssysteme verarbeitet.

**[0046]** Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Profilplatten werden also erfindungsgemäß Kohlenstofffaserbasierte Kunststoffhalbzeuge verwendet. Zur Herstellung dieser erfindungsgemäßen Kunststoffhalbzeuge werden bevorzugt hochmodulige (HM) Kohlenstofffasern eingesetzt, die sich neben der hohen Wärmeleitfähigkeit in Faserrichtung von mindestens 300 W/m·K durch hohe spezifische Festigkeits- und Steifigkeitseigenschaften auszeichnen.

**[0047]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden „Ultra-High-Modulus“ (UHM)- Spezial-Kohlenstofffasern verwendet, die besonders vorteilhafte Wärmeleiteigenschaften besitzen. Ihre Wärmeleitung ist 3-fach höher als von reinem Kupfer und 50-fach im Vergleich zu Edelstahl.

**[0048]** Diese erfindungsgemäß verwendeten Kohlenstofffasern sind kommerziell erhältlich.

**[0049]** Im Unterschied zu metallischen Werkstoffen, bei denen sich die Wärmeleitung isotrop verhält, ist die thermische Leitfähigkeit der Kohlenstofffasern generell stark anisotrop ausgeprägt und in Faserrichtung am höchsten. UHM-Fasern werden aufgrund der hohen Kohlenstoffausbeute auf Polyacrylnitril-(PAN) (50 %) oder Pech-Basis (> 80 %) hergestellt. Die hohe Wärmeleitzahl resultiert dabei aus einer speziellen Graphitierung während des Herstellungsprozesses bei Temperaturen bis zu 3000 °C. Dadurch wird die Vororientierung der Graphitebenen in Richtung der Faserachse erhöht, so dass mittels der kovalenten Kristallbindungen ein stark anisotropes Materialverhalten entsteht. Infolgedessen beträgt die Wärmeleitung quer zur Faserrichtung ca.  $1 - 2 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ . Im Verbund reduziert sich die Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit vom Faseranteil. So lässt sich beispielsweise bei einem unidirektionalen Laminataufbau mit 60 % Faservolumengehalt und 40% Kunststoffmatrix eine Wärmeleitfähigkeit in Faserrichtung von mehr als  $700 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$  erzielen.

**[0050]** Hochmodulige Fasern (HM - high modulus, C-Gehalt: 99 Gew.-%) Kohlenstofffasern sind elektrisch gut leitend. Der spezifische elektrische Widerstand liegt bei  $\rho = 8$  (HM-Faser)

**[0051]** Ultrahochmodulige Fasern (UHM - ultrahighmodulus, C-Gehalt >99 Gew.-%) UHM Typen werden auch als Graphitfasern bezeichnet, da die Temperatur während dieser zweiten Variante der Herstellung üblicherweise höher als 2500 °C ist.

**[0052]** Fasern mit hohem Graphitierungsgrad, also Hochmodulfasern, oxidieren weit weniger und können bei noch höheren Temperaturen eingesetzt werden. Da C-Fasern zu über 90 % aus Kohlenstoff bestehen, besitzen sie einen extrem niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

**[0053]** Eine Übersicht über die Eigenschaften verschiedener Kohlenstofffasern gibt Tabelle 1.

Tabelle 1, Eigenschaften von Kohlenstofffasern und deren Bezeichnung

	HT-Faser	ST-Faser	IM-Faser	HM-Faser	UHM-Faser
E-Modul längs $E_{f\parallel}$ in N/mm <sup>2</sup>	230 000	245 000	294 000	392 000	450 000
E-Modul quer $E_{f\perp}$ in N/mm <sup>2</sup>	28 000			15 200	
G-Modul $G_{f\perp\parallel}$ in N/mm <sup>2</sup>	50 000			28 600	
Querkontraktionszahl $\nu_{f\perp\parallel}$	0,23			0,2	
Therm. Ausdehnungskoeff. längs $\alpha_{Tf\parallel}$ [ $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ]	-0,455			-1,08	

	HT-Faser	ST-Faser	IM-Faser	HM-Faser	UHM-Faser
Therm. Ausdehnungskoeff. quer $\alpha_{T\perp}$ [ $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ]	12,5			31	
Zugfestigkeit $R_{f\parallel}^+$ in $\text{N}/\text{mm}^2$	3 430	4 510	4 210	2 450	2 150
Dichte $\rho_f$ in $\text{g}/\text{cm}^3$	1,74	1,8	1,74	1,81	1,9

**[0054]** In einer Ausführungsform der Erfindung stellen die Erfinder ein Verfahren zur gezielten Ausrichtung von hochwärmeleitfähigen Kohlenstofffasern mit einem hohen Normal-Anteil zur Plattenebene von Profilplatten für Wärmeübertragungssysteme bereit. Weiterhin offenbaren die Erfinder ein Presswerkzeug sowie die Integration der Halbzeug-Führung, beispielsweise in Mäanderform in einem Presswerkzeug bereit.

**[0055]** Beispielhaft kann die Erfindung in hoch effizienten Plattenwärmeübertragungssystemen aus dünnwandigen ( $t = < 1 \text{ mm}$ ) hochwärmeleitfähigen CFK-Profilplatten umgesetzt werden.

**[0056]** Insgesamt ist die Erfindung in einem breiten Anwendungsbereich einsetzbar. Ein großes Interesse besteht im verarbeitenden Gewerbe (Metallindustrie, Maschinenbau, Kraftfahrzeuge, Papiererzeugnisse, Nahrungsmittel, Elektroindustrie, chemische Erzeugnisse) und hier vor allem im Bereich der Thermotechnik. Effiziente Wärmerückgewinnungs- und Kühlsysteme sind aufgrund des Energieeinsparungsgesetzes (EnEg) und der europäischen Energieeffizienzrichtlinie (EED) gegenwärtig stark nachgefragt.

**[0057]** Im Unterschied zu metallischen Werkstoffen, bei denen sich die Wärmeleitung isotrop verhält, ist die thermische Leitfähigkeit der Kohlenstofffasern generell stark anisotrop ausgeprägt und in Faserrichtung am höchsten. Infolgedessen beträgt die Wärmeleitung quer zur Faserrichtung ca.  $1 - 2 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$ . Im Verbund reduziert sich die Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit vom Faseranteil. So lässt sich beispielsweise bei einem unidirektionalen Laminataufbau mit 60 % Faservolumengehalt und 40 % Kunststoffmatrix eine Wärmeleitfähigkeit in Faserrichtung von mehr als  $700 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$  erzielen.

#### Beispiele

**[0058]** Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher, ohne den Umfang der Erfindung zu beschränken.

**[0059]** Wie bei einem vorgegebenen Halbzeug (Prepreg) eine optimale Wärmeleitfähigkeit daraus erzeugter Platten erhalten wird, wird anhand der nachfolgend beschriebenen Beispiele erläutert.

**[0060]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird durch eine speziell geneigte mäanderförmige Ausrichtung der Kohlenstofffasern mit hohem Normalen-Anteil zur Profilplattenebene die enorme Wärmeleitfähigkeit des Kohlenstofffaser-verstärkten Kunststoffes ( $\rho = 2,2 \text{ g}/\text{cm}^3$ ) in Faserrichtung ausgenutzt und eine hohe Festigkeit sowie Steifigkeit der Platten erzielt.

**[0061]** Darüber hinaus ergibt sich eine enorme Senkung des Systemgewichtes, sowie eine beträchtliche Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit durch den Einsatz einer thermoplastischen Matrix. Hierzu werden, hinsichtlich ihrer mechanischen, sowie thermischen Eigenschaften, die Materialien Polypropylen (PP), Polyethylen (PE), oder Polyamid (PA) als Matrixwerkstoff verwendet. Zudem ermöglicht die Anwendung der Klebtechnik zur Verbindung und Abdichtung der Profilplatten die Substituierung gewichtsintensiver Druckplatten und somit die Ausnutzung des vollen Leichtbaupotenzials.

**[0062]** Für die Umsetzung der hierfür benötigten dünnwandigen Profilplatten mit geneigt zur Bauteilebene orientierten und durch Kunststoffmatrix fixierten UHM-Fasern ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von entsprechenden flächigen Halbzeugen entwickelt werden.

**[0063]** Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung einer erfindungsgemäßen hochwärmeleitfähigen Kohlenstofffaser-verstärkten Kunststoffplatte, die als Wärmeübertragerprofilplatte geeignet ist.

**[0064]** Eingezeichnet sind jeweils der Wärmestrom in XY-Richtung und in Z-Richtung. Erfindungsgemäß ist der Wärmestrom in XY-Richtung aufgrund der Ausrichtung der Kohlenstofffasern geringer als der in Z-Richtung.

**[0065]** Die sich aus dem Einsatz von UHM-Fasern ergebenden energetischen und gewichtsbezogenen Vorteile lassen sich skalar anhand einer beispielhaften thermisch transienten Simulation eines CFK-Plattenwärmeübertragungssystem (Profilplattendicke 1 mm; Faservolumengehalt 60 %; Neigung der UHM-Fasern zu Profilplattenebene 30°) im Vergleich zu einem Edelstahl-basierten Plattenwärmeübertrager (Profilplattendicke 0,6 mm) nachweisen.

**[0066]** Hierzu werden für beide Systeme ein Wärmeübergang von  $\alpha = 800 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$  für strömende Flüssigkeiten in Plattenwärmeübertragern und ein anfänglicher Temperaturgradient von  $\Delta t = 83 \text{ °C}$  (90 °C heiße Seite; 7 °C kalte Seite) angenommen. Nach einer Zeit von ca. 100 s erreicht der Edelstahl-basierte Plattenwärmeübertrager einen nahezu linearen Temperaturverlauf bei einem resultierenden Temperaturgradienten von 2,8 °C.

**[0067]** Dies ist in **Fig. 2a** gezeigt.

**[0068]** Im Vergleich dazu erzielt der CFK-Plattenwärmeübertrager die gleiche Temperaturdifferenz bereits nach der Hälfte der Zeit und nach 100 s einen Temperaturgradienten von 1,12 °C, was in **Fig. 2b** gezeigt ist.

**[0069]** Daraus lässt sich erkennen, dass unter der Annahme eines Faservolumengehalts von 60 % und der im Vergleich zum Edelstahl-Plattenwärmeübertrager, gleichen Profilplattenlänge und Profilplattenbreite, sowie der gleichen Temperaturbedingungen der hochwärmeleitfähige CFK-Plattenwärmeübertrager die doppelte Wärmeübertragungsleistung erzielen kann. Mittels der hohen thermischen Leitfähigkeit und der sehr geringen Profilplattendicke ergeben sich durch den Einsatz der erfindungsgemäßen CFK-Profilplatten bei Plattenwärmeübertragern vielfältige konstruktive Vorteile, welche völlig neuartige, kompaktere und zeitgleich leistungsfähigere Bauweisen ermöglichen. Darüber hinaus wird mit Hilfe der CFK-Profilplatten eine enorme Gewichteinsparung gegenüber Edelstahl-Plattenwärmeübertragern von mehr als 60% erzielt.

**[0070]** Stellt man einen Gewichtsvergleich eines standardisierten Plattenwärmeübertragers mit einer Profilplattenanzahl von 150 und einer Gesamtübertragungsfläche von 26,36 m<sup>2</sup> beim Einsatz der oben genannten Werkstoffe an ergeben sich folgende Werte in kg:

CFK-Profilplatte: 47,43

Titanlegierung: 71,15

Edelstahl: 131,5

Kupferlegierung: 140,73

Diabon-Graphit: 421,68

**[0071]** Verglichen werden: eine 1 mm CFK-Profilplatte, eine 0,6 mm Titan-Profilplatte, eine 0,6 mm Edelstahl-Profilplatte, eine 0,6 mm Kupfer-Profilplatte und eine 8 mm Diabon-Profilplatte.

**[0072]** Den Ausgangspunkt für die Herstellung der hochwärmeleitfähigen Kohlenstofffaser-verstärkten Kunststoffplatten bilden in einer Ausführungsform UHM-Kohlenstofffasern, welche fixiert durch eine dünne thermoplastische Kunststoffmatrix in einem Prepreg-Halbzeug vorliegen.

**[0073]** Die Entwicklung von derartigen Prepregs ist erforderlich, da Systeme in dieser Art mit UHM-Kohlenstofffasern, derzeit am Markt nicht verfügbar sind. Die Flächenbildung erfolgt mit Hilfe des Film-Stacking-Verfahrens.

**[0074]** Hierbei werden die UHM-Fasern mit dem folienförmig vorliegenden Matrixwerkstoff zu einer sog. unidirektionalen Einzelschicht kombiniert.

**[0075]** Die dadurch bereitgestellten erfindungsgemäßen Halbzeuge (Prepregs) bilden die Vorstufe für die Herstellung der hochwärmeleitenden Kunststoffplatten. Dazu werden die UHM-Kohlenstofffasern der unidirektionalen Prepregs mit einem hohen Normal-Anteil zur Profilplattenebene ausgerichtet.

**[0076]** Die Erfinder haben gefunden, dass eine hohe Wärmeleitfähigkeit der Kunststoffplatten erreicht werden kann, wenn die Kohlenstofffasern in der Platte in einem Winkel zur späteren Plattenebene ausgerichtet werden, der zwischen 10° und 90 ° beträgt. Eine derartige Ausrichtung der Kohlenstofffasern wird erfindungsgemäß beispielsweise dadurch erreicht, dass die Halbzeugbahnen mäanderförmig, mehrschichtig und unidirektional angeordnet werden, bevor sie zu einer Platte verpresst werden. Damit die Profilplatten, neben der hohen Wärmeleitfähigkeit in Dickenrichtung, über ausreichende Querfestigkeits- und Quersteifigkeitseigenschaften



verfügen, werden in einer bevorzugten Ausführungsform in der Bauteilebene - in die Mäanderbögen - während der Profilierung, zusätzliche Rovings („Steifigkeitsfasern“) eingebracht werden.

**[0077]** Diese Ausführungsform ist in den **Fig. 3a** und **Fig. 3b** gezeigt. Dargestellt ist die Herstellung der hochwärmeleitfähigen Profilplatten durch mehrlagige, mäanderförmig angeordnete, erfindungsgemäße flächige Kohlenstofffaser-basiertes Kunststoffhalbzeug (hier UHM-Prepreglagen) mit Querversteifung. Ein Teilbereich, gezeigt in **Fig. 3b**, ist vergrößert dargestellt. Die kohlenstofffaserverstärkten Prepregs werden mäanderförmig ausgerichtet und presstechnisch verarbeitet.

**[0078]** Beim statischen Heißpressen werden die Prepreg-Schichten gestapelt und entsprechend der geforderten Faserorientierung im Plattenwerkzeug der temperierbaren sowie kühlbaren Ständerpresse mäanderförmig angeordnet und simultan bei Verarbeitungstemperatur (etwa bei Matrixschmelztemperatur) komprimiert. Um besonders hochwertige Bauteile herstellen zu können, wurde hierfür ein robustes Werkzeugsystem mit Prozessüberwachung (Werkzeuginnendruck  $p_{WZi}$ , Temperatur), einer homogenen Wärmeverteilung (Anordnung von Heizpatronen) sowie eine entsprechende Regelung zur sicheren Prozessführung sowie Ansteuerung der Temperierung entwickelt. Der neuartige verfahrenstechnische Ansatz ist in den **Fig. 4a**, **Fig. 4b** und **Fig. 4c** schematisch dargestellt.

**[0079]** **Fig. 5** zeigt eine schematische Darstellung des neuartigen modularen Pressenwerkzeuges, das für die Herstellung der erfindungsgemäßen Kohlenstofffaser-verstärkten Kunststoffplatten entwickelt wurde.

**[0080]** Durch die seitlich eingebrachten „Steifigkeitsfasern“ werden die Prepreg-Halbzeuge in einer bevorzugten Ausführungsform in eine mäanderförmige Anordnung überführt und die Halbzeuge mittels des Pressenwerkzeuges komprimiert.

**[0081]** Je nachdem, an welcher Position und in welcher Anzahl die Steifigkeitsfasern eingebracht werden, werden die Lagen des Halbzeugs vor dem Verpressen aus der Ebene der Kavität der Presse zumindest teilweise angehoben. Hierbei können die Lagen wellenförmig oder auch gewinkelt aus der Ebene der Kavität der Presse herausragen. Das Verpressen fixiert diese Anordnung, die mit einer Ausrichtung der Kohlenstofffasern aus der Ebene der Platte heraus bewirkt.

**[0082]** Als Steifigkeitsfasern werden bevorzugt Kohlenstofffasern verwendet, die jedoch keine spezielle Wärmeleitfähigkeit besitzen müssen. Vorteilhaft ist die Verwendung von Kohlenstofffasern, weil diese beim Pressen gut in die Platte eingebunden werden.

**[0083]** Die im Pressverfahren gefertigten endkonturnahen hochwärmeleitfähigen Profilplatten erhalten im Anschluss ihren finalen Zuschnitt. Hierbei erfolgt zusätzlich die Einbringung von Aussparungen für die Medienzufuhr und Medienabfuhr, sowie die Vorbereitung der Grenzflächen für das klebtechnische Fügen der einzelnen Profilplatten. Durch die Anwendung der Klebtechnik werden gewichtintensive Druckplatten sowie zusätzliche Dichtungen, wie sie bei geschraubten Plattenwärmeübertragern üblich sind, unnötig womit sich eine nochmalige Senkung des Betriebsgewichtes umsetzen lässt. **Fig. 6a** zeigt den schematischen Entwurf der hergestellten Profilplatte und **Fig. 6b** den erfindungsgemäßen Plattenwärmeübertrager.

**[0084]** Mittels der erfindungsgemäßen hochwärmeleitenden Profilplatten wird im Vergleich zum Stand der Technik eine beträchtliche Steigerung der Energieeffizienz der damit ausgestatteten Plattenwärmeübertrager bei gleichzeitiger Senkung des Systemgewichtes erzielt.

#### Bezugszeichenliste

<b>A</b>	Querrichtung
<b>B</b>	Längsrichtung
<b>2</b>	mäanderförmige Anordnung des Kohlenstoff-basierten Kunststoffhalbzeugs
<b>3</b>	Steifigkeitsfasern (Querversteifung)
<b>4</b>	Presse oben
<b>5</b>	Presse unten
<b>6</b>	Kavität
<b>7</b>	Presse unten

8	Kohlenstoff-basiertes Kunststoffhalbzeug
9	Steifigkeitsfaserführung oben
10	Steifigkeitsfaserführung unten
11	Rolle von Kohlenstoff-basiertem Kunststoffhalbzeug
12	Förderwalzen
13	Stapel von Kohlenstoff-basiertem Kunststoffhalbzeug (Prepreg-Stapel)
14	Faserspulen unten
15	Steifigkeitsfasern
16	Führung für Kohlenstoff-basiertes Kunststoffhalbzeug
17	Faserspulen oben
18	Paket von Kohlenstofffaser-verstärkten Kunststoff-Profilplatten
19	Medien Ein- und Auslass
101	Kohlenstofffaser-verstärkte Kunststoffplatte
102	Pressenwerkzeug
103	Kohlenstofffaser-verstärkte Kunststoff-Profilplatte
104	Plattenwärmeübertrager

### Patentansprüche

1. Flächiges Kohlenstofffaser-basiertes Kunststoffhalbzeug mit einer Länge und einer Breite, umfassend eine Polymermatrix und darin im Wesentlichen in Richtung der Länge des Kunststoffhalbzeugs ausgerichtete Kohlenstofffasern, die eine Wärmeleitfähigkeit in Faserrichtung von mindestens 300 W/m K besitzen.
2. Flächiges Kohlenstofffaser-basiertes Kunststoffhalbzeug, gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kohlenstofffasern ausgewählt sind aus hochmoduligen und ultrahochmoduligen Kohlenstofffasern.
3. Flächiges Kohlenstofffaser-basiertes Kunststoffhalbzeug, gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Polymermatrix aus Polypropylen, Polyethylen oder Polyamid oder deren Mischungen gebildet ist.
4. Kohlenstofffaser-verstärkte Kunststoffplatte, die eine Länge und eine Breite besitzt, bestehend aus mindestens zwei in Längsrichtung übereinander angeordneten Lagen des flächigen Kohlenstofffaser-basierten Kunststoffhalbzeugs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3.
5. Kohlenstofffaser-verstärkte Kunststoffplatte, gemäß Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kohlenstofffasern in der Kunststoffplatte im Wesentlichen in einem Winkel zwischen 10 ° bis 90 ° zur Plattenebene ausgerichtet sind.
6. Kohlenstofffaser-verstärkte Kunststoffplatte, gemäß einem der Ansprüche 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kunststoffplatte weiterhin Steifigkeitsfasern umfasst.
7. Verfahren zur Herstellung einer Kohlenstofffaser-verstärkten Kunststoffplatte, gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6, wobei man mindestens zwei Lagen flächigen Kohlenstofffaser-basierten Kunststoffhalbzeugs, gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, übereinander in Längsrichtung anordnet und miteinander verbindet.
8. Verfahren, gemäß Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lagen des flächigen Kohlenstofffaser-basierten Kunststoffhalbzeugs, gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, derart übereinander angeordnet werden, dass die Kohlenstofffasern in der Kunststoffplatte im Wesentlichen in einem Winkel zwischen 10 ° bis 90 ° zur Plattenebene ausgerichtet sind.
9. Verfahren, gemäß einem der Ansprüche 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lagen des flächigen Kohlenstofffaser-basierten Kunststoffhalbzeugs, gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, mäanderförmig

ausgerichtet sind und die Kohlenstofffasern in der Kunststoffplatte im Wesentlichen einen Winkel von 10 ° bis 90 ° zur Plattenebene ausbilden.

10. Verfahren, gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass Steifigkeitsfasern in Querrichtung zu den Lagen des flächigen Kohlenstofffaser-basierten Kunststoffhalbzeugs, gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, auf mindestens einer der Lagen vor dem Verbinden der Lagen angeordnet werden.

11. Verfahren, gemäß einem der Ansprüche 7 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Lagen des flächigen Kohlenstofffaser-basierten Kunststoffhalbzeugs, gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, in einer Heißpresse anordnet, komprimiert, plastifiziert und verfestigt.

12. Heißpresse, zur Herstellung einer Kohlenstofffaser-verstärkten Kunststoffplatte, gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6, welche Steifigkeitsfaserführungen (9, 10) und Faserspulen (14, 17) aufweist.

13. Plattenwärmeübertrager, in welchem Kohlenstofffaser-verstärkte Kunststoffplatten, gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6, angeordnet sind.

Es folgen 6 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

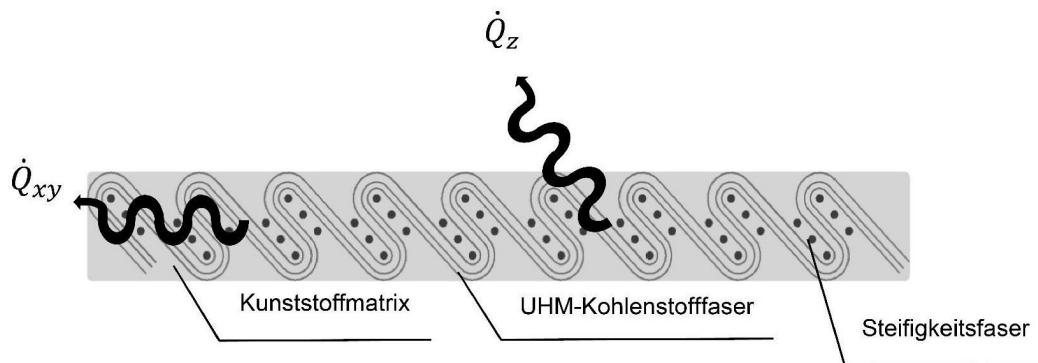
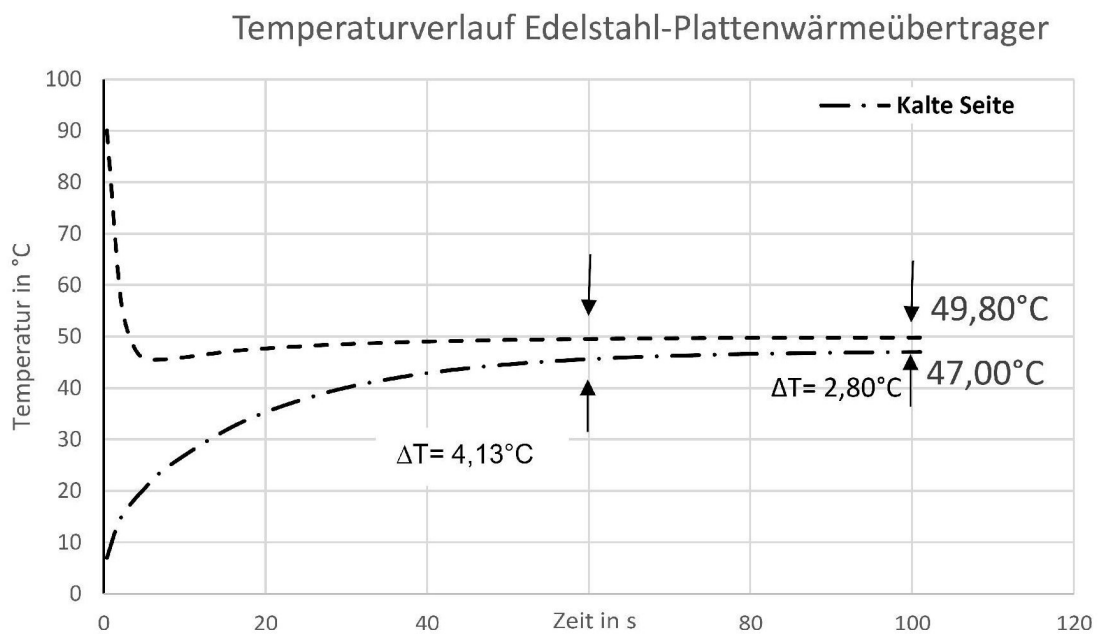


Fig. 2a



**Fig. 2b**

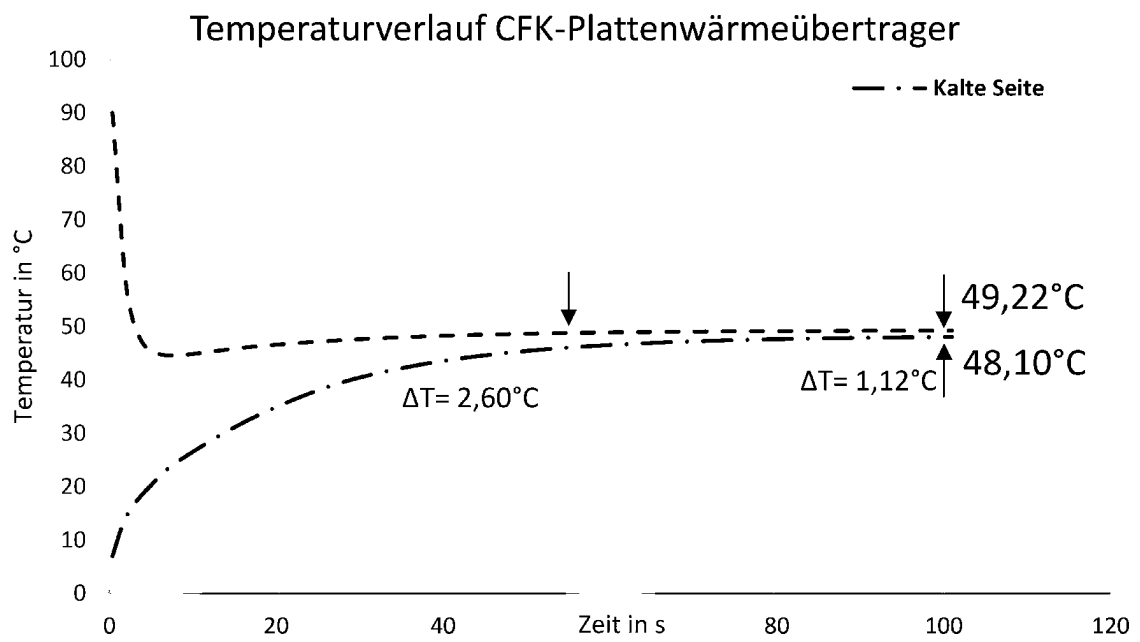


Fig. 3a

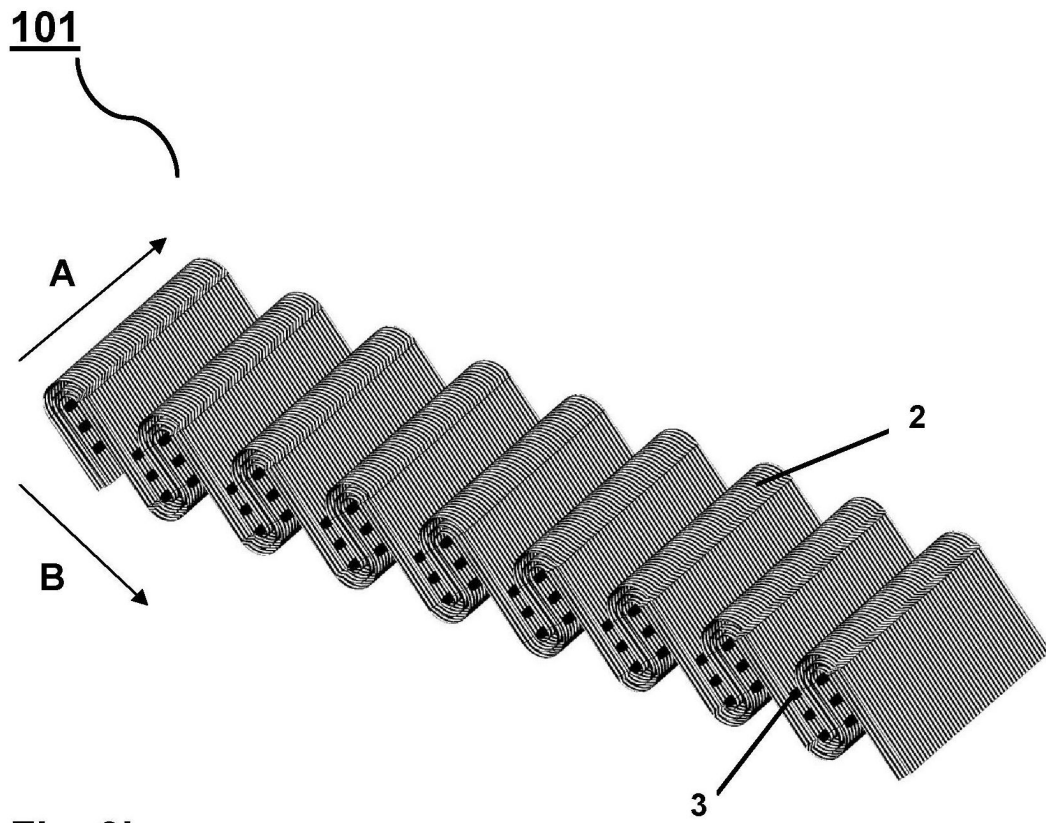
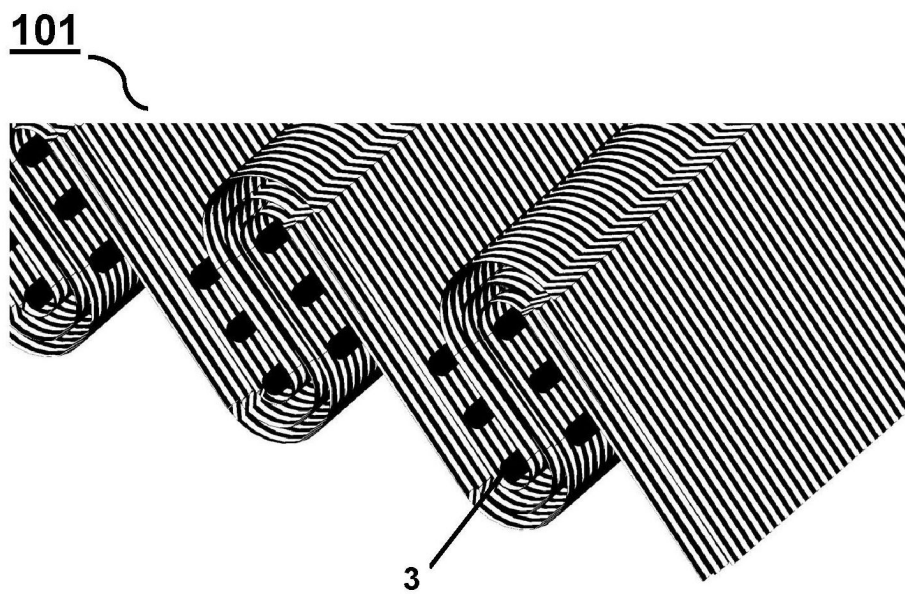
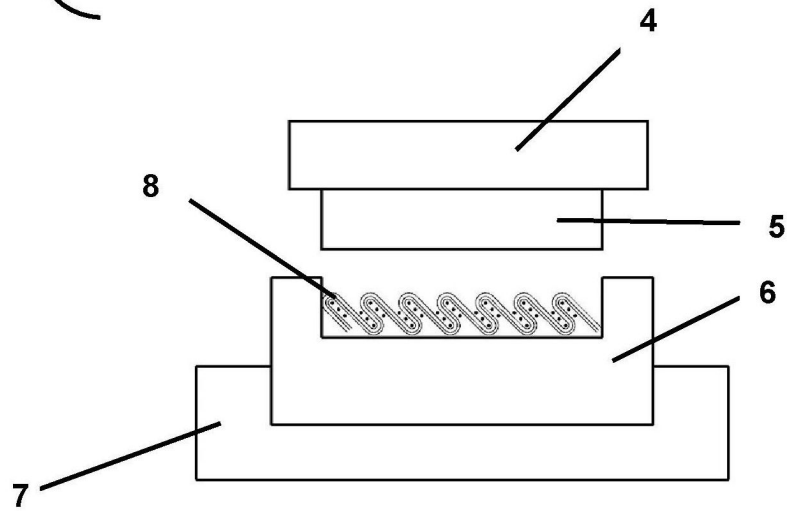


Fig. 3b



**Fig. 4a**

102



**Fig. 4b**

102

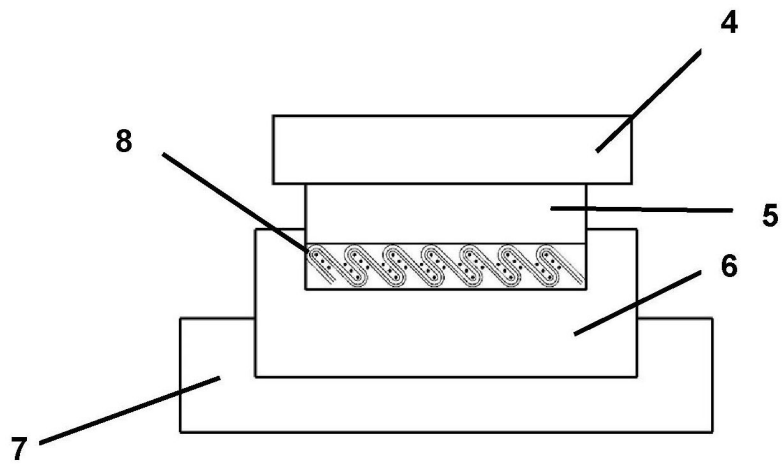


Fig. 4c

102

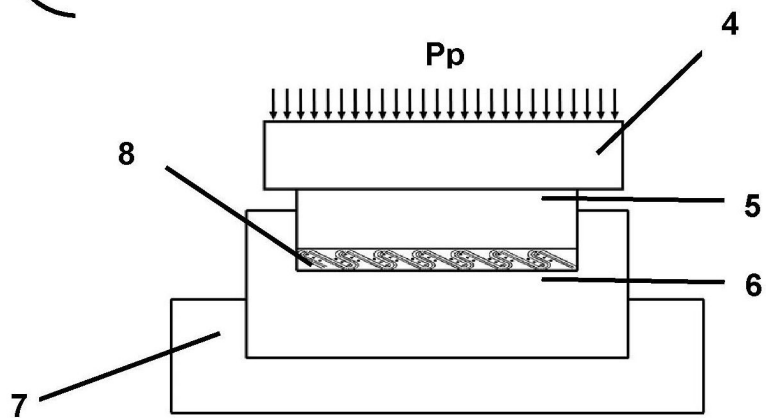


Fig. 5

102

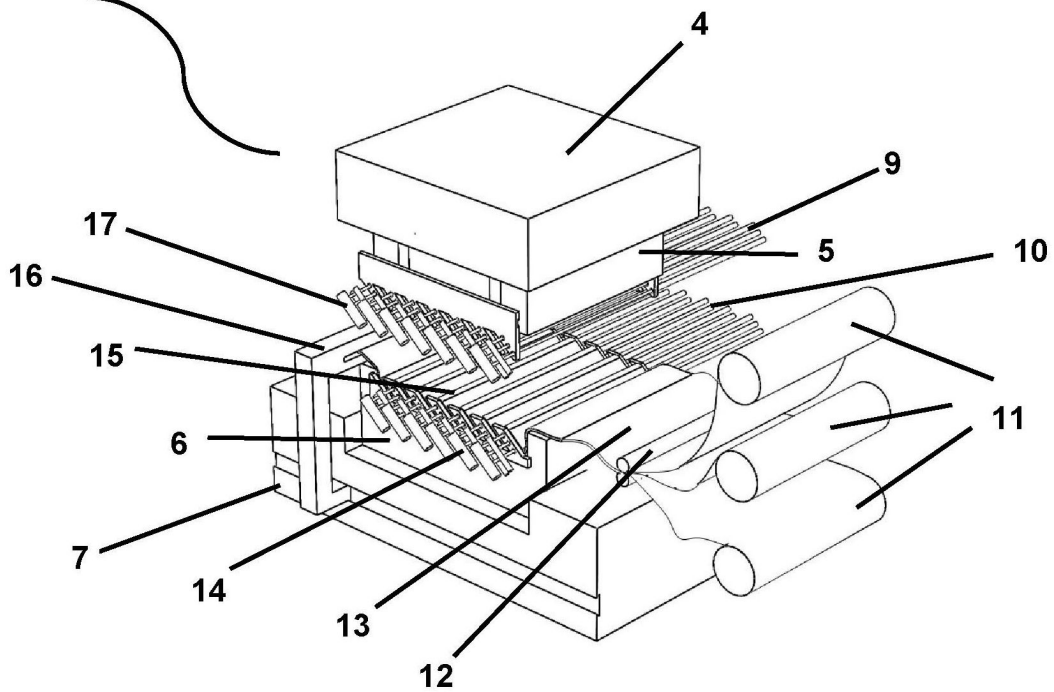




Fig. 6a

103

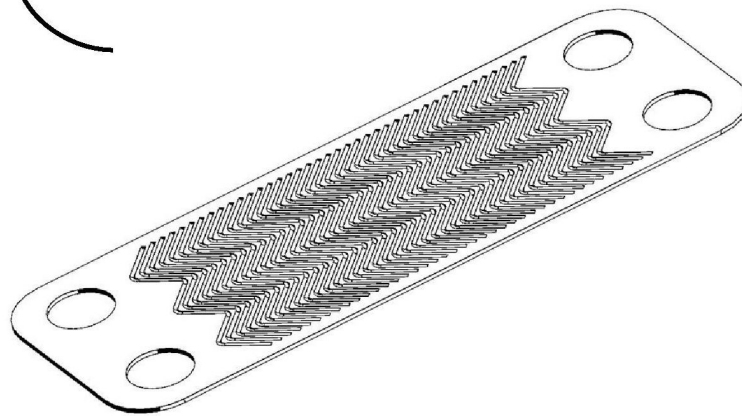


Fig. 6b

104

