

Hővezető műanyagok

A műanyagokra nem jellemző a jó hővezető képesség, bár bizonyos alkalmazásokban elvárják, hogy elvezessék a berendezésekben keletkező hőt. Ezért hővezető adalékokkal próbálják javítani ezt a tulajdonságot. Néhány cég már forgalmaz ún. hővezető műanyagkeverékeket. Egy német kutatóintézet nanoméretű szénecsövekkel és mikroméretű adalékokkal próbált jelentősebb előrelépést tenni ezen a területen.

Tárgyszavak: műanyagkeverék; hővezető képesség; hővezető töltőanyag; nanoszénecső; szinergetikus hatás; matematikai modell.

Valószínűleg a televíziós képernyő az egyetlen elektronikus eszköz, amelynek méretei a közelmúltban nőttek, az összes többinek a gyártói abban versenyeznek, hogy kinek a gyártmánya lehet kisebb. Ezek hűtésének megoldása egyre nehezebb. A hagyományos hőelvezető anyagból, az öntött alumíniumból készített alkatrészek jóval drágábbak, mint a műanyagból fröccsöntöttek, és az utóbbiak alkalmazásakor jobban szárnyalhat a tervező fantáziája. Az utóbbiak hátránya, hogy a műanyagok rosszul vezetik a hőt, ezért felmelegszenek, és az elektronikus eszköz belsejében fellépő magas hőmérséklet az üzembiztonságot és az élettartamot veszélyezteti. Ezért több cég próbalkozik azzal, hogy a műanyagok hővezető képességét növelje. A töltetlen műanyagok hővezető képessége $0,1-0,45 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ között van. Fémpehely, fémpor, grafit, hexagonális bór-nitrid, alumínium-nitrid, magnetit (Fe_3O_4) adagolásával jelentősen növelhető a hővezetés mértéke.

Bár jó néhány cég forgalmaz már hővezető műanyagkeverékeket, ezek fejlesztése még a kezdeteknél tart. Egy tübingi intézet szisztematikus vizsgálatokat végzett különböző műanyagkeverékek hővezetésének tanulmányozására, és matematikai modellt is készített a hővezetés törvényszerűségeinek jobb megismerésére.

Kereskedelmi forgalomban kapható hővezető műanyagok

Az USA-ban a **Cool Polymers** céget (Warwick, RI) 2000-ben alapították kifejezetten hővezető műanyagok gyártására. A cég szerint anyagaiból azóta legalább 100 millió fröccsöntött formadarabot állítottak elő, főképpen elektromechanikai eszközöket és motorburkolatokat. A cég három termékcsaládot forgalmaz. Az E-sorozat tagjai hővezető és villamosan vezető, a D-sorozaté hővezető és villamosan szigetelő anyagok; mindkét sorozatnak vannak elasztomermátrixszal készült tagjai. Az E-sorozatra az $1,5-20 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, a D-sorozatra a kb. $10 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ hővezető képesség jellemző, azaz *10–100-szor jobban vezetik a hőt, mind a standard hőre lágyuló műanyagok.*

Számos más kompaundáló cég is kínál hővezető keveréket, de ezek nem egységesen mérik ezt a tulajdonságot. A **Sabac Innovative Plastics** cég (korábban GE Plastics) a „lapon keresztül” méri a hővezetést, ebben az esetben kevésbé meghatározó a hővezető szálak orientációja. A Sabac hőre lágyuló műanyagokban $20 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, epoxigyanta-alapú keverékekben $5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ körüli értékeket ért el. Mások a „lapon belül” végzik a mérést, ami sokkal magasabb vezetőképességet mutat. (A módszereket a későbbiekben részletesen ismertetjük.)

Az **Ovation Polymers Inc.** (Optem, Medina, OH) kis és közepes nagyságú extrudáló cégeknek kínál hővezető műanyagkompaundokat, amelyek más funkcionális tulajdonságokkal (pl. vegyszerállóság, hőstabilitás) is rendelkeznek. Valamennyi termékének alappolimerje (lapon keresztül mérve) hőre lágyuló műanyag, amelyeket kétcsigás extruderen dolgoz fel. Kompaundjainak vezetőképessége a versenytársak hasonló gyártmányainak $2\text{--}2,5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ hővezető képességével szemben $3\text{--}3,5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$. A kompaundok többsége még kísérleti termék, a *Nemcon H* márkanévű hővezető műanyagból azonban már évi $7,5\text{--}9,3 \text{ t}$ mennyiségben tudnak szállítani elsősorban az autó- és repülőgépipar, az elektronikai és orvosi eszközöket gyártó cégek számára.

Egy olaszországi kompaundáló cég, a **Latì** (Vedano Olona) „speciális kerámia töltőanyagot” kever *Latikonther* márkanévű hővezető anyagaiba. Hővezető képességük „lapon belül” mérve átlagosan $10 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, „lapon keresztül” mérve a vastagságtól és a fröccsöntés közben fellépő nyíróhatástól függ, de átlagosan $3 \text{ W/m} \cdot \text{K}$; egy 70% grafitot tartalmazó terméküké „lapon belül” átlagosan $15 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, „lapon keresztül” átlagosan $7 \text{ W/m} \cdot \text{K}$.

A **BASF Ultradur High Speed poli(butilén-tereftalát)**-jai között kínál hővezető változatot.

A műanyagok hővezetésének növelése nanoméretű + mikroméretű adalékkal

A ma nagyon divatos nanotechnológián és nanotöltőanyagokon belül is különös figyelem kíséri az *egy- és többfalú nanoszénecsöveket*, amelyekről a műanyagok hővezető képességének eddigieknél nagyobb növekedését is várják. Egy egyedi többfalú nanoszénecső (MWNT) hővezető képessége szobahőmérsékleten $3000 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, egy egyfalú nanoszénecső (SWNT) elméletileg elérheti a $6000 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ -t. Feltételezték, hogy kis mennyiségű nanoszénecső jelentős mértékben növelni fogja a műanyagok hővezető képességét. Polikarbonáttal és epoxigyantával készített keverékek még magas arányú nanoszénecsövekkel sem váltották be a reményeket. *Ha azonban az ilyen keverékekhez jól vezető mikroméretű porokat adtak, a vezetőképesség erőteljesen megnőtt.* (Az ilyen keverékeket „hibrid”-nek nevezték.) Ennek a jelenségnek próbáltak meg utánajárni a Tübingi Textil- és Műanyagkutató Intézetben (**Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung**, Rudolstadt).

A kutatók poli(butilén-tereftalát) (PBT) és nagy sűrűségű polietilén (PE-HD) mátrixanyagból kétkomponensű (mátrix + MWNT), ill. háromkomponensű (mátrix + MWNT + mikroméretű por) keverékeket készítettek. A nanoszénecsövek hossza $0,1\text{--}10$

μm , átmérője $0,010 \mu\text{m}$ volt. Makroméretű porként karbonil-vasport (Fe, $3,9\text{--}5,0 \mu\text{m}$, $72 \text{ W/m} \cdot \text{K}$), bór-nitridet (BN, $7,0 \mu\text{m}$, $300 \text{ W/m} \cdot \text{K}$) és kétféle alumínium-oxidot ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{I}$, $28\text{--}70 \mu\text{m}$; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{II}$, $3,0 \mu\text{m}$; $40 \text{ W/m} \cdot \text{K}$) használtak. A keverékekből fröccsöntött és sajtolt próbatesteket is készítettek. A hővezető képességet (λ) a $0,1\text{--}1 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ tartományban $80 \times 80 \times 4 \text{ mm}$ -es fröccsöntött próbatesteken folytonos és konstans (stacionárius) hőáram mellett az *ISO 8301*, ill. *DIN 52612* szabvány szerint a **LaserComp** cég *Heat Flow Meter Fox 50* berendezésén mérték. A $0,05\text{--}2000 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ tartományban dinamikus mérési módszert alkalmaztak 2 mm vastag próbatesteken az *ASTM E-1461*, ill. *DIN EN 821* szabvány szerint, a **Netzsch** cég *LFA 447 NanoFlash* berendezésével. Ezzel a berendezéssel irányfüggő hővezető képességet is lehet mérni. A keverékek jelölésében szereplő szám az adalék tömegarányát jelenti, de az adatok között legtöbbször annak térfogatarányát is megadták.

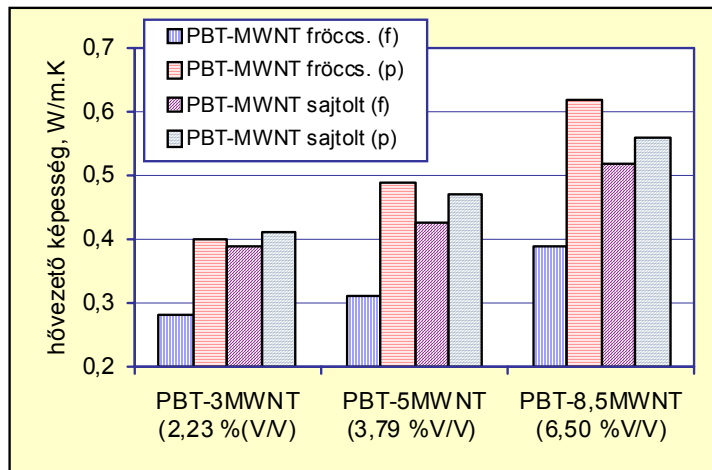
Első kísérletsorozatukban a kutatók PBT-hez $1,5\text{--}7 \text{ \% (V/V)}$ [$2\text{--}9,2 \text{ \% (m/m)}$] MWNT-t keverték. A nanoszénecsövek mennyiségének növelésével a hővezető képesség $0,28$ -ról $0,64$ -re, fröccsöntött próbatesteken 20 , 50 és $80 \text{ }^\circ\text{C}$ -on függőleges irányban „lapon keresztül” mérve $0,25 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ -ről $0,43\text{--}0,44 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ -re nőtt. A fröccsöntés folyásirányával párhuzamosan, „lapon belül” mérve $20 \text{ }^\circ\text{C}$ -on a hővezetés $0,28\text{--}0,63 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ ről $0,63 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ -re, 50 és $80 \text{ }^\circ\text{C}$ -on $0,25 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ -ről $0,66 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ -re emelkedett. Fröccsöntött polikarbonátlemezek villamos vezetőképességének mérésekor hasonló anizotrópiát figyeltek meg. Fémszálakkal töltött polimereknél tapasztalták, hogy a fröccsöntött próbatestek felületén egy töltőanyagszegény felületi réteg, „fröccsbőr” alakul ki. Ezt igazolja, hogy ha a $7,5\%$ nanoszénecsövet tartalmazó 4 mm vastag próbatest felső 2 mm -es rétegét lemunkálták, a lap hővezető képessége függőleges irányban $0,362 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ -ről $0,425 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ -re nőtt.

A folyásirányra merőlegesen mért kisebb hővezető képesség másik oka, hogy a fröccsöntött próbatestekben a nyíróhatás következtében a szálak rendeződnek. Transzmissziós elektronmikroszkóppal a kutatók a nanoszénecsöveket tartalmazó PBT (és PA) keverékekben fröccsöntés után észlelték a nanoszálak folyásirányba rendeződését. Az egymással párhuzamosan rendeződő szálak között nem alakult ki érintkezés, a polimer elszigetelte őket egymástól. Sajtolt próbatesteken az anizotrópia sokkal kisebb volt (*1. ábra*).

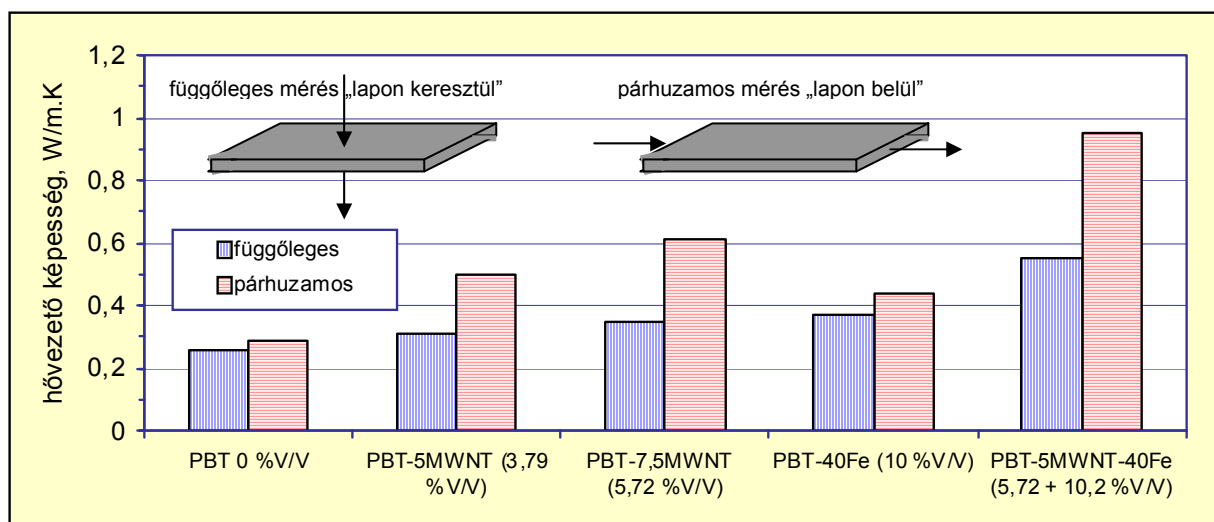
Egy újabb kísérletsorozatban a PBT-t és nanoszénecsöveket tartalmazó keverékhez vasport is adagoltak. A *2. ábrán* látható, hogy míg a nanoszénecsövek mennyiségének növelése csak csekély mértékű javulást eredményezett, a vaspor önmagában sem hozott jelentékeny növekedést, *a két adalék együttes alkalmazása ugrásszerű javulással járt*.

$2,5$, ill. $7,5\%$ nanoszénecsövet tartalmazó PE-HD keverékek bór-nitrid hibridjei stacionárius mérési módszerrel a hővezető képesség jelentős növekedését mutatták (*3/A ábra*). Ugyanezeknek a hibrideknek a dinamikus mérése is azt bizonyítja, hogy a nanoszénecsövek mennyiségének növelése mind függőleges irányban, a „lapon keresztül”, mind a folyással párhuzamos irányban, a „lapon belül” javítja a hővezetést. A PBT-hez hasonlóan, az MWNT önmagában is jobb hővezetést eredményez nagyobb mennyiségben, de a növekedés mérsékelt nagyságú. A PE-HD-30BN-7,5MWNT hib-

rid hővezető képessége stacionárius és dinamikus módszerrel mérve is összevethető a PE-HD-20,7MWNT keverékével, de harmad annyi nanoszénscsővel éri azt el. A hibrid hővezető képessége dinamikus módszerrel a folyásiránnyal párhuzamosan mérve kiemelkedő.



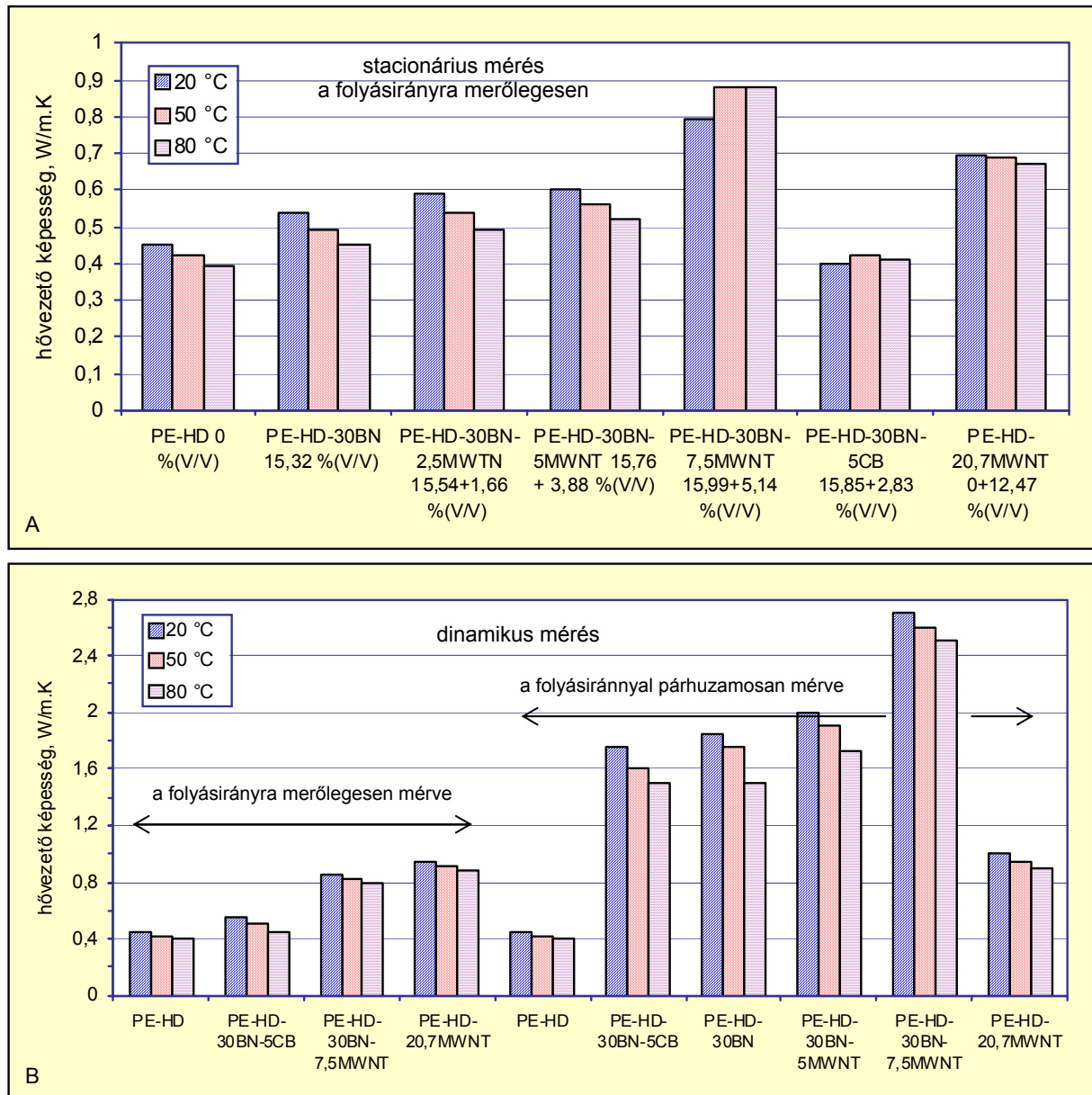
1. ábra
Különböző mennyiségű nanoszénscsővel tartalmazó PBT keverékek fröccsöntött és sajtolt próbatestjein mért hővezető képesség. (f = függőlegesen, „lapon keresztül” mérve, p = párhuzamosan, „lapon belül” mérve)



2. ábra Fröccsöntött PBT próbatestek hővezető képessége az összetétel és a mérési irány függvényében

60% alumínium-oxiddal [27 % (V/V)] töltött polietilénminták hővezető képessége a folyásirányra merőlegesen csekély mértékben nőtt, a folyásirányban mérve viszont kismértékben csökkent. Ha azonban a bimodális szemcseméret-eloszlással [30%–30% Al_2O_3 (I) és 30% Al_2O_3 (II)-vel] készített keverékekhez 5% MWNT-t adtak, a vezetőképesség függőleges és párhuzamos irányban is jelentősen megnőtt, „lapon belül” mérve a növekedés elérte a $2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ -t. A szinergetikus hatást feltehetően az okozta, hogy a nanoszénscsővek által alkotott hálózat és a hővezető komponensek meg-

felelő érintkezésbe kerültek. Az MWNT csövek által alkotott vezetőképes pályák létezését villamos belsőellenállás-méréssel is igazolták.



3. ábra A fröccsöntött PE-HD bór-nitrid hibridek stacionárius (A kép) és dinamikus módszerrel (B kép) meghatározott hővezető képessége

A kutatók a *Lewis-Nielsen modellre* támaszkodva matematikai modellt készítettek a biner polimer-MWNT kompozitok és az MWNT-tartalmú polimer hibridek hővezető képességének kiszámítására. A fibrillák izotróp eloszlását feltételezve a PBT-MWNT és a PE-HD-20,73 MWNT kompozitok, továbbá az MWNT mentes PE-HD- Al_2O_3 keverékek mért és számított értékei elég jól egyeztek. A nanoszénecsövek gyártásirányba

rendeződését feltételezve azonban a PBT-MWNT kompozitok folyásirányra merőlegesen számított hővezető képessége alacsonyabb, folyásiránnyal párhuzamosan lényegesen magasabb volt, mint a mért értékek. A hibrideknél még nagyobb eltérések adódtak.

A kutatók vizsgálataik alapján megállapították, hogy a PBT és a PE-HD hővezető képessége 10 vagy akár 20%-nál több nanoszénecső hozzákeverésével $1 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ -nél kisebb mértékben növekszik, ami csekély vagy közepes eredménynek tekinthető. *Ha azonban a keverékbe mikroméretű hővezető adalékot is bevisznek, a hővezetés ugrászerűen javul.* Ha Fe-, BN- vagy Al_2O_3 -mal töltött polimermátrixban néhány tömegszázalék nanoszénecsövet is elosztatnak, ezek a nanoméretű fibrillák hővezető hidakat vagy hálózatot teremtenek a mikroméretű részecskék között, ami szinergetikus hatást fejt ki.

Fröccsöntéskor az ömledékfront és a szerszám fala között fellépő nyíróhatás a nagyobb l/d arányú fibrillaszerű részecskék orientációját váltja ki, ennek következtében a próbatest felületén kisebb hővezető képességű réteg, „fröccsbőr” alakul ki. A fröccsöntés technikájának optimalizálásával ez a jelenség mérsékelhető, a hővezető képesség növelhető. A felületi réteg eltávolítása után a próbatesten a folyásirányra merőleges és párhuzamos mérések eredményei közelítenek egymáshoz.

A kutatók által módosított *Lewis-Nielsen modell* az izotróp módon elosztatott MWNT fibrillák esetében a mért értékekhez hasonló eredményeket ad, orientált szálak esetében azonban jelentős a különbség. A szinergetikus hatást a modell nem tudja figyelembe venni.

Összeállította: Pál Károlyné

Defosse, M.: = Thermally conductive plastics continue their charge = Modern Plastics Worldwide, 2008. ápr. 1. www.modplas.com

Pflug, G.; Gladitz, M.; Reinemann, S.: Wärme besser leiten = Kunststoffe, 99. k. 12. sz. 2009. p. 54–60.