

5.4 Bornitrid als multifunktionaler Füllstoff in Polymersystemen

- Ralf Damasch
ESK Ceramics GmbH & Co. KG
Kempten

Die Folien finden Sie ab Seite 424.

5.4.1. Einleitung

Hexagonales Bornitrid (hBN) – oft auch als weißer Graphit bezeichnet - gehört auf Grund seines Eigenschaftenprofils mit zu den interessantesten keramischen Werkstoffen überhaupt. Obwohl bereits 1842 von W.H. Balmain aus Borsäure und Kaliumcyanid synthetisiert, wurde es erst ab Anfang der 40er Jahre in geringem Maße wirtschaftlich genutzt, als es gelang, die chemische Stabilität entscheidend zu verbessern. Zunächst standen die Anwendungen als dichtgesinterte keramische Formkörper, z. B. in den sogenannten Verdampferschiffchen zur Al-Verdampfung, im Vordergrund. Später kamen Einsatzmöglichkeiten in der Gießereiindustrie hinzu, bei denen BN-haltige Suspensionen als Trennmittel eingesetzt werden. In der jüngeren Vergangenheit zeigt sich eine Verschiebung hin zu BN-Pulvern, die als funktionales Additiv in unterschiedlichste Kunststoffsysteme bzw. in Kosmetikprodukte eingearbeitet werden.

Parallel zur Ausweitung der Einsatzgebiete gelang es durch Prozessoptimierungen, sowohl die Wirtschaftlichkeit als auch die Produktqualität wesentlich zu steigern, so dass heute eine breite Werkstoffpalette zur Verfügung steht, die in unterschiedlichsten Anwendungsbereichen zum Einsatz kommt.

Um die Funktionalität des Bornitrids verstehen zu können, ist ein Blick auf seine wesentlichen Eigenschaften hilfreich.

5.4.2. Chemisch-physikalische Eigenschaften von Bornitrid

Vergleichbar zu Grafit besitzt Bornitrid eine Schichtstruktur, die aus einem hexagonalen Netzwerk aus $(\text{BN})_3$ -Ringen aufgebaut ist. Zwischen den Schichten wirken nur schwache van der Waals-Bindungskräfte, woraus die leichte Verschiebbarkeit entlang der Schichten resultiert.

Obwohl Grafit und Bornitrid chemisch gesehen isoelektronisch sind, d. h., die gleiche Anzahl an Elektronen aufweisen, zeigen sie hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften einen wesentlichen Unterschied: Beim Grafit sind die freien Elektronen innerhalb der Schichten in einem Leitungsband frei beweglich: Grafit ist damit ein metallischer Leiter und hat eine schwarz glänzende Farbe. Beim Bornitrid sind die freien Elektronen am Bor und Stickstoff lokalisiert (kovalente Bindung): Bornitrid ist ein elektrischer Isolator und weiß.

Hexagonales Bornitrid besitzt folgendes Eigenschaftsprofil:

- Exzellente Schmier- und Trennwirkung
- Hohe Temperaturbeständigkeit
- Hohe thermische Leitfähigkeit
- Elektrisch isolierend
- Schlechte Benetzbarkeit durch viele Metallschmelzen
- Chemisch weitgehend inert
- Nicht toxisch

Entscheidend für den Einsatz von Bornitrid in der Kunststofftechnik ist dabei die nahezu einmalige Kombination von an sich konträren Eigenschaften, wie zum Beispiel hohe Wärmeleitfähigkeit bei gleichzeitiger elektrischer Isolation.

5.4.3. Einsatz von Bornitrid als Prozesshilfsmittel und in tribologischen Anwendungen

Bornitrid ist ein neues Prozesshilfsmittel, das nicht nur den sogenannten Effekt des Schmelzebruchs bei der Extrusion von geschmolzenen Polymeren verhindern kann, es kann auch den kritischen Schwellenwert der Scherrate, bei der das Phänomen des oberflächlichen Schmelzebruchs (shark-skin) auftritt, deutlich hin zu höheren Scherraten verschieben. In Abhängigkeit vom Polymersystem und der Konzentration, die für das Bornitrid typischerweise im Bereich zwischen 250ppm und 1000ppm liegt, kann außerdem eine signifikante Reduktion des Innendrucks erzielt werden. Bornitrid ist mit allen üblichen olefinischen Polymeren verträglich und zeigt ein Bestreben, an die Oberfläche des Polymers zu migrieren. Die Partikel wandern also an die metallischen Oberflächen der Verarbeitungsmaschinen und wirken dort, wie bereits beschrieben, wie eine Gleitschicht zwischen Polymer und Schnecke, Extruderwand oder Düse.

Bornitrid gefüllte Kunststoffe haben sich in verschiedenen Bereichen als Gleitwerkstoffe bewährt. Besonders vorteilhaft sind dabei die guten Trockenlaufeigenschaften sowie Geräusch- und Wartungsarmut. Das Gleit- und Verschleißverhalten ist dabei nicht unbedingt als Materialeigenschaft zu sehen, sondern wird speziell durch das tribologische System mit den verschiedenen Parametern wie Werkstoffpaarung, Oberflächenqualität, Belastung und Temperatur beschrieben. Verstärkende Zusätze wie Glasfasern, Glasperlen, oder andere mineralische Füllstoffe wirken sich in der Regel abrasiv auf den Gleitpartner aus. Dieser Effekt kann durch den Einsatz von geeigneten BN-Zusätzen zum Teil oder auch vollständig kompensiert werden.

5.4.4. Einsatz von Bornitrid in Thermal Management Anwendungen

5.4.4.1. Grundlagen Thermal Management

Die exzellente elektrische Isolierfähigkeit macht thermo- und duroplastische Kunststoffe zu einer nahezu idealen Basis für Verbundwerkstoffe in der Elektronikindustrie. Leider sind Kunststoffe, mit Wärmeleitfähigkeiten von 0,1 bis 0,45W/mK, ihrer Natur nach schlechte Wärmeleiter. Der momentane Trend zur Miniaturisierung in der Elektronik und die wachsende Leistungsdichte führt zu einem erhöhten Druck der Industrie die Polymersysteme den gestiegenen Anforderungen anzupassen. Prognosen zufolge wird sich der Markt für derartige Materialien in den nächsten 5 Jahren nahezu verzehnfachen.

Die Wärmeleitfähigkeit von Polymeren kann durch den Einsatz von geeigneten Füllstoffen gezielt beeinflusst werden.

Das Lewis-Nielsen Modell beschreibt den Einfluss der individuellen Wärmeleitfähigkeiten der Einzelkomponenten und des Füllgrades auf die Gesamtwärmeleitfähigkeit des Verbundes. Daraus lässt sich ableiten, dass sich die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit des Verbundes linear zu der Matrixleitfähigkeit verhält. Dies ist in der Praxis weniger relevant, da die Wärmeleitfähigkeit der Basiskunststoffe nur in geringen Grenzen variiert. Wenngleich die Erhöhung der Partikelleitfähigkeit die Wärmeleitfähigkeit des Verbundes erhöht, lassen sich die höchsten Zuwächse durch die Erhöhung des Füllgrades erzielen.

Theoretische und praktische Untersuchungen haben gezeigt, dass die Temperaturverteilung innerhalb der Füllstoffpartikel nahezu gleichmäßig ist. Die Temperaturgradienten treten in erster Linie zwischen den Füllstoffpartikeln und der umgebenden Polymermatrix auf. Füllstoffwärmeleitfähigkeiten von 20 W/mK werden bereits als hoch genug betrachtet um die Partikel als Wärmeleitpfade zu beschreiben. In der Literatur wird zur Beschreibung der Füllgradabhängigkeit häufig das Percolationsmodell herangezogen. Bei niedrigen Füllraten fließt die Wärme gleichmäßig durch den Verbund, da alle Partikel voneinander separiert in die Matrix eingebettet sind. Eine Erhöhung des Füllgrades führt zur Ausbildung von bevorzugten Pfaden für den Wärmefluss, die durch den Verbund führen. Abhängig von der geometrischen Anordnung der Partikel in der Matrix sowie der Kettenlän-

ge derartiger Pfade bilden sich bei konstanten Füllgraden unterschiedlich hohe Wärmeleitfähigkeiten aus.

Die geometrische Anordnung der Partikel in der Matrix ist ein wichtiger Faktor, aber unveränderlich sobald die Matrix erstarrt ist. Folglich ist zu diesem Zeitpunkt auch die Wärmeleitfähigkeit des Verbundes fixiert. Es wurden verschiedenste empirische und theoretische Modelle entwickelt um die resultierende Wärmeleitfähigkeit vorherzusagen. Einen entscheidenden Einfluss hat neben den verwendeten Rohmaterialien auch die Verarbeitung der Verbunde. Es werden die verschiedenen Polymersysteme und Verarbeitungsmaschinen kurz vorgestellt.

Die Verarbeitbarkeit kann speziell bei hoch gefüllten Verbunden ein Problem darstellen, da die Partikelmorphologie die Viskosität der Schmelze und die Packungsdichte in der Matrix beeinflusst. Bei gleichem Füllgrad wird die Viskosität mit steigendem Aspektverhältnis (Durchmesser/Dicke) erhöht. Gleichzeitig nimmt die Packungsdichte bei steigendem Aspektverhältnis überproportional ab.

Durch eine gezielte Steuerung der Partikelgrößenverteilung lassen sich die Packungskoeffizienten gezielt einstellen. Pulver mit bimodaler Verteilung erreichen Packungskoeffizienten von 70 bis ca.84% wobei Pulver mit trimodalen Verteilungen auf bis zu 88% kommen können.

Grundsätzliches Anforderungsprofil an den Füllstoff:

- Hohe thermische Leitfähigkeit
- Hohe Packungsdichte in der Matrix
- Gute Einarbeitbarkeit in der Matrix
- Kein/geringer Einfluss auf das Verarbeitungsverhalten
- Geringer Einfluss auf die Basiseigenschaften des Polymers
- Geringes spezifisches Gewicht
- Elektrisch isolierend / kleine Dielektrizitätskonstante
- Geringer Wärmeausdehnung
- Kein/geringer Verschleiß an Werkzeugen

5.4.4.2 Bornitrid als wärmeleitfähiger Füllstoff

Durch den Einsatz hoch wärmeleitfähiger Füllstoffe wie Al_2O_3 oder BeO kann die Wärmeleitfähigkeit des Gesamtsystems erhöht werden. Oxydische Füllstoffe sind in der Regel extrem hart und abrasiv, was zu erhöhtem Verschleiß an Werkzeugen und Verarbeitungsmaschinen führen kann. Im Falle von BeO kommt noch die Toxizität des Pulvers hinzu, was eine Verarbeitung und eine spätere Entsorgung kritisch macht.

Das bereits in Kap. 2 diskutierte Eigenschaftsprofil lässt Bornitrid mit einer Wärmeleitfähigkeit von ca. 400W/mK als idealen Füllstoff für WLF Anwendungen erscheinen. Die Wärmeleitfähigkeit derartig gefüllter Polymere steigt deutlich, wobei das elektrische Isolationsvermögen beibehalten oder sogar gesteigert wird. Durch die chemische Inertheit von Bornitrid ist der Füllstoff mit nahezu allen kommerziell erhältlichen Kunststoffen sehr gut verträglich. Durch die geringe Dichte von Bornitrid wird die niedrige Dichte des Basispolymers beibehalten. Die Verarbeitbarkeit dieser Verbunde ist typischerweise sehr gut, Werkzeugverschleiß wird in der Regel nicht festgestellt.

Dennoch wird der Entwickler mit Bornitrid als Füllstoff mit Herausforderungen konfrontiert, da durch die chemische Inertheit die Anbindung an die Polymermatrix nicht immer optimal ist und die Plättchenstruktur die Prozessfähigkeit bei hohen Füllraten negativ beeinflusst. Ziel der heutigen Forschung ist es also den Füllstoff gezielt zu modifizieren.

Die Kristallinität und das Aspektverhältnis werden in erster Linie durch die Prozessparameter bei der Stabilisierungsglühung eingestellt. Hohe Glühtemperaturen führen zu gleichmäßigen relativ großen Primärpartikeln mit einem hohen Aspektverhältnis. Gleichzeitig nimmt der Gittersauerstoff deutlich ab. Niedrigere Glühtemperaturen führen zu kleineren Primärpartikeln mit einer höheren spezifischen Oberfläche, was sich unter Umständen negativ auf Füllgrad, Verarbeitbarkeit und Eigenschaftsprofil des Verbundes auswirken kann. Der erhöhte Gittersauerstoff behindert den Wärmefluss im Partikel und führt somit zu einer reduzierten Wärmeleitfähigkeit.

Die Partikelgrößenverteilung wird nach dem Glühprozess durch geeignetes mahlen, sieben und klassieren eingestellt. Durch Granulieren können Partikel mit bis zu $500\mu\text{m}$ Größe hergestellt werden, die bereits bei wesentlich geringeren Füllgraden die Percolationsgrenze

erreichen und somit wesentlich effektiver wirken und dadurch geringeren Einfluss auf die Basiseigenschaften der Matrix sowie das Verarbeitungsverhalten nehmen.

Die Oberfläche von Bornitrid kann vielfältig modifiziert werden. Neben der Beschichtung mit Si-organischen Verbindungen können auch oxydische Schichten im Nanobereich aufgebracht werden, die die Anbindung an den Kunststoff verbessern, die Effizienz der Wärmeleitung aber nahezu nicht beeinflussen.

5.4.4. Zusammenfassung und Ausblick

Die zunehmende Miniaturisierung der elektronischen Bauteile erfordert Materialien, die auf kleinstem Raum schnell und wirksam Wärme abführen können. Hoch wärmeleitfähige Kunststoffe werden dort eingesetzt, wo es um die Übertragung, Ausbreitung oder Ableitung thermischer Energie geht. Typische Einsatzgebiete sind daher:

- Computer / Elektronische Geräte
- Steuerungen in Automobiltechnik
- Klimatechnik
- Medizintechnik
- Beleuchtungstechnik

Moderne Thermal Management-Kunststoffverbundwerkstoffe werden in der Zukunft höchste Wärmeleitfähigkeiten bei beibehaltener Designfreiheit und Leistungsfähigkeit sowie den entsprechenden Kostenvorteilen bieten. Bornitrid gefüllte Polymere sind heute bereits von diversen Anbietern kommerziell erhältlich.

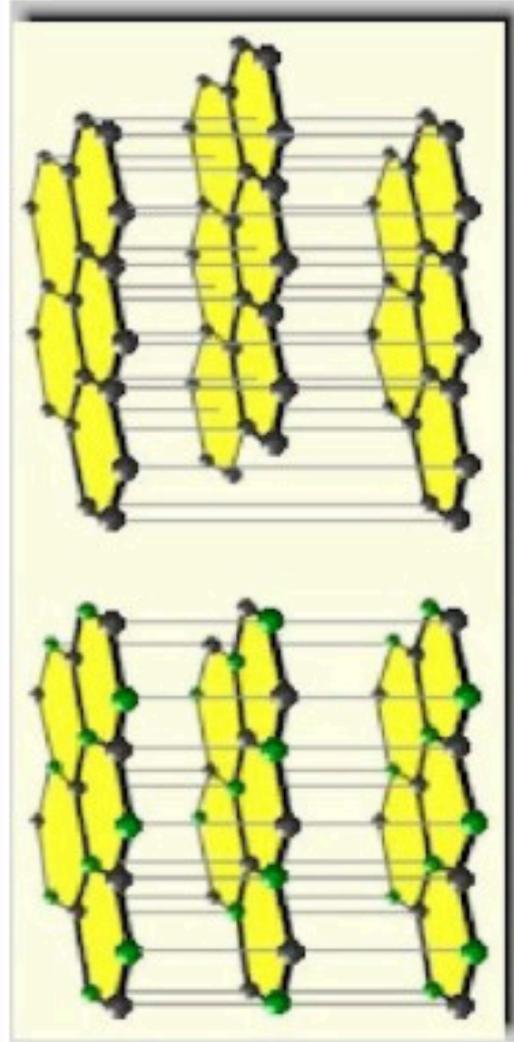
Die verwendeten Vortragsfolien (Nr. 1 bis 33) finden sich auf den folgenden Seiten.

Bornitrid als multifunktionaler Füllstoff in Polymersystemen

Dipl.-Ing. Ralf Damasch / Dr. Bernd Ruisinger
ESK Ceramics GmbH & Co. KG
Kempten



BORNITRID – STRUKTUR



Grafit

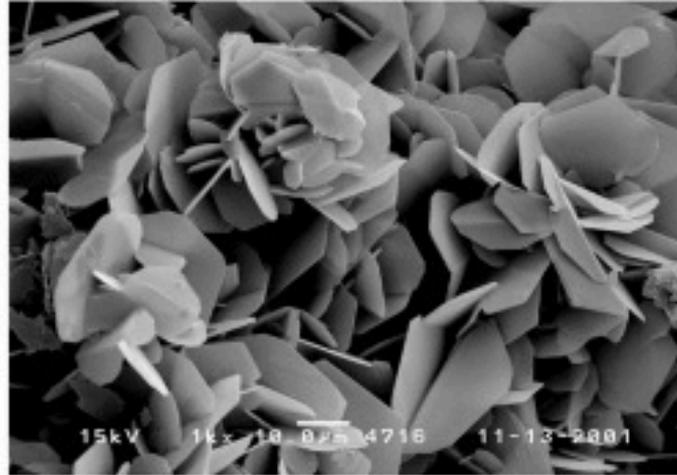
Bornitrid

- Schichtstruktur
- Hexagonales Netzwerk aus $(\text{BN})_3$ -Ringen
- Schwache Bindung zwischen den Schichten (van der Waals-Kräfte)
- Viele gemeinsame Eigenschaften → weißer Grafit

BORNITRID – EIGENSCHAFTEN

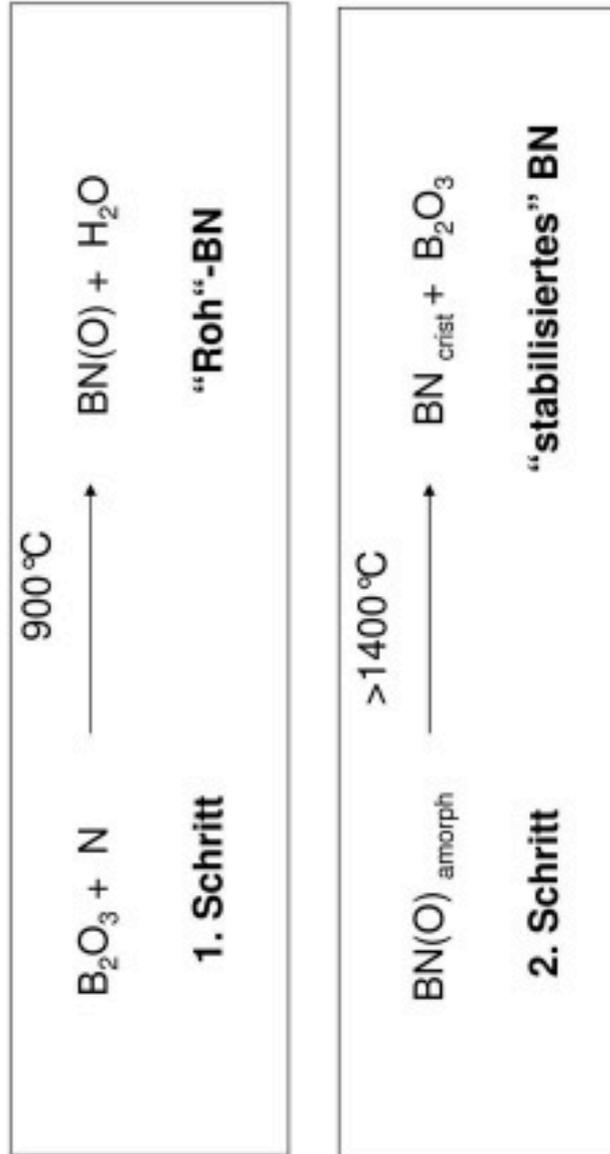


Chemische Formel	BN
Molekulargewicht (g/mol)	24.82
Kristallstruktur	hexagonal
Spez. Gewicht (g/cm ³)	2.25
Schmelzpunkt (°C)	2700-3000 **)
Mohs'sche Härte	1-2 *)
Reibungskoeffizient	0.2 – 0.7 *)
Elektrischer Widerstand (Ω cm)	> 12 ¹² *)
Wärmeleitfähigkeit (W/m K)	60 II *) 120 ⊥ *)
Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient bei 20-1000 °C (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	7.51 II *) 0.71 ⊥ *)



*) Die Angaben beziehen sich auf heißgepresstes BN
 (II + ⊥ symbolisieren Messwerte parallel und senkrecht zur Pressrichtung)
 **) Zersetzung

BORNITRID – SYNTHESE



N-Träger: z.B. NH_3 , Melamin, N_2



BORNITRID – EIGENSCHAFTEN

- Hohe thermische Leitfähigkeit
- Elektrisch isolierend
- Exzellente Schmier- und Trennwirkung
- Hohe Temperaturbeständigkeit
- Schlechte Benetzbarkeit durch viele Metallschmelzen
- Chemisch weitgehend inert
- Nicht toxisch

BORNITRID – ANWENDUNGSFORMEN



BN Pulver

BN Suspensionen und Sprays

BN Formteile
(heiß-/ heißisostatisch-gepresst)

BORNITRID – Einsatz in Polymersystemen 1

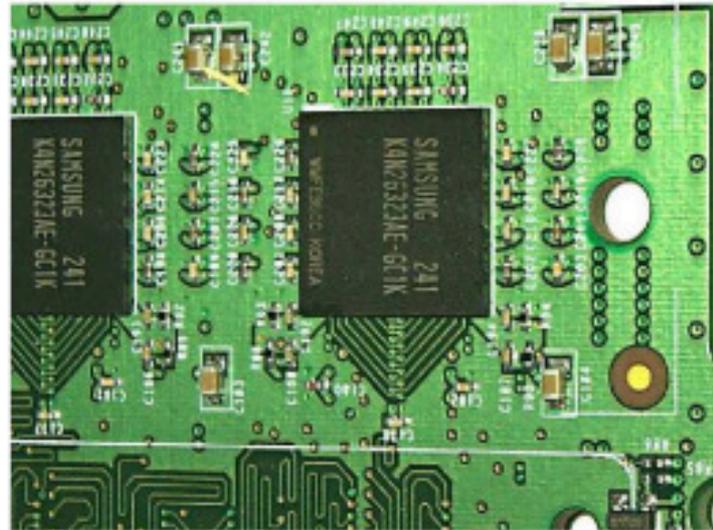


BN als funktionales Additiv und Prozesshilfsmittel

- Nukleierungshilfe für PTFE
- Prozesshilfsmittel für die Extrusion und beim Filmblasen durch Reduzierung der inneren Reibung
- Verstärkungswirkung und verbesserte Trockenlauf Eigenschaften



BORNITRID – Einsatz in Polymersystemen 2



Zielsetzung

Übertragung, Ausbreitung oder Ableitung
thermischer Energie

Einsatzgebiete

- Computer / Elektronische Geräte
- Steuerungen in Automobiltechnik
- Klimatechnik
- Medizintechnik
- Beleuchtungstechnik

Anforderungen des Marktes an Kunststoffe

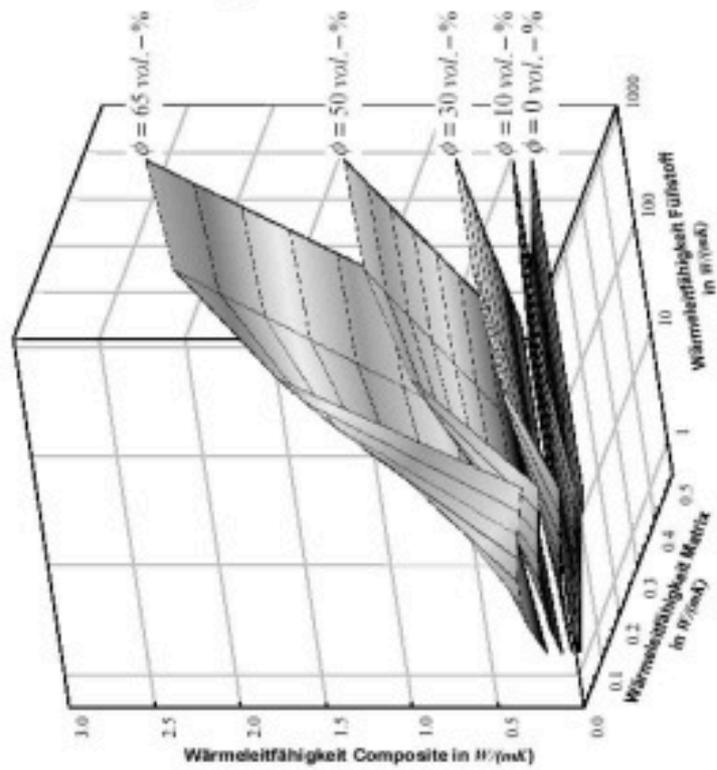


„Es gibt keine Kunststoffe mit relevanter Wärmeleitfähigkeit. Wärmeleitfähigkeit ist die letzte Schlüsseleigenschaft, die es bei Kunststoffen nicht gibt“

„Wärmeleitfähigkeit in Kunststoffen ist gewünscht ... und eine Wärmeleitfähigkeit, die um 1 oder 2 Größenordnungen höher liegt als die reiner Kunststoffe, würde die Anwendungsfelder signifikant ausweiten“

Grundlagen Thermal Management 1

Analyse der Composite- Wärmeleitfähigkeit nach dem Lewis-Nielsen-Modell



Grundlagen Thermal Management 2

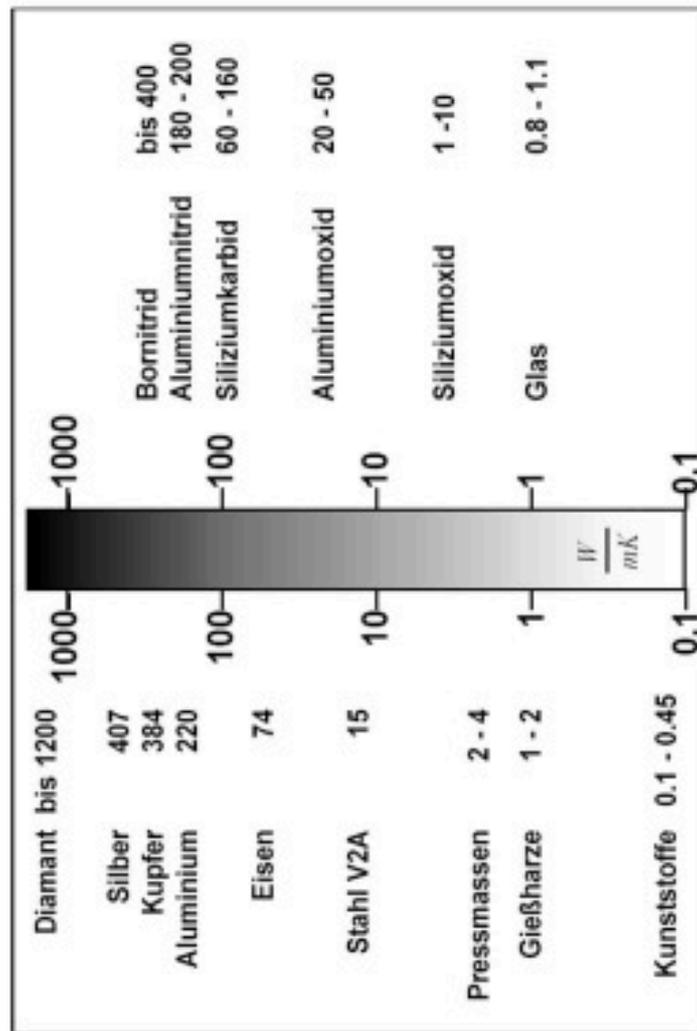


Ableitungen aus dem Lewis-Nielsen-Modell

- Erhöhung der Composite-Leitfähigkeit erfolgt linear zur Erhöhung der Matrix-Wärmeleitfähigkeit (in der Praxis weniger relevant, da WLF von Kunststoffen nur gering variiert)
- Erhöhung der Composite-Leitfähigkeit durch Erhöhung der Partikel-Leitfähigkeit deutlich vorhanden
- Höchste Zuwächse an Composite-Leitfähigkeit werden durch Erhöhung des Volumenfüllgrades erzielt

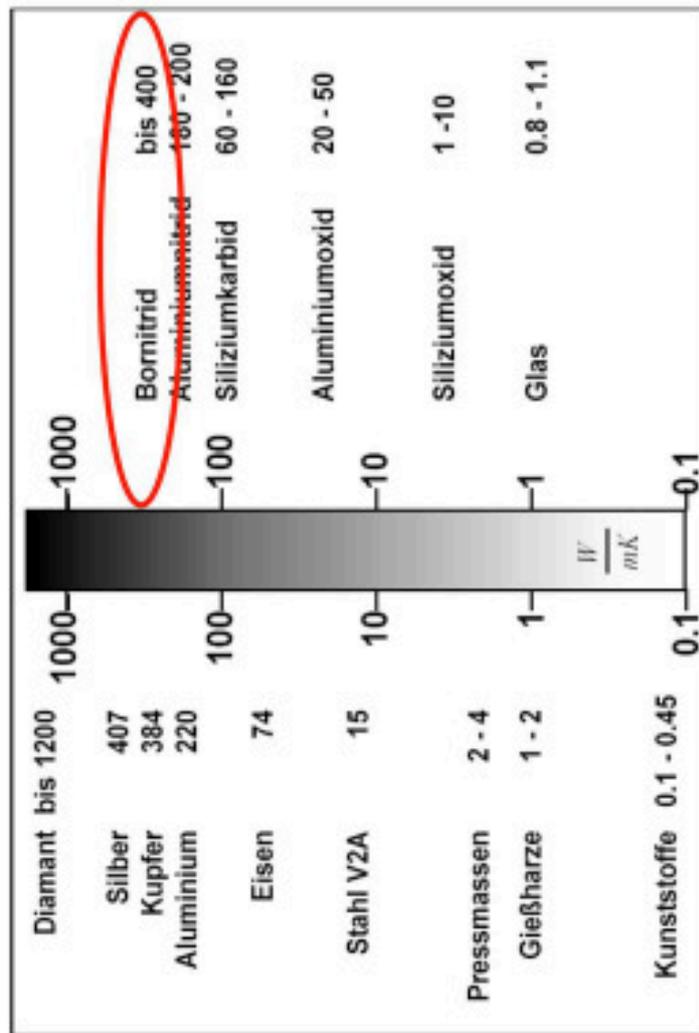
Grundlagen Thermal Management 3

Wärmeleitfähigkeiten ausgewählter Werkstoffe



Grundlagen Thermal Management 3

Wärmeleitfähigkeiten ausgewählter Werkstoffe



EINFLUSS DER KUNSTSTOFFMATRIX 1

Auswahl kommerzieller Kunststoffe

- Flüssigkristalliner Copolyester: Liquid Crystal Polymer (LCP)
- PUR-Elastomer: Thermoplastisches Polyurethan (TPU)
- Polycarbonat (PC)
- Polyamid
- Polybutylenterephthalat (PBT)/Polyethylenterephthalat (PET)
- Silikone /Silikonkautschuk
- Polypropylen (PP)
- Polyesterharze (UP)

EINFLUSS DER KUNSTSTOFFMATRIX 2



Unterscheidungsmerkmale von Kunststoffen

- Chemische Struktur der Wiederholungseinheit
- Polarität der chemischen Struktur: polar / unpolar
- Kristallinität: kristallin / teilkristallin / mikrokristallin / amorph
- Mechanische Eigenschaften: Zugfestigkeit, Schlagzähigkeit, etc.
- Vernetzung der Polymerketten: nicht, physikalisch, chemisch vernetzt
- Wärmeformbeständigkeit
- Fließfähigkeit der Schmelze: mold flow index (MFI Index)
(abhängig vom Molekulargewicht)

EINFLUSS COMPOUNDIER/HERSTELLPROZESS

Ergebnisbestimmende Prozessparameter

- Art des Compounders: Ein- / Doppelschneckenextruder, Planetwalzenextruder, Kneeter
- L/D-Verhältnis der Schnecken
- Schneckenkonfiguration
- Verarbeitungstemperatur
- Verweilzeitspektrum
- Viskosität der Schmelze (MFI Index)

Grundlagen Thermal Management 4

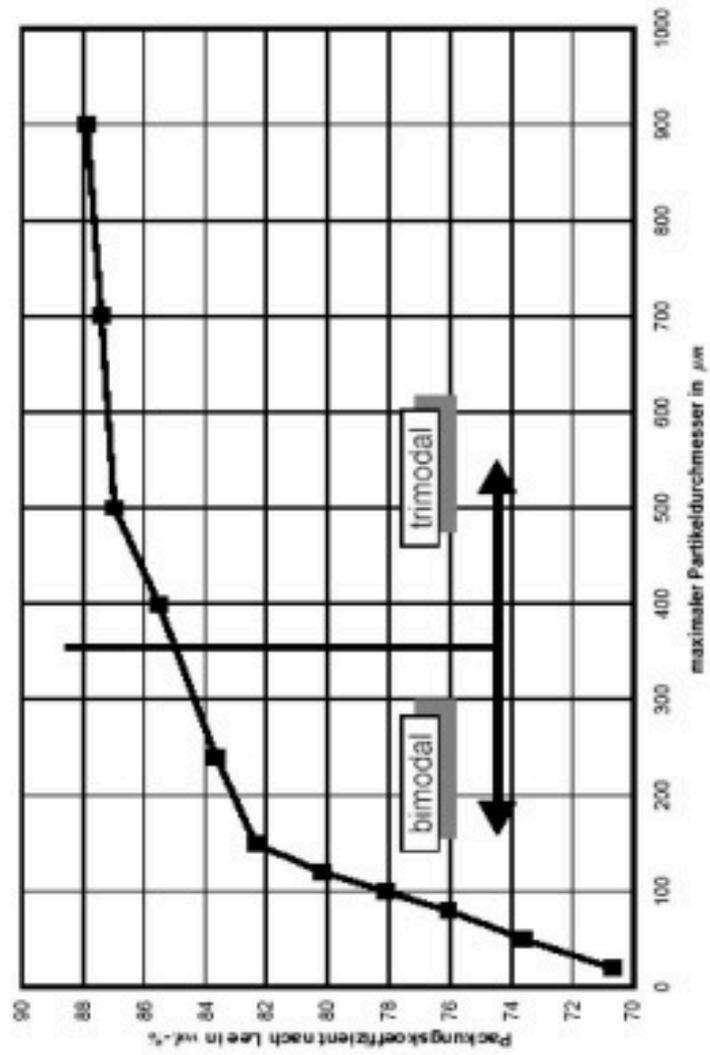


Einfluss der Partikelmorphologie auf die Viskosität von Kunststoffen und auf die Packungsdichte der Partikel in der Kunststoffmatrix:

- Plättchenförmige Partikel beeinflussen die Viskosität:
je höher das Aspektverhältnis (Durchmesser/Dicke), desto mehr wird bei gleichem Füllgrad - die Viskosität erhöht
- Die Packungsdichte nimmt mit zunehmendem Aspektverhältnis überproportional ab

Grundlagen Thermal Management 5

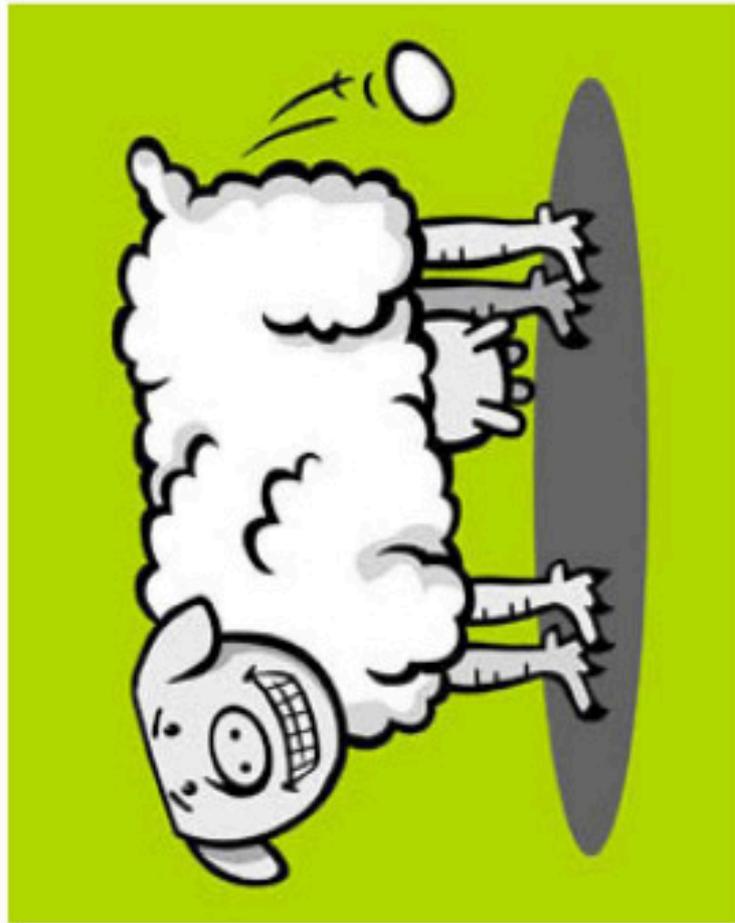
Einfluss der Partikelgrößenverteilung auf die Packungsdichte der Partikel in der Kunststoffmatrix



Anforderungen an den Füllstoff

- Hohe thermische Leitfähigkeit
- Hohe Packungsdichte in der Matrix
- Einfache Einarbeitbarkeit in die Matrix
- Kein/geringer Einfluss auf das Verarbeitungsverhalten
- Kein/geringer Einfluss auf Baseigenschaften des Kunststoffes
- Geringes spezifisches Gewicht
- Elektrisch isolierend / kleine Dielektrizitätskonstante
- Kleiner Wärmeausdehnungskoeffizient
- Kein/geringer Verschleiß der Werkzeuge

Anforderungen an den Füllstoff



?

Anforderungen an den Füllstoff



- Hohe thermische Leitfähigkeit ✓
- Hohe Packungsdichte in der Matrix ?
- Einfache Einarbeitbarkeit in die Matrix ?
- Kein/geringer Einfluss auf das Verarbeitungsverhalten ?
- Kein/geringer Einfluss auf Baseigenschaften des Kunststoffes ?
- Geringes spezifisches Gewicht ✓
- Elektrisch isolierend / kleine Dielektrizitätskonstante ✓
- Kleiner Wärmeausdehnungskoeffizient ✓
- Kein/geringer Verschleiß der Werkzeuge ✓

Bornitrid als idealer Füllstoff

Die einzigartige Kombination:

- Hohe Wärmeleitfähigkeit
- Elektrisches Isolationsvermögen
- Niedrige Dielektrizitätskonstante
- Hervorragende Tribologie

Die Herausforderung:

Prozessfähigkeit durch Plättchenstruktur und chemische Inertheit

Bornitrid als Füller muss gezielt modifiziert werden

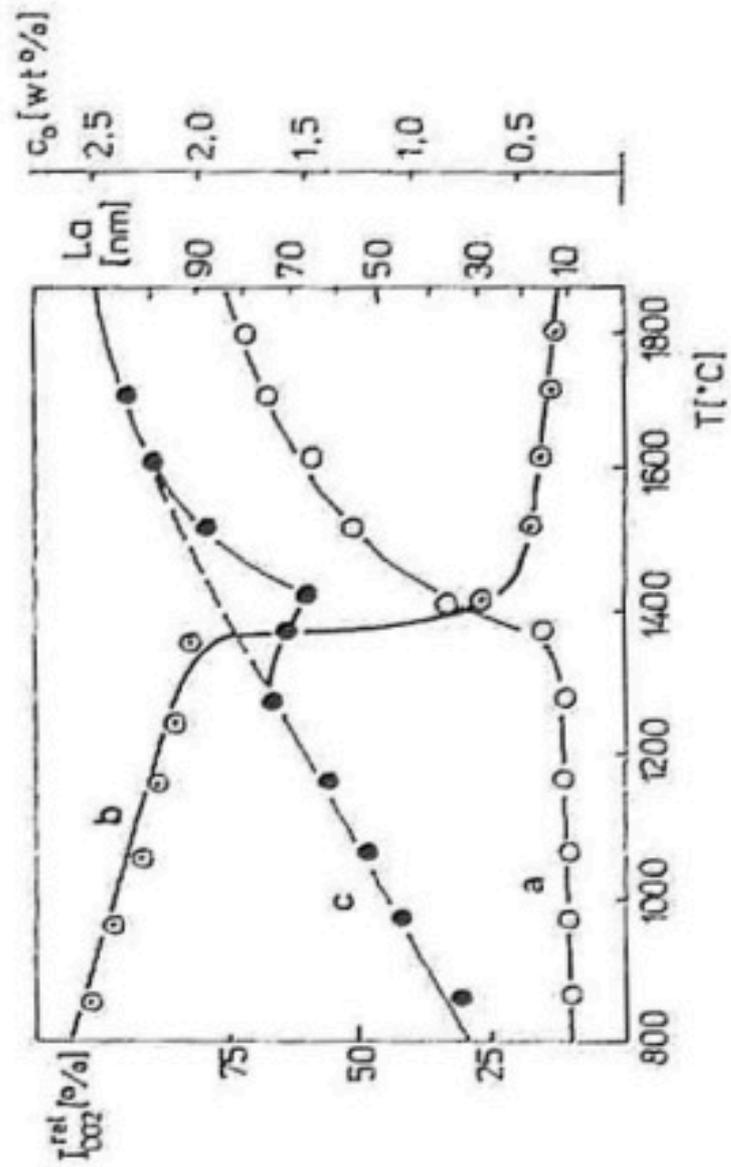


Massgeschneidertes Bornitrid

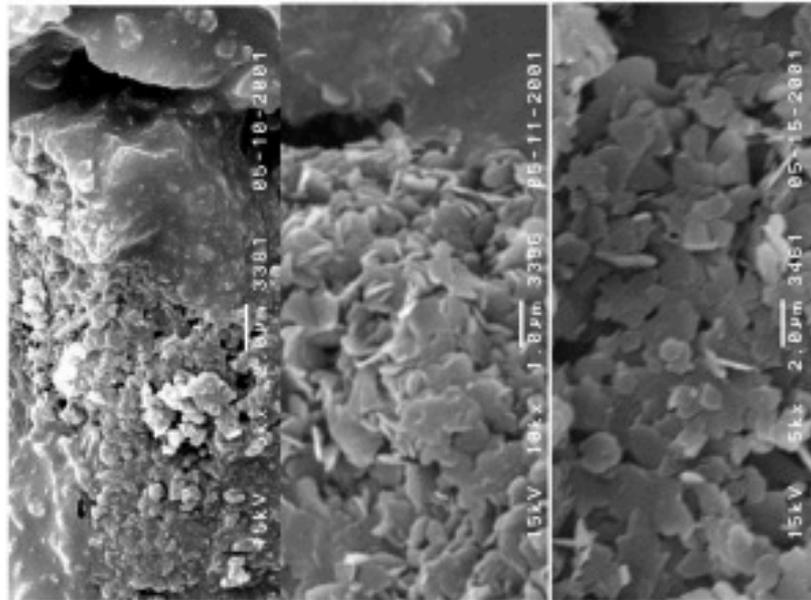
Steuerbare Parameter

- Kristallinität
- Größe und Gestalt der Primärpartikel / Aspektverhältnis
- Partikelgrößenverteilung
- Reinheit
- Chemie an der Oberfläche des Bornitrids

Einflussgröße Stabilisierung



Massgeschneidertes Bornitrid 1



1400 °C, 5000x

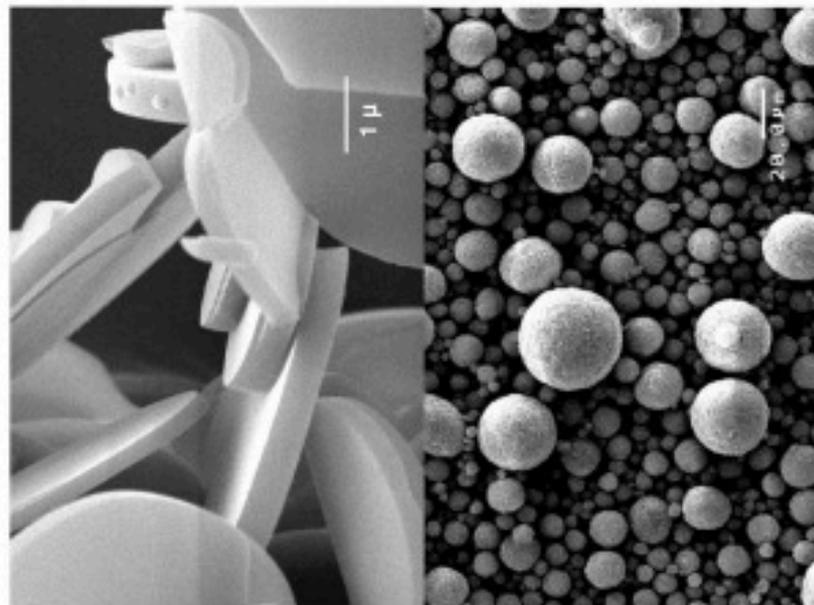
1600 °C, 10000x

1650 °C, 5000x

Temperaturbehandlung von amorphem

roh-BN

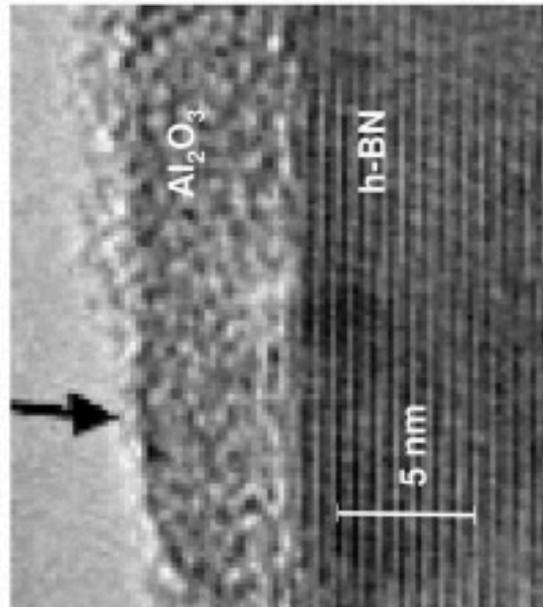
Massgeschneidertes Bornitrid 2



Hochkristalline Plättchen aus h-BN

BN Granulate

Massgeschneidertes Bornitrid 3



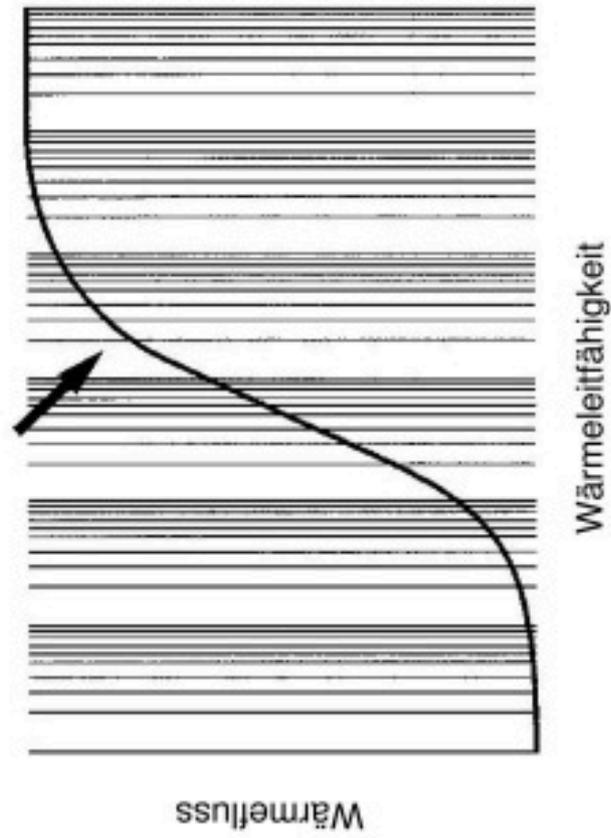
Plättchen aus h-BN
mit Al_2O_3 beschichtet

Wärmeleitfähigkeit eines Polymers mit
38% Füllgrad

Füllstoff	Wärmeleitfähigkeit (W/mK)
rein BN	1,67
BN + 2 nm Al_2O_3	1,42
BN + 5 nm Al_2O_3	1,46

Grundlagen Thermal Management 6

Zusammenhang Wärmeleitfähigkeit und Wärmefluss



Thermal Management in Kunststoffen

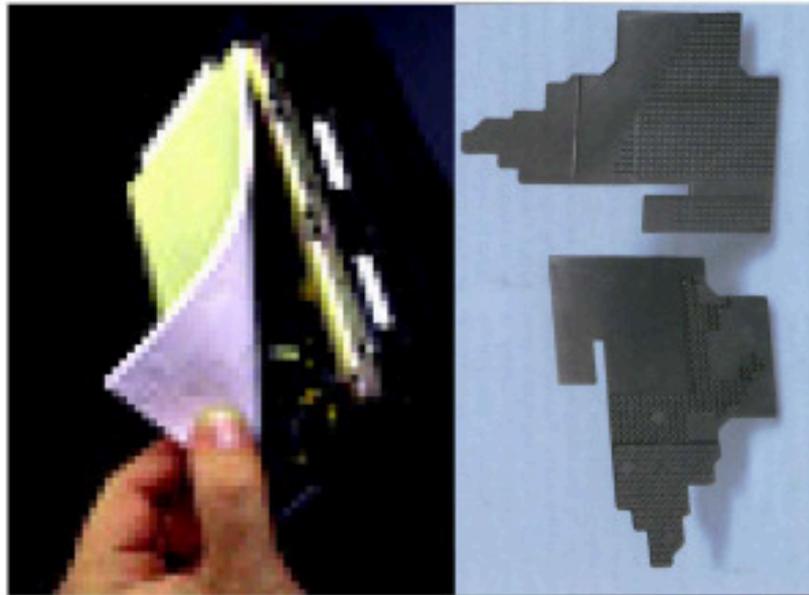


Wärmeleitfähige Kunststoffe vereinen die thermischen Eigenschaften von Metallen mit den Vorteilen von Kunststoffen hinsichtlich:

- Gestaltungsmöglichkeiten
- Anwendungseigenschaften
- Kosten

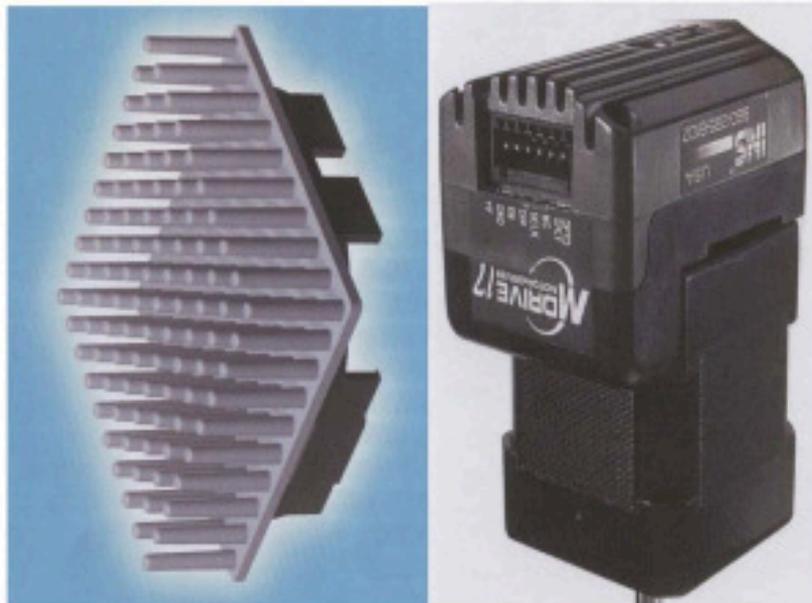
Technische Anwendungen

- Computer / Elektronische Geräte
- Steuerungen in Automobiltechnik
- Medizintechnik



Technische Anwendungen

- Wärmeableiter
- Gehäuse

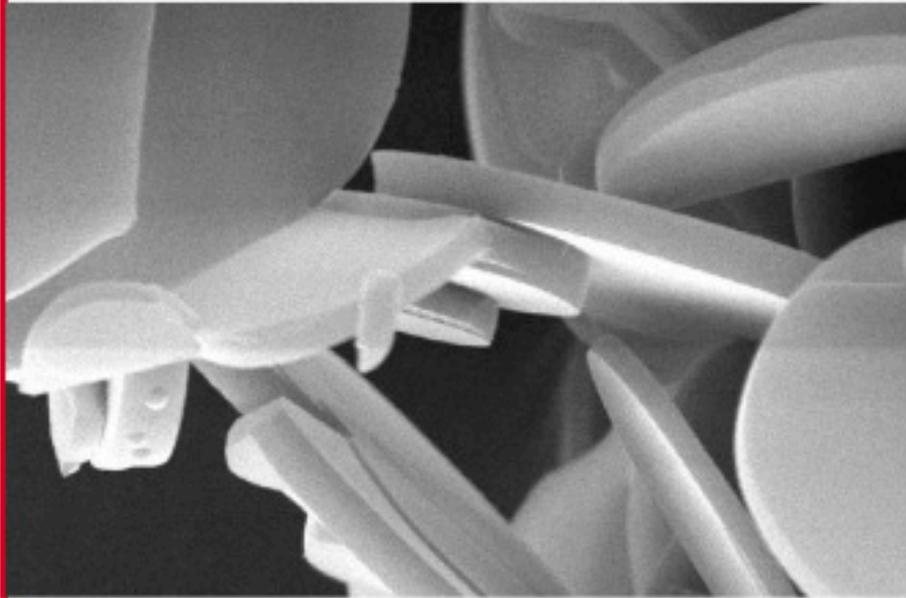


Technische Anwendungen

- Kühlmäntel / Wärmeableiter
- Wärmeverteiler



**BORNITRID –
EINZIGARTIG VIELFÄLTIG**



5.4 Bornitrid - Folie 33