

Hővezető polimerek az elektrotechnikában: Hibrid rendszerű töltőanyagok  
alkalmazásának előnyei  
Suplicz A, Kovács J G

Accepted for publication in MŰANYAG ÉS GUMI

Published in 2014

DOI:

# Hővezető polimerek az elektrotechnikában – hibrid rendszerű töltőanyagok alkalmazásának előnyei

*Suplicz András\** egyetemi tanársegéd, *Dr. Kovács József Gábor\** egyetemi docens

## 1. Bevezetés

Az utóbbi évtizedek műszaki gyakorlatának számos területén nagy igény mutatkozik olyan új polimer alapú anyagok kifejlesztésére, amelyekkel helyettesíthetők a fémek. Minden esetben a legfőbb cél a polimerek előnyös tulajdonságainak kihasználása, úgymint a kis sűrűség, az alacsony előállítási költség, a korrózióállóság, a gyors és jól automatizálható feldolgozás technológia. Eddig a kutatások fő iránya az acélokhoz hasonló, vagy akár azt meghaladó szilárdsági érték elérése volt, amelyek alapja a különböző szálalóanyagok alkalmazása. A fémeknek azonban nem csak a szilárdsága, de hővezetési tényezője is jóval nagyobb, mint a polimereké [1].

Számos esetben szükséges olyan anyagok alkalmazása, amelyek jól vezetnek a hőt, de elektromosan szigetelnek. Legtöbb alkalmazási példa az elektronikában található, ahol a működés közben keletkezett hőt el kell vezetni oly módon, hogy az alkatrészek elektromos szigetelése megoldott legyen. Az elektrotechnikában sok olyan alkatrész létezik, amelyek, méretcsökkenésük mellett, egyre nagyobb teljesítményt adnak le (szenzorok, vezérlőegységek, transzformátorok, erősítők stb.), ami természetesen egyre nagyobb hőfejlődést von maga után [1, 2].

A hő elvezetésére hagyományosan fémeket használtak, de ezek viszonylag nehezek, és feldolgozhatóságuk bonyolultabb, fajlagosan költségesebb, mint a műanyagoké. A hő hatékony elvezetésére új lehetőségeket kínálnak a hővezető polimer kompozitok. A hővezető polimerek elterjedése és fejlesztésének kezdete a LED (Light-Emitting-Diode) technológia ugrásszerű fejlődésének köszönhető. Amíg a hagyományos fényforrások (hagyományos, fluoreszcens és gázkisüléses izzók) az általuk keltett hő kb. 90%-át a fénykibocsátás irányába sugározzák ki, addig a LED-ek ezt a hőmennyiséget az őket befoglaló áramköri lapoknak adják le. Ezek a nyomtatott áramköri lapok kis hővezető képességük miatt nem tudják hatékonyan elvezetni a hőt, és már kismértékű hőmérsékletemelkedés is jelentősen csökkenti az eszközök élettartamát. Ezek a területek a hővezető polimerek használatára még újdonságnak számít, de egyre több tervező tekinteti alternatívának a termékek fejlesztésénél, és alkalmazásuk is egyre terjed.

A ma használatos tömegpolimerek (többek között a polipropilén, polietilén, poliamid) jó hő- és elektromos szigetelők, azonban az elektronikai berendezésekben nagy szükség van újfajta polimer anyagokra, amelyek könnyűek és jó hőelnyelő képességgel rendelkeznek. A polimerek hővezetési tényezőjét hagyományosan jó hővezető töltőanyagok hozzáadásával javítják. Ilyen töltőanyag lehet pl. a grafit, a korom, a szénszál vagy a kerámia, illetve fém részecske. Az azonos anyagminőségű töltőanyagok tulajdonságaiban is nagy szórás lehetséges, amit tisztaságuk, kristályszerkezetük, részecskeméretük és nem utolsósorban a mérési módszere befolyásol. Ilyen tekintetben az egyes töltőanyagoknál (szálak és lemezek) nagy anizotropia tapasztalható, ugyanis a főtengelyük mentén, illetve a lemez felületével párhuzamosan nagyobb hővezető képességet mutatnak. A töltőanyag mennyiségének növelésével a kompaund hővezető képessége is nő, azonban nagyarányú töltés esetén romlik a feldolgozhatóság. A feldolgozási technológia tehát nagymértékben korlátozza az anyag tölthetőségét, így az elérhető hővezetési tényezőt is [1–5].

Az utóbbi években a kutatások új iránya a hibrid töltőanyagrendszerek felé terelődik. A hibrid töltőanyagú kompaundok esetén a többfázisú anyag egy mátrixanyagból és legalább két különböző töltőanyagból épül fel. A hibrid töltésű polimereknél, a szinergikus hatásnak köszönhetően, az egyes töltőanyagok erősítik egymás tulajdonságait. A cél elsősorban a különböző anyagok előnyös tulajdonságainak ötvözése. Hővezető kompaundoknál főként a mérethatásból származó előnyöket használják ki, azaz, hogy a nagyobb szemcséjű töltőanyag kialakítja az elsődleges hővezető hálózatot a mátrixanyagban, a kisebb szemcséjű anyag pedig a nagy szemcsék közé ékelődve növeli a hálózat kapcsolódási pontjainak számát. A hibrid töltőanyagok sokféle lehetnek, de mindig az adott követelmény szabja meg, hogy milyen alkotókkal és milyen arányban állítjuk elő őket. A szakirodalomban található példát hibrid töltőanyagú polimer kompozitok kifejlesztésére, azonban nagy részük hőre keményedő mátrixanyaggal és szén alapú töltőanyagokkal foglalkozik [6–8]. Ezzel szemben egy jó hővezető képességű, de elektromosan szigetelő, hibrid töltőanyagú, hőre

\*Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék

lágú polimer mátrixú kompaundot kívántunk előállítani, amely az elektrotechnikában hővezető elemként alkalmazható.

## 2. Anyagok, módszerek és berendezések

Kísérleteink során a kompaundok mátrixanyagaként H145 F típusú polipropilén homopolimert (TISZAI VEGYI KOMBINÁT NYRT.) alkalmaztunk. A hibrid töltőanyag rendszer kialakításához hexagonális bór-nitridet (*grade A 01*; H.C.STARCK GMBH) és talkumot (*Talc Powder 325 mesh coating grade*; QUALCHEM ZRT.) használtunk. A töltőanyagok hővezetési tényezője rendre 300 és 10 W/(m·K).

A hibrid rendszereket 30 térfogat% töltőanyag tartalomnál vizsgáltuk. A mátrix- és töltőanyagokat LAB-TECH SCIENTIFIC ikercsigás extruderben ( $L/D = 40$ ,  $D = 26$  mm) kompaundáltuk 220°C-on. A térfogatra vonatkoztatott anyagmennyiségeket az anyagok tömegéből a következő összefüggéssel határoztuk meg:

$$m_t = \frac{m_k}{\frac{\varphi_m \cdot \rho_m}{\varphi_t \cdot \rho_t} + 1}, m_k = m_m + m_t$$

ahol  $m_k$ ,  $m_t$  és  $m_m$  [g] a kompaund, a töltőanyag és a mátrixanyag tömege,  $\varphi_t$  és  $\varphi_m$  [térfogat% vagy vol%] a töltőanyag és a mátrixanyag térfogathányada, valamint  $\rho_t$  és  $\rho_m$  [g/cm<sup>3</sup>] a töltőanyag és a mátrixanyag sűrűsége ( $\rho_{PP} = 0,9$  g/cm<sup>3</sup>,  $\rho_{HBN} = 2,1$  g/cm<sup>3</sup>,  $\rho_{talkum} = 2,7$  g/cm<sup>3</sup>). Az elkészített kompaundok összetételét az 1. táblázatban adtuk meg.

Az anyagok bekeverését követően 80×80×2 mm méretű lapkákat fröccsöntöttünk ARBURG Allrounder 370S 700-290 fröccsöntő géppel, melyekből a próbatesteket vízvágó

### 1. táblázat.

A kísérlet során elkészített anyagösszetételek, térfogat%

Minta	H145 F PP	Talkum	Bór-nitrid
1	70	30	0
2	70	20	10
3	70	10	20
4	70	0	30

### 2. táblázat.

Fröccsöntési paraméterek

Műszaki paraméterek	Érték
Adagsúly	49 cm <sup>3</sup>
Fröccsöntési sebesség	50 cm <sup>3</sup> /s
Utónyomás	0,8×fröccsnyomás
Utónyomási idő	20 s
Hűtési idő	10 s
Záróerő	650 kN
Plasztikálási sebesség	15 min <sup>-1</sup>
Ömledékhőmérséklet	200°C
Szerszámhőmérséklet	50°C

berendezéssel vágtuk ki. A fröccsöntés során alkalmazott technológiai paramétereket a 2. táblázat mutatja.

A hővezetési tényező meghatározásához saját fejlesztésű, *Forró-Lapos* (Hot-Plate) eljárás elvén alapuló berendezést használtunk. A mérés a Fourier-törvényen alapszik, amelyhez biztosítani kell az állandósult állapotot (hőáramot), így egydimenziós esetre vezethetjük vissza a kiértékelést:

$$q(x,t) = -\lambda \cdot \nabla T(x,t)$$

ahol  $q$  [W/m<sup>2</sup>] a hőáramsűrűség,  $\lambda$  [W/(m·K)] a hővezetési tényező és  $T$  [K] a hőmérséklet [8]. A hővezetési tényező meghatározásához ismerni kell a próbatest vastagságát, a rajta áthaladó hőáramot, a hőáram irányára merőleges keresztmetszetet és a próbatest két oldalán a hőmérsékletet. A próbatest két oldala közötti hőmérsékletkülönbség villamos fűtéssel hozható létre, a bevezetett teljesítményből (az áramerősség és a feszültség szorzatából) számítható a hőáram. A hőmérsékleteket az állandósult állapot beálltakor rendszerint termoelemekkel mérjük. Ezekből az adatokból a hővezetési tényező már számítható. Az általunk alkalmazott berendezés aszimmetrikus elrendezésű, ahol a fűtést ellenállásfűtéssel, a hűtést pedig félvezető Peltier elemekkel valósítottuk meg. A réz hőelosztó lapokon kialakult hőmérsékletek mérésére négy NTC (negatív hőmérsékleti együtthatójú) termisztor alkalmaztunk. A mérés során, a hővesztések minimalizálása érdekében, a berendezést polisztirol habbal szigeteltük, a kontakt hőellenállások csökkentésére pedig kerámiatöltésű hővezető pasztát alkalmaztunk a felületek között.

A kompaundok kristályos részarányának meghatározásához TA DSC Q2000 differenciális pásztázó kalorimétert alkalmaztunk. A mérési sorozatok 25 és 225°C között, 10°C/perces fűtési/hűtési sebességgel fűt-hűt-fűt ciklusokból álltak. A kristályos részarányt a következő összefüggéssel határoztuk meg:

$$X = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_f \cdot (1 - \varphi)} \cdot 100$$

ahol  $X$  [%] a kristályos részarány,  $\Delta H_m$  [J/g] a mért olvadáshő,  $\Delta H_{cc}$  [J/g] a hidegkristályosodási entalpia,  $\Delta H_f$  [J/g] a 100%-ban kristályos polimer olvadáshője és  $\varphi$  [%] a töltőanyag tömegaránya. Irodalmi adatok alapján, a polipropilén  $\Delta H_f$  értéke 165 J/g [10].

Az anyagok szabványos folyási mutatószámát (MFR) CEAST 7027.000 kapillár reométerrel mértük 230°C-on 2,16 kg-os terhelés mellett a vonatkozó szabvány alapján (EN ISO 1133:2005). A kvázistatikus mechanikai vizsgálatokat ZWICK Z020 univerzális szakítógépen 2 mm/perc keresztfejl elmozdulással, a dinamikus mechanikai tulajdonságokat pedig CEAST RESIL Impactor Junior Charpy berendezés segítségével 2 J-os kalapáccsal határoztuk

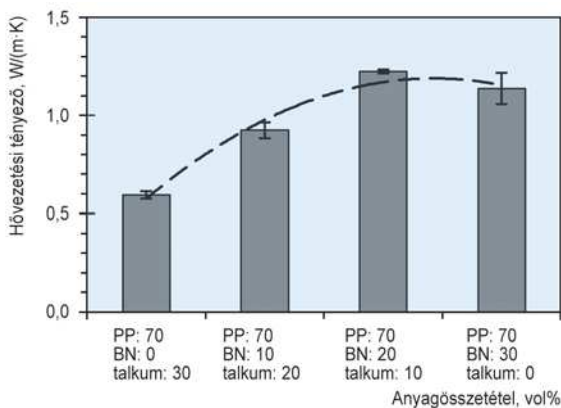
meg. Az ütőszilárdság a mért értékekből a következő összefüggéssel számítható:

$$a_{cU} = \frac{W_B}{b \cdot h} \cdot 10$$

ahol  $a_{cU}$  [kJ/m<sup>2</sup>] a Charpy-féle ütőszilárdság,  $h$  [mm] a próbatest magassága és  $b$  [mm] a szélessége,  $W_B$  [J] pedig a törésnél mért energia.

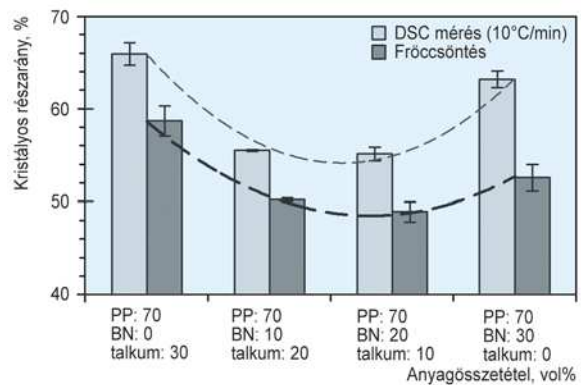
### 3. Eredmények és értékelésük

A hővezető képesség mérésekből (1. ábra) megállapítottuk, hogy a bór-nitrid jobban növeli a mátrixanyag hővezető képességét, mint a talkum. 30 térfogat% BN esetén 1,14 W/(m·K), ugyanennyi talkum hozzáadásával 0,59 W/(m·K) lett a hővezetési tényező. Ez 356%-os és 136%-os növekményt jelent a töltetlen polipropilénhez képest (0,25 W/(m·K)). A két töltőanyag együttes alkalmazásánál a bór-nitrid és a talkum között hibridhatás fedezhető fel. A keverési szabály alapján számítható értékekhez képes jobb eredményeket kaptunk, így pozitív szinergikus hatásról beszélhetünk. Ez a töltőanyagok eltérő méretével magyarázható: a nagyobb méretű talkum szemcsék kialakítják a polimer mátrixban az elsődleges hővezető hálózatot, és a kisebb méretű bór-nitrid részecskék közéjük ékelődve növelik a kontaktpontok számát.



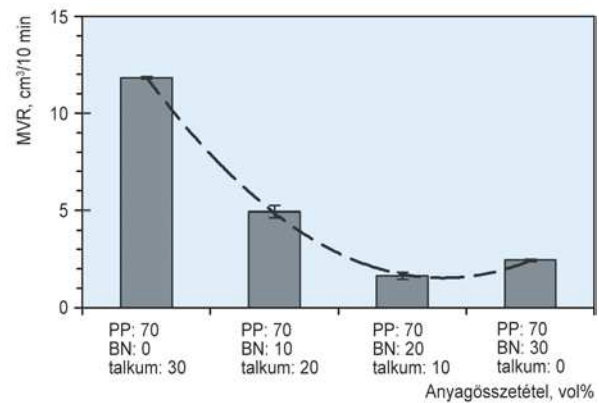
1. ábra. A kompaundok hővezetési tényezője

A részlegesen kristályos polimerekben kialakult kristályos részarány függ a feldolgozás során fellépő hűtési sebességtől. Minél nagyobb a hűtési sebesség, annál kevesebb kristály tud kialakulni. Ez a 2. ábrán látható, amelyen a fröccsöntött próbatestekben kialakult kristályos részarányt ábrázoltuk. A 10°C/perces fűtési/hűtési sebességgel végzett DSC mérésekből jól látható, hogy mind a talkum, mind pedig a bór-nitrid jó göcképző tulajdonságokkal rendelkezik. Azonban ez a tulajdonsága a fröccsöntés során kialakuló gyors hűtés hatására már nem mutatkozik meg az anyagok megnövekedett hővezetési tényezője miatt. Így a hibrid anyagoknál további csökkenés figyelhető meg.



2. ábra. A kompaundok kristályos részaránya eltérő hűtési sebességek mellett

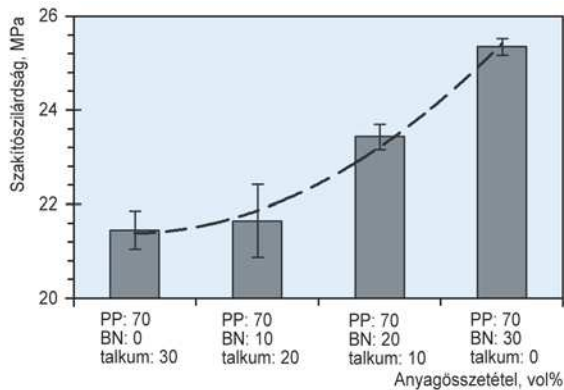
A töltőanyagok jelentősen befolyásolják a polimer mátrixanyag folyóképességét. Ezáltal a töltőanyagok mennyiségének növelésével a feldolgozhatóságuk is romlik. Ez a tulajdonság az anyagok szabványos mutatószámával (MVR) jól jellemezhető (3. ábra). A töltetlen polipropilén MVR értéke 44 cm<sup>3</sup>/10 perc. 30 térfogat% talkum hozzáadásával ez az érték 11,8 cm<sup>3</sup>/10 percre, 30 térfogat% bór-nitrid esetén pedig 2,5 cm<sup>3</sup>/10 percre csökkent. A két töltőanyag együttes alkalmazásával negatív hibridhatás tapasztalható, amelyek értéke a keverési szabály alapján számíthatóktól jóval elmarad.



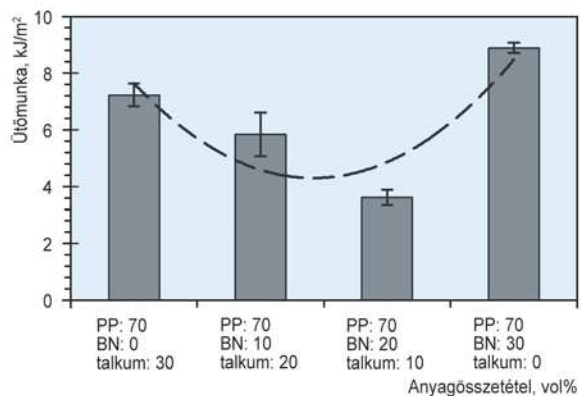
3. ábra. A kompaundok szabványos folyási mutatószáma (MVR) 230°C-on 2,16 kg-os terhelés mellett

Az anyagok mechanikai tulajdonságát kvázistatikus (szakítóvizsgálat) és dinamikus (Charpy teszt) mechanikai vizsgálatokkal jellemeztük. A szakítóvizsgálatok eredményét mutató 4. és 5. ábrán látható, hogy a töltetlen polipropilénhez (32 MPa) képest a szakítószilárdság minden kompaund esetében csökkent. A csökkenés mértéke 5–10 MPa-ra tehető.

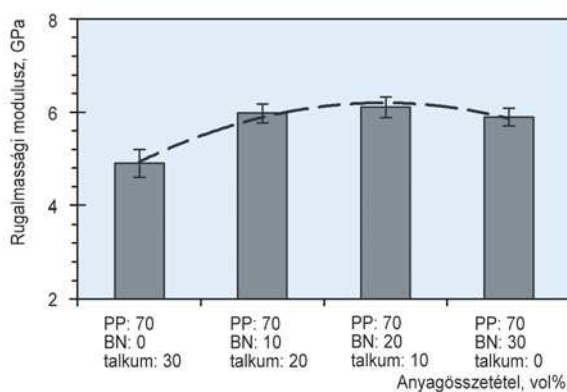
A rugalmassági modulusz ezzel ellentétes tendenciát mutat. Töltőanyag hozzáadásával a polipropilén 2,1 GPa-os modulusza jelentősen, a kezdeti érték háromszorosára (5–6 GPa), növekedett. A bór-nitrid jobban erősít, mint a



4. ábra. A kompaundok szakítószilárdság értékei



6. ábra. A kompaundok ütőszilárdsága



5. ábra. A kompaundok rugalmassági modulusza

talkum, ugyanis mind a szakítószilárdság, mind a modulusz tekintetében jobban teljesít. Hibrid töltőanyagok alkalmazásánál, a folyóképességgel ellentétben, pozitív szinergikus hatást tapasztaltunk.

Mivel a polimer termékek tipikus igénybevétele dinamikus jellegű, ezért dinamikus mechanikai vizsgálatokat is végeztünk. A Charpy tesztek eredményeit a 6. ábra mutatja. Az anyagok ütőszilárdsága jelentős mértékben romlott a mátrixanyaghoz képest ( $72 \text{ kJ/m}^2$ ). 30 térfogat% bór-nitrid, illetve talkum hozzáadásával az ütőszilárdság a kiindulási érték tizedére csökkent. Azt is megállapítottuk, hogy a szakítószilárdsághoz hasonlóan hibrid töltőanyag alkalmazásakor negatív szinergikus hatás lép fel.

## 5. Összefoglalás

Munkánk során az elektrotechnikában alkalmazható, jó hővezető képességű polimer kompaundot állítottunk elő. A hővezetési tényező növelésére alkalmazott bór-nitrid és talkum töltőanyagokat polipropilén mátrixba ágyaztuk, így az anyag fröccönthető, azaz nagy sorozatú termékek hatékony gyártására alkalmas. További előnyt jelent a töltőanyagok között felfedezett hővezetésbeli szinergikus hatás, így azok keverékéből jobb eredményeket tudunk elérni, mint pusztán bór-nitrid alkalmazásával.

Mivel a talkum viszonylag olcsó, így az anyagköltségek is alacsonyan tarthatók. A hővezető képesség növekedésével a fröccsöntött termékek hamarabb érik el a kidobást eredményező hőmérsékletet, így a ciklusidő is jelentősen lerövidül.

A cikk a BOLYAI JÁNOS KUTATÁSI ÖSZTÖNDÍJ támogatásával készült. A szerzők köszönetüket fejezik ki az ORSZÁGOS TUDOMÁNYOS KUTATÁSI ALAP (OTKA PD 105995) anyagi támogatásáért. A munka szakmai tartalma kapcsolódik a „Minőségorientált, összehangolt oktatási és K+F+I stratégia, valamint működési modell kidolgozása a Műegyetemen” című projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához. A projekt megvalósítását az Új Széchenyi Terv TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002 programja támogatja. A munka szakmai tartalma kapcsolódik a „Új tehetséggondozó programok és kutatások a Műegyetem tudományos műhelyeiben” című projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához. A projekt megvalósítását a TÁMOP-4.2.2.B-10/1-2010-0009 program támogatja. Köszönjük továbbá az ARBURG HUNGÁRIA KFT.-nek az Arburg Allrounder 370S 700-290 Advance típusú fröccsöntőgépet, a PIOVAN HUNGARY KFT.-nek a temperálót és a kiegészítőket, valamint a LENZKES GMBH-nak a szerszámfeldfogókat.

## Irodalomjegyzék

- [1] Han, Z.; Fina, A.: Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review, Progress in Polymer Science, 36, 914–944 (2011).
- [2] Yu, J. H.; Duan, J. K.; Peng, W. Y.; Wang, L. C.; Peng, P.; Jiangudt, P., K.: Influence of nano-AlN particles on thermal conductivity, thermal stability and cure behavior of cycloaliphatic epoxy/trimethacrylate system, Express Polymer Letters, 5, 132–141 (2011).
- [3] Suplicz, A.; Szabó, F.; Kovács, J. G.: Injection molding of ceramic filled polypropylene: The effect of thermal conductivity and cooling rate on crystallinity, Thermochimica Acta. 574, 145–150 (2013).
- [4] Wypych, G.: Handbook of fillers: physical properties of

- fillers and filled materials, ChemTec Publishing, Toronto, 2000.
- [5] King, J. A.; Barton, R. L.; Hauser, R. A.; Keith, J. M.: Synergistic effects of carbon fillers in electrically and thermally conductive liquid crystal polymer based resins, *Polymer Composites*, 29, 421–428 (2008).
- [6] Yang, S. Y.; Lin, W. N.; Huang, Y. L.; Tien, H. W.; Wang, J. Y.; Ma, C. C. M.; Li, S. M.; Wang, Y. S.: Synergetic effects of graphene platelets and carbon nanotubes on the mechanical and thermal properties of epoxy composites, *Carbon*, 49, 793–803 (2011).
- [7] Yang, K.; Gu, M.: Enhanced thermal conductivity of epoxy nanocomposites filled with hybrid filler system of triethylenetetramine-functionalized multi-walled carbon nanotube/silane-modified nano-sized silicon carbide, *Composites: Part A*, 41, 215–221 (2010).
- [8] Teng, C. C.; Ma, C. C. M.; Chiou, K. C.; Lee, T. M.; Shih, Y. F.: Synergetic effect of hybrid boron nitride and multi-walled carbon nanotubes on the thermal conductivity of epoxy composites, *Materials Chemistry and Physics*, 126, 722–728 (2011).
- [9] Maglic, K. D.; Cezairliyan, A.; Peletsky, V. E.: *Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods*, Plenum Press, New York, 1984.
- [10] Mark, J. E.: *Polymer Data Handbook* (second edition), Oxford University Press, New York, 2009.
-