

# Stand der Technik

## Materialien zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit von Kunststoffen

### Inhalt:

- 1 Einleitung
- 2 Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit von Thermoplasten
- 3 Literatur

**Umfang des Berichts:** 10 Seiten

Leoben, April 2019

Eigentum des PolyMetal Projektes

## 1 Einleitung

Der vorliegende Bericht zum Stand der Technik hinsichtlich Materialien zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit Kunststoffen wurde im Rahmen des Projekts PolyMetal in der Förderschiene **Interreg V-A Slowenien-Österreich 2014-2020** erhoben und dient als Basis zur Entscheidungsfindung des aussichtsreichsten Verfahren für die im Projekt zu verarbeitenden Prototypen zur Projektzielerreichung.

Metallische Oberflächen, Griffe, Verkleidungen etc. werden in technischen Anwendungen als „wertiger“ wahrgenommen als vergleichbare Teile, die aus Kunststoff gefertigt wurden. Das liegt vorwiegend an den optischen und haptischen Eigenschaften der unterschiedlichen Materialien. Der sogenannte „Cool-Touch-Effekt“, welchen Metalle im Gegensatz zu Kunststoffen aufweisen spielt dabei eine zentrale Rolle. Der hierfür maßgebliche Unterschied zwischen den beiden Werkstoffen liegt in den Wärmeleitfähigkeiten von Metallen und Kunststoffen. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, ist die Wärmeleitfähigkeit von Metallen, je nach Material, um 100- bis 1000-mal so groß wie jene von polymeren Werkstoffen.

*Tabelle 1: Gegenüberstellung der Wärmeleitfähigkeiten von Metallen [1] und von Kunststoffen [2].*

Metall	Wärmeleitfähigkeit ( $Wm^{-1}K^{-1}$ )	Kunststoff	Wärmeleitfähigkeit ( $Wm^{-1}K^{-1}$ )
<b>Stahl</b>	Ca.11 bis 60	<b>LDPE</b>	0,33
<b>Blei</b>	34-35	<b>HDPE</b>	0,45 bis 0,52
<b>Eisen</b>	68-80	<b>PP</b>	0,14
<b>Chrom</b>	87-91	<b>PS</b>	0,04 bis 0,14
<b>Aluminium</b>	221-247	<b>PC</b>	0,19
<b>Gold</b>	292-316	<b>PA 66</b>	0,26
<b>Titan</b>	15-22	<b>PET</b>	0,29
<b>Silber</b>	414-493	<b>PMMA</b>	0,15 bis 0,25

Ein weiteres Kriterium das metallische Oberflächen hochwertiger wirken lässt ist der typische Glanz. Dieser ist jedoch ein Sinneseindruck, welcher sich aus einer Reihe aus optischen Phänomenen wie Brechung, Beugung und Reflexion zusammensetzt und somit schwer messbar ist. Es gibt hierfür zwar Ansätze, welche auch am PCCL erforscht werden, jedoch sind in der Literatur keine vergleichenden Zahlenwerte für den Glanz von unterschiedlichen Werkstoffen verfügbar, welche einen direkten Vergleich ermöglichen würde. Das hängt auch damit zusammen, dass diese Effekte nicht nur von den eingesetzten Materialien sondern auch stark von der Oberflächenbeschaffenheit und Oberflächengeometrie des Bauteils abhängig sind.

Die Bestrebungen bei zahlreichen Anwendungen Metalle durch Kunststoffe zu ersetzen haben mehrere Gründe. Zum einen ermöglichen der Spritzgussprozess und auch andere in der Kunststoffverarbeitung eingesetzte Herstellungsmethoden eine vergleichsweise günstige, schnelle und im Design flexible Produktion von Bauteilen. Bei Teilen die im Spritzgussprozess hergestellt werden sind in der Regel keine oder nur geringe Nachbearbeitungen notwendig. Des Weiteren wird bei der Substitution von Metallteilen durch Kunststoffe sowohl eine Gewichtsreduktion bei gleichzeitiger Kostenersparnis erreicht.

Um bei Kunststoffbauteilen metallähnliche Eigenschaften erreichen zu können müssen den eingesetzten Polymeren Additive beigemischt werden. Welche Additive dabei zum Einsatz kommen, hängt vom genauen Anforderungsprofil, das an die Anwendung gestellt wird, ab und kann stark variieren.

## 2 Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit von Thermoplasten

Um die Wärmeleitfähigkeit von Kunststoffen zu erhöhen müssen diesen in einem Compoundierschritt thermisch leitende Additive beigemischt werden. Dafür kommen zahlreiche unterschiedliche Materialien in Frage. Eine Auswahl solcher Materialien ist in Tabelle 2 zu finden. Die thermischen Leitfähigkeiten von Metallen, welche in Pulverform ebenfalls als Füllstoff für Kunststoffe eingesetzt werden können, sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 2: Wärmeleitfähigkeit von Kunststoffadditiven [2]

Füllstoff	Wärmeleitfähigkeit ( $Wm^{-1}K^{-1}$ )
Siliziumoxid ( $SiO_2$ )	1,5 bis 1,6
Silica (kristalline Kieselsäure)	3
Aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ )	38 bis 42
Berylliumoxid ( $BeO$ )*	300
Zinkoxid ( $ZnO$ )	60
Bornitrid (BN)	29 bis 300
Siliziumcarbid (SiC)	85
Diamant	2000

\* Stark toxisch

Die Füllstoffe unterscheiden sich untereinander stark in ihrer Wärmeleitfähigkeit und auch in ihren anderen Eigenschaften wie der Partikelform und -größe [3, 4], der Verarbeitbarkeit, ihrem Gefahrenpotenzial (Berylliumoxid, sehr feine Pulver, etc.), möglicher elektrischer Leitfähigkeit und natürlich auch in ihrem Preis. Diamant hat beispielsweise eine hervorragende Wärmeleitfähigkeit, der Einsatz von Diamantpulver als Additiv in der Kunststoffverarbeitung ist aus wirtschaftlichen Gründen absolut nicht sinnvoll.

Die Partikelform der unterschiedlichen Additive hat einen gravierenden Einfluss, wie sich am Beispiel des blättchenförmigen Bornitrids (größter Anbieter ist 3M Technical

Chemicals, Kempten, Deutschland) zeigt. Die thermischen Eigenschaften von Compounds, die solche Partikel enthalten sind stark anisotrop, da diese von der Partikelorientierung im Bauteil abhängig sind. So ist die Leitfähigkeit durch das Bauteil (normal zur Partikelausrichtung) signifikant niedriger als in Richtung der Partikelausrichtung. Die Partikelgröße und der Füllgrad haben ebenfalls einen großen Einfluss auf die späteren Bauteileigenschaften, beeinflussen gleichzeitig aber auch die Verarbeitbarkeit und somit die Möglichkeit der Herstellung homogener Compounds. In hohen Konzentrationen neigen kleine Partikel und besonders auch Nanopartikel dazu Agglomerationen zu bilden. Dadurch verlieren sie den Vorteil ihrer großen spezifischen Oberfläche und führen zu Compounds mit ungleichmäßigen Eigenschaften. Weiters ist die Verarbeitung von Nanopartikeln aufgrund einer möglichen Staubentwicklung bei der Dosierung (Staubexplosion) und möglicher Gesundheitsgefährdung des Verarbeiters (durch Einatmen) nicht ganz unkritisch [5]. Ein ähnliches Gefährdungspotenzial bringen auch sehr feine Metallpulver mit sich.

Werden, wie beispielsweise für elektrotechnische Anwendungen häufig notwendig, elektrisch isolierende Materialien mit einer erhöhten thermischen Leitfähigkeit angestrebt, reduziert sich der Auswahlbereich an relevanten Additiven auf mineralische Füllstoffe bzw. Metalloxide. Die thermische Leitfähigkeit solcher Materialien bewegt sich jedoch mit der Ausnahme von Bornitrid, welches mit rund 80€/kg sehr hochpreisig ist, im reinen Zustand meist in einem mittelmäßigen Bereich. Da diese Füllstoffpartikel in einem Compound jedoch von der thermisch isolierenden Polymermatrix umgeben sind, können im Compound die Werte der reinen Füllstoffe nicht annähernd erreicht werden. Als realistischer Richtwert gilt, dass bei hohen Füllgraden etwa 10% der Leitfähigkeit des Füllstoffes erreicht werden können. Mit einer Erhöhung des Füllstoffanteils und dem Erreichen von Mikrostrukturen (thermisch leitende Pfade, Siehe Abbildung 1) im Compound kann eine Steigerung der thermischen Leitfähigkeit erreicht werden.

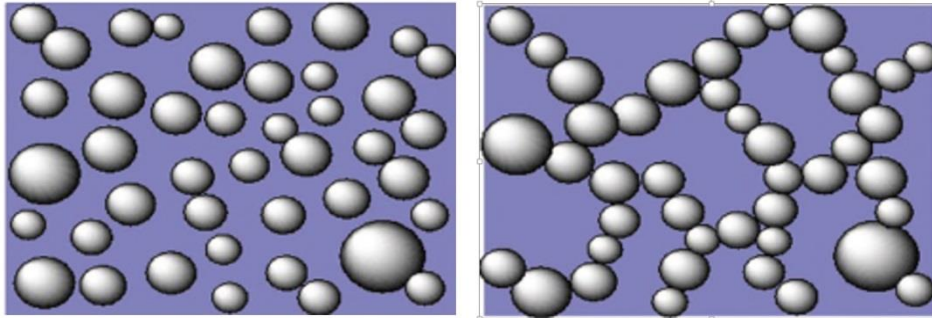


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines Compounds mit unterschiedlicher Mikrostruktur bei gleichem Füllgrad. [2]

Eine Steigerung des Anteils des eingesetzten Füllstoffes wirkt sich jedoch nicht nur auf die thermische Leitfähigkeit des Compounds aus, sondern hat auch einen gravierenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Materials. Wie aus Abbildung 2 deutlich wird, nimmt die Bruchdehnung des Compounds mit zunehmendem Füllgrad drastisch ab. Das bedeutet, dass das Material sehr spröde wird und ein Bauteil das daraus hergestellt wurde bereits bei geringen mechanischen Beanspruchungen zu Bruch gehen kann. Materialien mit extrem hohen Füllgraden sind des Weiteren anspruchsvoll in ihrer Verarbeitung, bilden in der Regel ungleichmäßige und raue Oberflächen aus, welche in einem Nachfolgeschritt aufwendig poliert werden müssen um optisch ansprechend zu sein. Zusätzlich verursachen hoch gefüllte Kunststoffe (abhängig vom Füllstoff) bei deren Verarbeitung einen starken Verschleiß an den eingesetzten Maschinen und Werkzeugen.



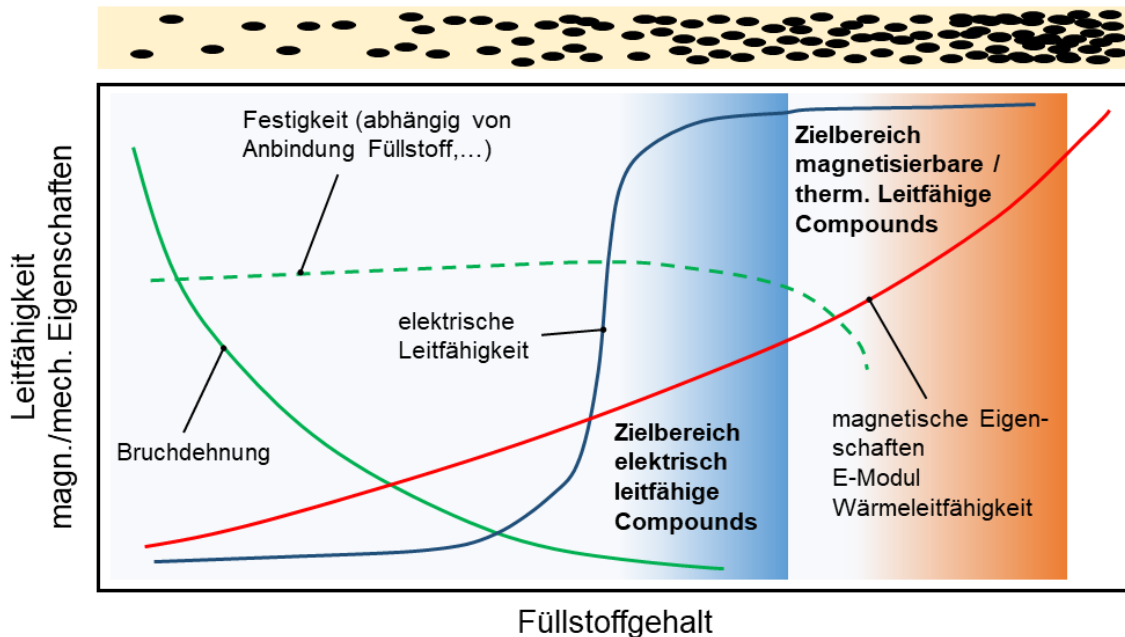


Abbildung 2: Einfluss des Füllgrades auf die Eigenschaften des Compounds. [6]

Wie die blaue Line in dieser Abbildung zeigt bleibt die elektrische Leitfähigkeit bei geringen Füllgraden bis zu einem gewissen Punkt, dem so genannten Perkolationspunkt, auf einem niedrigen Niveau. Somit können mit geringen Füllstoffmengen auch elektrisch leitfähige Additive zur Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit eingesetzt werden ohne dass das Material dadurch elektrisch leitend wird.

Bei der Herstellung von Compounds zur Steigerung der thermischen Leitfähigkeit von Polymeren muss also immer ein Kompromiss zwischen den thermischen, mechanischen, optischen und elektrischen Eigenschaften, sowie den Rohstoffkosten und der Verarbeitbarkeit getroffen werden. Hier gilt es zunächst einen Blick auf die Anwendung und den gegebenen Rahmenbedingungen bzw. die zu transportierende Wärmemenge zu werfen. Wird ein Bauteil stationär in einem Raum eingesetzt und die Wärme nur durch freie Konvektion an die Umgebung abgegeben, sind thermische Leitfähigkeiten über ca.  $5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  nicht sinnvoll, da die Wärme ohne zusätzliche Kühlung nicht weiter abgegeben werden kann.

Die besten Ergebnisse im Bereich thermisch leitender, elektrisch isolierender Kunststoffcompounds lassen sich mit Bornitrid erzielen. Da dieses im Vergleich zum Basispolymer sehr teuer ist, ist der Einsatz wirtschaftlich häufig nicht sinnvoll. Als

Alternative dazu werden von einigen Anbietern wie den Quarzwerken Frechen (D), auf Aluminiumoxid und Zinkoxid basierenden Füllstoffe angeboten, welche laut Hersteller Wärmeleitfähigkeiten im Bereich von  $14$  bis  $30 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  aufweisen [7]. Für eine bessere Verarbeitbarkeit und bessere Füllstoff-Kunststoff-Anbindung werden diese Füllstoffe mit unterschiedlichen Beschichtungen (Epoxy-, Amino-, Metacylsilan) angeboten. In PA6 werden mit einem maximalen Füllgrad von 75% Silatherm 1360 eine Wärmeleitfähigkeit von  $2,3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  bzw.  $1,3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  (je nach Richtung der Messung) erreicht.

Eine neue Option im Bereich der thermisch leitfähigen Kunststoffadditive bieten bi- und trimodal verteilte Aluminiumoxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) der Firma Güpo GmbH (Kehl, Deutschland). Diese Materialien werden durch einen Calzinierungsprozess von Aluminiumhydroxid hergestellt. Laut Herstellerangaben ist die Kornform so gestaltet, dass der Verschleiß bei der Verarbeitung minimal ist, die bi- und trimodale Partikelgrößenverteilung führt einerseits dazu, dass hohe Füllgrade realisierbar sind, andererseits zu isotropen Eigenschaften. In PA6 Compounds können bei maximalen Füllgraden von 65 vol % an Güpotim WP-02 (trimodale Mischung) Wärmeleitfähigkeiten von  $8,3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  erzielt werden.

Zur Optimierung der Kosten bei bestmöglicher thermischer Leitfähigkeit wird von einigen Anwendern ein Hybridfüllstoff aus Bornitrid und anderen mineralischen Füllstoffen eingesetzt. Mit einer geeigneten Rezeptur (Mischverhältnis, Partikelgrößen, Beschichtungen, etc.) lassen sich so vergleichsweise günstigere Materialien mit ansprechenden thermischen und mechanischen Eigenschaften herstellen.

Da die Umsetzung solcher maßgeschneiderter Compounds mit hybriden Füllstoffen sehr anspruchsvoll und mit aufwendigen Materialanalysen und Prozess- sowie Rezepturoptimierungen verbunden ist, kann es sinnvoll sein auf kommerziell erhältliche, thermisch modifizierte Polymere zurückzugreifen. Unterschiedliche Materialhersteller und Compoundeure wie zum Beispiel Lehmann und Voss, Sabic, Polyone, Ensinger oder Lati Industria Termoplastici bieten hier ein breites Spektrum an thermisch leitfähigen Materialien mit unterschiedlichen Trägerpolymeren an. Die Hersteller versprechen abhängig von Basispolymer und Füllstoffart und -menge Wärmeleitfähigkeiten von bis zu  $10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  und in einzelnen Fällen sogar noch



darüber. Diese Werte sind jedoch mit Vorsicht zu betrachten, da es unterschiedliche Systeme zur Messung der thermischen Leitfähigkeit gibt (Hot Disk, Guarded Heat Flow Meter, Laser Flash) welche teilweise zu signifikant unterschiedlichen Werten für die Wärmeleitfähigkeit kommen. Das hängt unter anderem damit zusammen, dass bei einigen Messsystemen die radiale und die axiale Wärmeleitung berücksichtigt werden und bei anderen wiederum nur die Wärmeleitung durch den Probekörper erfasst werden kann. Außerdem haben, wie bereits erwähnt, die Partikelverteilung und -orientierung in der Probe einen wesentlichen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit. Das ist bei der Herstellung von Spritzgussteilen zu berücksichtigen, da es je nach Bauteilgeometrie, Werkzeugauslegung und auch abhängig von den Prozessbedingungen zu unterschiedlichen Füllstofforientierungen kommt. Diese wirken sich wie bereits erwähnt und in zahlreichen wissenschaftlichen Arbeiten wie beispielsweise jener von Grundler et al. [8] dokumentiert, auf die thermische Leitfähigkeit im Bauteil aus. Somit sind die Wärmeleitfähigkeitswerte, wie sie in Materialdatenblättern angegeben werden, nicht direkt auf ein Bauteil übertragbar.

Eigentum des PolyMetal-Projektes

### 3 Literatur

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, Frechen (D)
8. Grundler M., Derieth T., Heinzl A.: Polymer compounds with high thermal conductivity. Proceedings PPS 2015, Graz