

Stanje tehnike

Materiali za povišanje toplotne prevodnosti polimernih materialov

Vsebina:

- 1 Uvod
- 2 Povišanje toplotne prevodnosti termoplastov
- 3 Literatura

Obseg poročila: 9 strani

Leoben, April 2019

1 Uvod

Predloženo poročilo o stanju tehnike za izvajanje procesnih tehnik polimernih polizdelkov s kovinsko površino je bilo izvedeno v okviru projekta **Interreg V-A Slovenija-Avstrija 2014-2020** in služi kot osnova za odločitvena izhodišča za izbiro najbolj obetavnega procesa za izdelavo prototipov kot cilju tega projekta.

Kovinske površine, ročaji, obloge/zaščite itd. se v tehničnih aplikacijah obravnavajo kot "bolj dragoceni" kot primerljivi deli iz plastike. To je predvsem posledica optičnih in haptičnih lastnosti različnih materialov. V tem procesu igra osrednji pomen tako imenovani učinek "Cool-Touch-Effekt" – učinek hladnega dotika, predvsem pri kovinah, v nasprotju s polimeri. Odločilna razlika med obema materialoma je v toplotni prevodnosti kovin in polimerov. Kot je razvidno iz Tabele 1, je toplotna prevodnost kovin, odvisno od materiala, od 100 do 1000 krat večja kot pri polimernih materialih.

Tabela 1: Primerjava toplotnih prevodnosti kovin [1] in polimernih materialov[2].

Kovina	Toplotna prevodnost ($Wm^{-1}K^{-1}$)	Plastika	Toplotna prevodnost ($Wm^{-1}K^{-1}$)
Jeklo	ca.11 do 60	LDPE	0,33
Svinec	34-35	HDPE	0,45 do 0,52
Železo	68-80	PP	0,14
Krom	87-91	PS	0,04 do 0,14
Aluminij	221-247	PC	0,19
Zlato	292-316	PA 66	0,26
Titan	15-22	PET	0,29
Srebro	414-493	PMMA	0,15 do 0,25

Še en kriterij, zaradi katerega so kovinske površine bolj kakovostne, je sijaj. Vendar je to senzorni vtis, ki ga sestavlja vrsta optičnih fenomenov, kot so lom, difrakcija in refleksija ter je zato težko merljiv. Čeprav obstajajo pristopi za to, ki se prav tako proučujejo v

PCCL, ni primerjalnih razpoložljivih numeričnih vrednosti za sijaj različnih materialov, ki bi omogočili neposredno primerjavo. To je tudi posledica dejstva, da ti učinki niso odvisni samo od uporabljenih materialov, ampak tudi od površinskega stanja in površinske geometrije komponente.

Želja po zamenjavi kovin s polimernim materialom ima pri mnogih aplikacijah več razlogov. Po eni strani postopek brizganja in tudi druge proizvodne metode, ki se uporabljajo pri predelavi polimerov, omogočajo sorazmerno poceni, hitro in oblikovno prilagodljivo proizvodnjo komponent. Za dele, ki se proizvajajo v postopku brizganja, se praviloma ne potrebujejo nadaljnji postopki obdelave ali zelo malo le – teh. Poleg tega se pri zamenjavi kovinskih delov s polimeri doseže zmanjšanje teže ob istočasnem prihranku stroškov.

Da bi lahko s polimernimi izdelki dosegli lastnosti, podobne kovinskim, je treba uporabljati dodatke/aditive. Katere dodatke bomo uporabili za posamezni aplikacijo, je močno odvisno od končnih zahtev, ki jih mora izdelek dosegati.

2 Povišanje toplotne prevodnosti termoplastov

Za povišanje toplotne prevodnosti polimerov je potrebno v procesu kompavndiranja dodati toplotno prevodne dodatke, za kar pride v poštev veliko različnih materialov. Izbor teh materialov je v Tabeli 2. Toplotne prevodnosti kovin, ki jih lahko uporabimo tudi v obliki prahu kot polnilo za polimere, so prikazane v Tabeli 1.

Tabella 2: Toplotna prevodnost aditivov za polimere [2]

Polnilo	Toplotna prevodnost ($Wm^{-1}K^{-1}$)
Silicijev oksid (SiO_2)	1,5 do 1,6
Silica (kristalinična silicijeva kislina)	3
Aluminijev oksid (Al_2O_3)	38 do 42
Berilijev oksid (BeO)*	300
Zinkov oksid (ZnO)	60
Borov nitrid (BN)	29 do 300
Silicijev karbid (SiC)	85
Diamant	2000

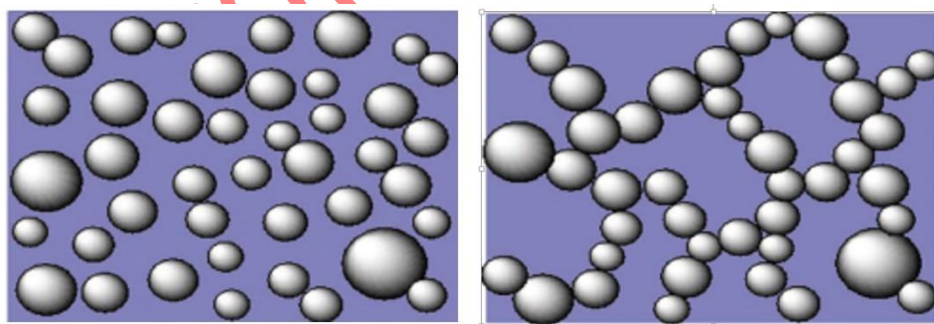
* Močno toksično

Polnila se zelo razlikujejo po toplotni prevodnosti in tudi pri drugih lastnostih, kot so oblika in velikost delcev [3, 4], sposobnost predelave, njihove potencialne nevarnosti (berilijev oksid, zelo fini prah itd.), možna električna prevodnost in seveda njihova cena. Na primer, diamant ima odlično toplotno prevodnost, uporaba diamantnega prahu kot dodatka pri predelavi plastike pa iz ekonomskih razlogov nikakor ni smiselna.

Oblika različnih dodatkov ima pomemben vpliv, kot kaže primer borovega nitrida v obliki lističev (največji dobavitelj je 3M Technical Chemicals, Kempten, Nemčija). Termične lastnosti kompavndov, ki vsebujejo takšne delce, so zelo anizotropne, saj so te odvisne od orientacije delcev v komponenti. Tako je prevodnost skozi komponento (normalno v smeri delcev) bistveno nižja kot v smeri orientacije delcev. Velikost delcev in delež polnila

imata velik vpliv tudi na kasnejše lastnosti komponent, hkrati pa vplivajo tudi na sposobnost predelave in s tem na možnost izdelave homogenih kompavndov. V visokih koncentracijah se majhni delci in zlasti nanodelci običajno nagibajo k tvorbi aglomeratov. Tako izgubijo prednost svoje velike specifične površine in vodijo do spojin z neenakomernimi lastnostmi. Poleg tega obdelava nanodelcev zaradi morebitnega razvijanja prahu pri doziranju (eksplozija prahu) in možnih nevarnosti za zdravje delavca (z vdihavanjem) ni povsem nekritična [5]. Podoben potencial nevarnosti prinaša tudi zelo fin kovinski prah.

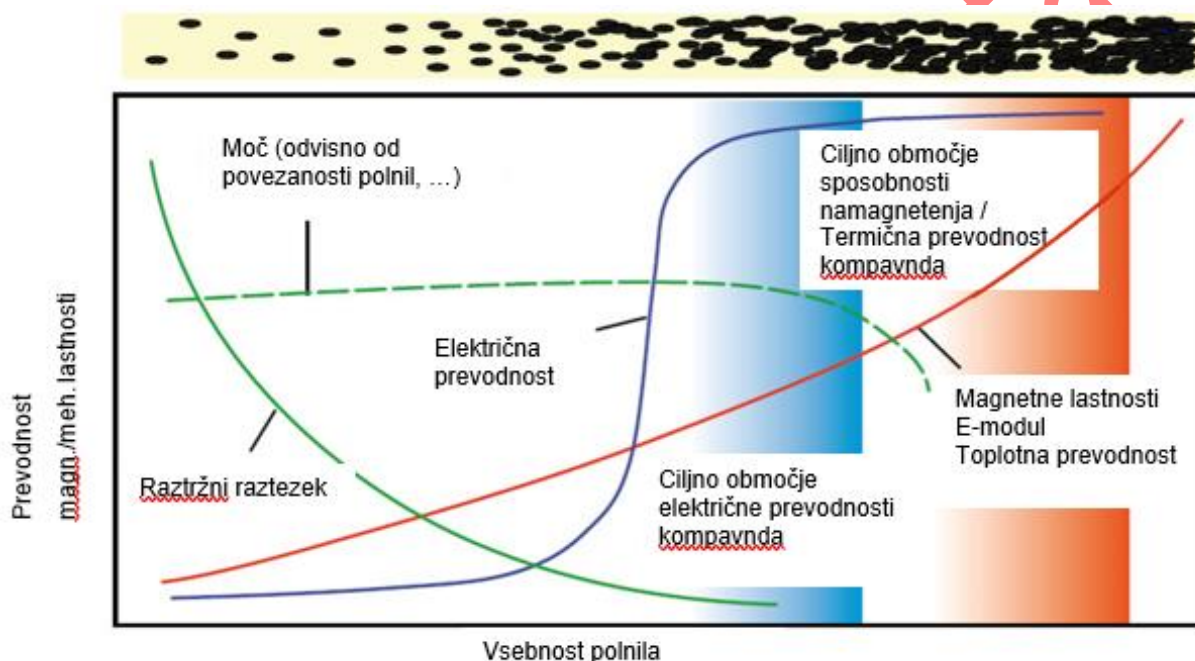
Če si prizadevamo za na primer pogosto potrebno elektrotehnično uporabo električno izolirnega materiala z večjo toplotno prevodnostjo, se izbira ustreznih dodatkov zmanjša na mineralna polnila oz. kovinske okside. Vendar pa je toplotna prevodnost takšnih materialov, ki se gibljejo, z izjemo borovega nitrida, ki je z okoli 80 EUR / kg zelo drag, v čistem stanju večinoma v povprečnem območju. Ker pa so ti delci polnil v spojini (kompavnd) obdani s toplotno izolacijskim polimernim materialom, se vrednosti v kompavndu ne morejo približati čisti vrednosti polnila. Realno je za pričakovati, da se pri visokih deležih polnil doseže približno 10 % prevodnost polnila. S povišanjem vsebnosti polnila in doseganjem mikrostrukture (toplotno prevodnih poti, glej Sliko 1) v kompavndu se lahko poveča toplotna prevodnost.



Slika 1: Shematski prikaz kompavnda z različno mikrostrukturo pri enaki stopnji polnitve. [2]

Vendar povečanje deleža uporabljenega polnila ne vpliva le na toplotno prevodnost kompavnda, temveč ima znaten vpliv na mehanske lastnosti materiala. Kot je razvidno iz Slike 2, se raztezek pri pretrgu kompavnda drastično manjša s povečano količino polnil.

To pomeni, da material postane zelo krhek in komponenta, izdelana iz takšnega kompavnda, že pri manjših mehanskih obremenitvah počí. Materiali z ekstremno visokimi deleži polnil so zahtevni za predelavo, dobimo obíčajno neenakomerne in grobe površine, ki jih je potrebno kasneje polirati za ustrezen izgled. Poleg tega polimeri z visokim deležem polnil (odvisno od polnila) povzročajo močno obrabo na strojih in orodjih, ki se uporabljajo pri njihovi predelavi.



Slika 2: Vpliv stopnje polnitve na lastnosti kompavnda. [6]

Kot kaže modra črta na Sliki 2, ostane električna prevodnost na nizkih vsebnostih polnil do določene točke, tako imenovane perkolacijske točke, na nizki ravni. Tako se lahko z majhnim deležem polnil tudi električno prevodnih aditivov poveča toplotna prevodnost, brez da material postane električno prevoden.

Pri proizvodnji kompavndov za povečanje toplotne prevodnosti polimerov je vedno potreben kompromis med toplotnimi, mehanskimi, optičnimi in električnimi lastnosti, kot tudi stroški surovin in predelave. Tu velja pogledati uporabo in dane pogoje oz. toploto, ki jo je potrebno transportirati. Če je komponenta stacionirana v prostoru, kjer se toplota

v prostor dovaja samo s konvekcijo, toplotne prevodnosti preko 5 W/mK niso smiselne, ker se toplota brez dodatnega ohlajevanja ne more odvajati.

Najboljše rezultate na področju toplotno prevodnih, električno izolativnih polimernih kompozitov se lahko doseže z bornitridom. Ker je le-ta zelo drag v primerjavi z osnovnim polimerom, je uporaba pogosto ekonomsko nesmiselna. Druga možnost je, da nekateri ponudniki, kot je Quarzwerke Ferchen (D), ponujajo polnila na osnovi aluminijevega oksida in cinkoksida, ki imajo po proizvajalcu navedene vrednosti toplotne prevodnosti v območju od 14 W/mK do 30 W/mK [7]. Za boljšo predelovalnost in boljšo povezljivost polnilo-plastika so ta polnila na voljo z različnimi premazi (epoksi-, amino-, metacilsilan). V PA 6 z največjo stopnjo polnjenja 75 % Silatherm 1360 se doseže toplotna prevodnost 2,3 W/mK oz. 1,3 W/mK (odvisno od smeri merjenja).

Novo možnost na področju toplotno prevodnih polimernih aditivov ponujajo bimetalni in trimodalni aluminijev oksidi (Al_2O_3) podjetja Güpo GmbH (Kehl, Nemčija). Ti materiali so izdelani s procesom kalcinacije aluminijevega hidroksida. Po navedbah proizvajalca je oblika zrna zasnovana tako, da je obraba med ob(pre)delavo minimalna, saj bi- in trimodalna porazdelitev velikosti delcev omogoča visok delež polnitve, po drugi strani pa vodi do izotropnih lastnosti. V spojinah PA 6 kompozitov se lahko doseže toplotna prevodnost 8,3 W/mK z maksimalnimi nivoji polnjenja 65 vol.% Güpotim WP-02 (trimodalna zmes).

Za optimiranje stroškov z najboljšo možno toplotno prevodnostjo nekateri uporabniki uporabljajo hibridno polnilo iz bornitrida in drugih mineralnih polnil. Z ustrezno formulacijo (razmerje mešanja, velikost delcev, prevleke itd.) je mogoče izdelati sorazmerno cenejše materiale z odgovarjajočimi termičnimi in mehanskimi lastnostmi.

Ker je izvajanje takšnih prirejenih kompozitov s hibridnimi polnili zelo zahtevno in vključuje kompleksne analize materialov ter optimizacijo postopkov in receptur, se zdi smiselno uporabiti termično modificirane polimere, ki so na voljo na tržišču.

Različni proizvajalci materialov in kompozitov kot npr. Lehmann und Voss, Sabic, Polyone, Ensinger ali Lati Industria Termoplastici nudijo široko paleto toplotno prevodnih

materialov z različnimi nosilnimi polimeri. Proizvajalci v odvisnosti od osnovnega polimera in tipa ter količine polnila obljublajo toplotno prevodnost do 10 W/mK in v nekaterih primerih še več. Te vrednosti pa je treba obravnavati previdno, saj obstajajo različni sistemi za merjenje toplotne prevodnosti (Hot Disk, Guarded Heat Flow Meter, Laser Flash), ki vodijo do manjših ali večjih razlik vrednosti meritve toplotne prevodnosti. To je medsebojno odvisno, tako da se pri nekaterih merilnih sistemih upošteva radialno in aksialno toplotno prevodnost, pri drugih samo toplotni tok skozi preskusni vzorec. Poleg tega ima porazdelitev delcev in usmerjenost v vzorcu, kot je bilo že omenjeno, pomemben vpliv na toplotno prevodnost. To je treba upoštevati pri proizvodnji brizganih delov, saj v odvisnosti od geometrije kosa, izvedbe orodja in tudi v odvisnosti od procesnih pogojev pride do različnih orientacij polnila. Ti učinkujejo na temperaturno prevodnost komponente, kot že omenjeno in v številnih znanstvenih delih dokumentirano, kot npr. Grundler et al. [8]. Tako vrednosti toplotne prevodnosti, kot so navedene v literaturi, niso neposredno prenosljive na komponento.

3 Literatura

1. ASM International Materials Properties Database Comitee (2002): Thermal Properties of Metals: ASM Material Data Series, Materials Park, OH
2. Xingyi Huang, Pingkai Jiang, Toshikatsu Tanaka (2011): A Review of dielectric Polymer Composites with high thermal conductivity. IEEE Electrical Insulation Magazine 27 (4): 8-16
3. Weber Erik H. (2001): Development and Modelling of Thermally Conductive Polymer/Carbon Composites. Dissertation, Michigan Technical University
4. Zhao Y., Zhai Z., Drummer D. (2018): Thermal Conductivity of Aluminosilicate- and Aluminium Oxide-Filled Thermosets for Injection Molding: Effect of Filler Content, Filler Size and Filler Geometry. Polymers 10(4). DOI: 10.3399/Polym10040457
5. Ministerium für Arbeit und Soziales Baden-Württemberg (2006): Nanopartikel: Anwendung und mögliche Risiken
6. Ehrenstein G.W. (2010): Polymer-Werkstoffe. Hanser, München
7. HPF The Mineral Engineers (2017): Silatherm: Innovative wärmeleitende Füllstoffkonzepte, Ferchen (D)
8. Grundler M., Derieth T., Heinzl A.: Polymer compounds with high thermal conductivity. Proceedings PPS 2015, Graz