

Einfluss von Füllstoffen auf die Wärmeleitfähigkeit von Elastomeren

Verfasser: Hubert Oggermüller

Zusammenfassung

Sillitin Z 86 erzielt bei minimaler Anisotropie eine hohe Wärmeleitfähigkeit.

Mit Talkum und Weichkaolin können zwar noch höhere Werte erreicht werden, jedoch nur unter starker Zunahme der Anisotropie. Alle anderen geprüften Füllstoffe reichen nicht an das Niveau von Sillitin heran.

Da in der Praxis eine Reihe von Eigenschaften das Gesamtanforderungsprofil von Elastomeren darstellen, müssen auch die mechanischen Eigenschaften Berücksichtigung finden. Ohne auf Details einzugehen, kann, wie unter Punkt 4 ersichtlich, durch die Verwendung von Sillitin Z 86 ein gutes Eigenschaftsprofil erzeugt werden. Dieses zeichnet sich aus in der Kombination von mittlerer Zugfestigkeit, hohem Weiterreißwiderstand, einen mittleren Druckverformungsrest und sehr guter Profilloberfläche bei der Extrusion.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung
2	Versuchsplanung
2.1	Ziel der Untersuchung
2.2	Untersuchte Füllstoffe und Dosierungen
2.3	Basisrezeptur
2.4	Herstellung der Probekörper
2.5	Messung der Wärmeleitfähigkeit
3	Ergebnisse Wärmeleitfähigkeit
4	Tabelle Prüfergebnisse

1 Einleitung

Die Wärmeleitung kann in Analogie zur Ausbreitung von Körperschall als eine Ausbreitung von Wärmewellen in Richtung des Temperaturgefälles aufgefasst werden, wobei die Wärmestöße von Molekül zu Molekül weitergeleitet werden¹.

Im Elastomerbereich stellt die Wärmeleitfähigkeit einen wichtigen Aspekt dar, weil dadurch das Vulkanisationsverhalten beeinflusst wird. Eine niedrige Wärmeleitfähigkeit bedingt eine lange Aufheizzeit. Dies kann eine mehr oder weniger starke Übervulkanisation an der Oberfläche des Vulkanisates zur Folge haben. Dagegen kann im Inneren eine Untervulkanisation vorliegen. Somit zeigt sich ein direkter Einfluss der Wärmeleitfähigkeit auf Produktivität und Qualität.

Füllstoffe stellen in dieser Problematik einen wichtigen Faktor dar, da sie sowohl eine relativ hohe Wärmeleitfähigkeit besitzen als auch einen hohen prozentualen Anteil in gefüllten Gummimischungen aufweisen.

Dabei ergibt sich die Problematik, dass Füllstoffe immer aus einem feinen Pulver bestehen und damit eine direkte Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit problematisch ist. Weiterhin würden dabei keine Einflüsse wie Dispergierung berücksichtigt. Die Ermittlung praxisrelevanter Daten ist somit nur über die Messung an entsprechenden Compounds möglich.

¹ Schnetger, Jochen: Lexikon der Kautschuktechnik. 2, überarbeitet und erweitert
Aufl. Heidelberg. 1991. S.740

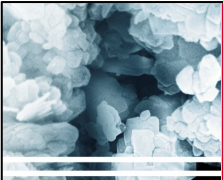


2 Versuchsplanung

2.1 Ziel der Untersuchung

Ziel der vorliegenden Untersuchung ist es, den Einfluss des Füllstoffs auf das Wärmeleitverhalten einer Gummimischung aufzuzeigen. Deshalb wurden Füllstoffe, die in der Gummiindustrie typischerweise zum Einsatz kommen, zur Prüfung herangezogen. Die Füllstoffdosierung wurde so gewählt, dass eine vergleichbare Härte der Vulkanisate von 50 bis 60 Shore A resultiert.

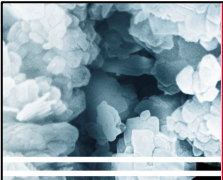

Darüber hinaus wurden zwei niedrigere Dosierungen mit Sillitin gewählt, die denselben Volumenanteil Füllstoff wie die Kieselsäure bzw. Ruß-Mischung enthielten, um einen direkten Vergleich zu ermöglichen.

2.2 Untersuchte Füllstoffe und Dosierungen

 INHALT EINLEITUNG EXPERIMENTELLES ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG ANHANG 	Rezepturvariationen 						
	Untersuchte Füllstoffe und Dosierungen						
	Füllstoffbezeichnung	Dichte g/cm ³	Korngrößenverteilung µm		Kornform Modell*	BET-Oberfläche m ² /g	DBP-Absorption ml/100 g
		d ₅₀	d ₉₇				
Sillitin Z 86	2,6	1,8	6,7	kk/II	11	-	
amerik. Talkum	2,7	2,2	10	II	11	-	
engl. Weichkaolin	2,6	3,7	20	II	7	-	
gefällte Kieselsäure	2,0	-	-	kk	170	-	
Ruß N-550	1,8	-	-	kk	44	121	
engl. kalz. Kaolin	2,6	2,0	15,4	kk	7	-	
Kreide	2,7	2,2	8,0	kk	5	-	

*: kk = korpuskular; II = lamellar

VM-1/0108/03.2009

		HOFFMANN MINERAL		
		Rezepturvariationen		
INHALT EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMEN- FASSUNG ANHANG 		Untersuchte Füllstoffe und Dosierungen		
		Füllstoff- bezeichnung	Dosierung phr	Dosierung Vol.-%
		ohne Füllstoff	-	-
		Sillitin Z 86	65,5	12,5
		Sillitin Z 86	145,5	23,9
		Sillitin Z 86	200,0	30,0
		amerik. Talkum	200,0	28,8
		engl. Weichkaolin	200,0	30,0
		gefällte Kieselsäure	50,0	12,3
		Ruß N-550	100,0	24,0
engl. kalz. Kaolin	200,0	30,0		
Kreide	200,0	29,2		
VM-1/0108/03.2009				

2.3 Basisrezeptur

Hauptkriterium für die Auswahl der Basisrezeptur war ein möglichst hoher Füllstoffanteil, bei dem die Herstellung eines fehlerfreien Probekörpers möglich war. Außerdem sollte das Polymer keine Kristallinität aufweisen, weil diese möglicherweise die Wärmeleitfähigkeit beeinflussen kann.

		phr
Keltan 512 x 50 (aktueller Name: Keltan 4465)	EPDM, ölgestreckt 50 phr, ML 1+4 48 ME bei 125 °C, 56 % Ethylengehalt	150
Stearinsäure	Stearinsäure	1
Zinkoxyd aktiv	Zinkoxid	5
Füllstoff		var.
TAC 50 gr	Triallylcyanurat, 50 %ig	2
Perkadox 14/40	Bis(tert-butylperoxyisopopyl)benzol, 40 %ig	8
		166

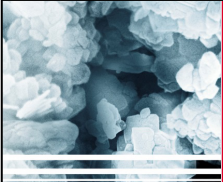
2.4 Herstellung der Probekörper

Mischungsherstellung


Die Compoundierung erfolgte auf einem Laborwalzwerk (Schwabenthan Polymax 150 L). Der Kautschuk wurde bei 50 °C auf die Walze gegeben, anschließend wurden alle weiteren Zutaten in der Reihenfolge der Nennung in der Rezeptur bei konstanter Walzentemperatur aufgemischt. Die Spaltbreite wurde dem zunehmenden Mischungsvolumen angepasst. Vor Abnahme des Mischungsfells wurde der Spalt so eingestellt, dass kein Knetwulst vorhanden war; anschließend wurde das Fell abgenommen.

Probekörperherstellung

Der Probekörper hat eine Würfelform mit einer Kantenlänge von 55 mm. An einer Fläche befindet sich zentrisch eine Bohrung mit \varnothing 2,9 mm und 49 mm Tiefe.

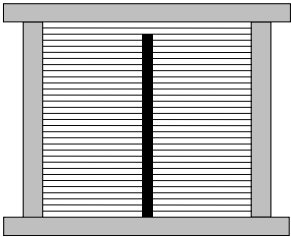


Probekörperherstellung

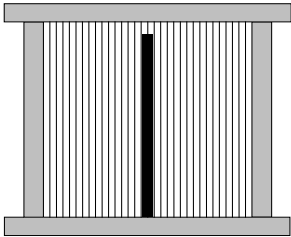


Befüllung der Form mittels ausgeschnittener Quadrate aus dem Mischungsfell in 2 Varianten:

Variante 1
alle Füllstoffe



Variante 2
lamellare Füllstoffe
und Sillitin Z 86



Grund dafür war die Erfassung anisotroper Effekte. Die lamellaren Materialien Talkum und Weichkaolin sowie die Mischstruktur Sillitin Z 86 wurden daher mit beiden Probekörpervarianten gemessen.

VM-1/0108/03.2009

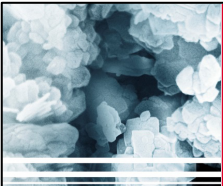
Die Vulkanisation erfolgte in einer elektrisch beheizten Presse. Die Temperatur wurde stufenweise ausgehend von 100 °C der vorgewärmten Form mit zunächst 15 min. bei 100 °C, danach 15 min. bei 140 °C und schließlich 30 min. bei 180 °C erhöht. Die Messzeit begann jeweils ab der Temperatursollwertänderung. Die Form wurde nach jeder Vulkanisation erneut mit Formtrennmittel eingesprüht.

2.5 Messung der Wärmeleitfähigkeit


Die Wärmeleitfähigkeit der Probekörper wurde mit einer speziell entwickelten Messapparatur bestimmt. Das Messverfahren beruht auf einem instationären Vollraum-Linienquellverfahren.

Die eigentliche Messsonde ist eine Stahlnadel mit einem Durchmesser ca. 3 mm und einer Länge von 5 cm. In einer zentrischen Bohrung ist ein Thermoelement zur Temperaturmessung eingebaut. Im Mantelbereich befindet sich die Heizquelle. Zur Messung wird die Sonde in die Bohrung im Würfel eingeführt. Dabei wurden eventuell auftretende Zwischenräume mit einer Wärmeleitpaste ausgefüllt.

Zur Durchführung der Messung wurde der Sondenmantel etwa 300 Sekunden lang mit konstanter Leistung beheizt, gleichzeitig wurde die Temperatur mehrmals pro Sekunde aufgezeichnet. Die Wärmeleitfähigkeit aller Proben wurde mehrmals mit unterschiedlichen Heizleistungen (jeweils bei 3,54 / 9,05 / 13,27 und 36,65 W/m) bestimmt. Je nach angewandter Heizleistung und Wärmeleitfähigkeit der Proben erhöhte sich die Temperatur ausgehend von 23 °C auf bis zu 39 °C.



INHALT
EINLEITUNG
EXPERIMENTELLES
ERGEBNISSE
ZUSAMMENFASSUNG
ANHANG



Auswerteverfahren der Wärmeleitfähigkeitsmessung

**HOFFMANN
MINERAL**

Verfahren:
Betrachtet man die Nadelsonde als Linienquelle ohne räumliche Ausdehnung, so resultiert die Wärmeleitfähigkeit der Probe aus der reziproken Steigung der Temperaturkurve aufgetragen über dem natürlichen Logarithmus der Zeit.

$$\lambda = \frac{Q_L}{4\pi} \times \frac{\ln(t_2 - t_1)}{T_2 - T_1}$$

(reziproke Steigung)

λ = Wärmeleitfähigkeit
 Q_L = Heizleistung durch Sondenlänge
 t_2, t_1 = Zeitpunkte während der Messung
 T_2, T_1 = gemessenen Temperaturen zu t_2, t_1

VM-1/0108/03.2009

Da die Sonde tatsächlich eine gewisse radiale Ausdehnung besitzt und der Ringraum die Messung stört, ist der Anfang der Kurve nicht linear. Eine Berücksichtigung dieses Sachverhalts hätte eine analytisch nicht mehr lösbare Differentialgleichung nach sich gezogen. Die Wärmeleitfähigkeit hätte dann nur über ein aufwendiges Iterationsverfahren bestimmt werden können. Deshalb wurde nur der lineare Teil der Kurve zur Auswertung herangezogen und aus dieser die angegebenen Werte berechnet.

Bedingt durch die Messanordnung wird bei der Messung immer eine Ebene senkrecht zur Sondenachse erfasst. Die angegebene Wärmeleitfähigkeit ist ein Durchschnittswert in einer angenäherten Kreisfläche in dieser Ebene. Bei anisotropen Körpern ist daher die gemessene Wärmeleitfähigkeit stark von der räumlichen Anordnung der Anisotropie abhängig. Die Messwertangabe der Wärmeleitfähigkeit ergibt sich bei Variante 1 parallel zur Schichtung und bei Variante 2 im 90°-Winkel zur Schichtung. Wiederholungsmessungen am gleichen Probekörper ergaben eine Messunsicherheit von ca. 1 %.

3. Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeit

Sillitin Z 86 gilt im folgenden als jeweiliger Referenzbezug für zu vergleichende Mischungen.

Prinzipiell zeigt sich deutlich der Einfluss des Füllstoffgehaltes: Je höher dieser ist, desto höher ist die Wärmeleitfähigkeit. Dies wird in Abb. 1 und 2 am Beispiel Sillitin Z 86 deutlich. Die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit vom Füllstoff-anteil erweist sich im überprüften Bereich als sehr gut beschreibbare lineare Funktion. Dies trifft insbesondere für den Volumenanteil zu (Abb. 2).

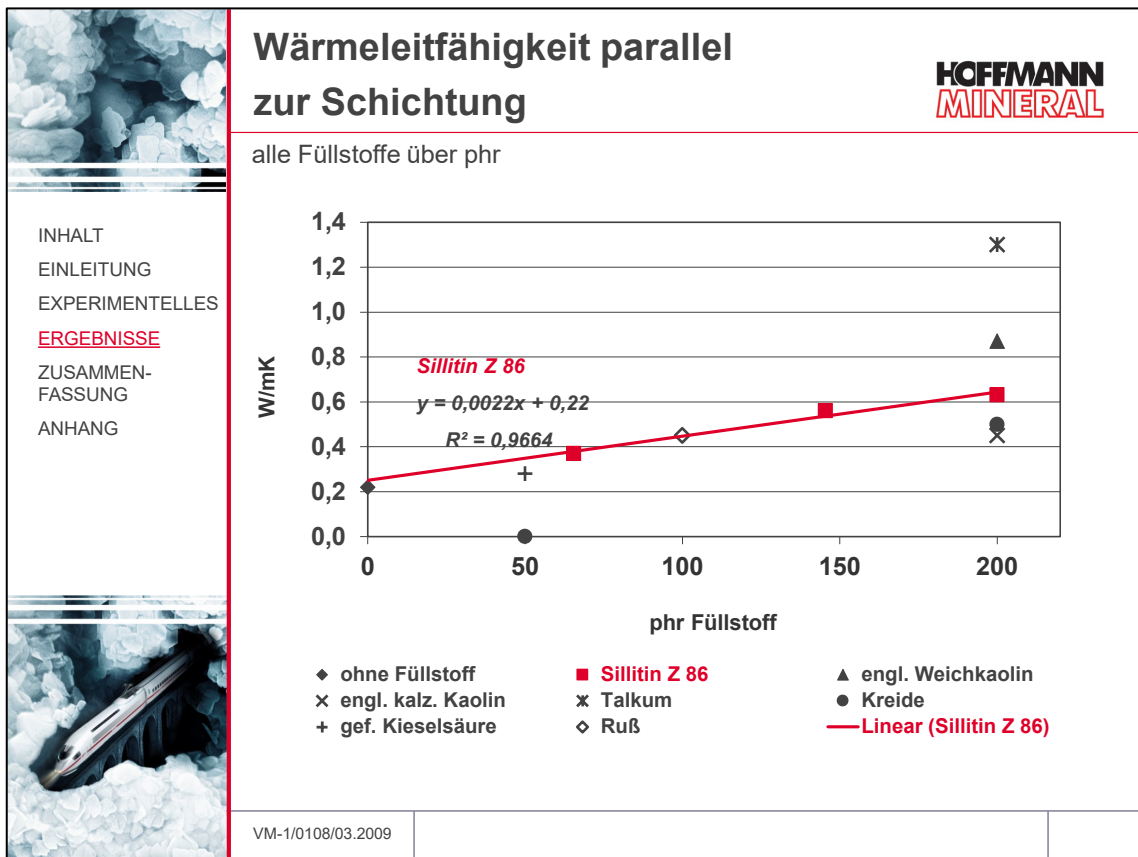


Abb. 1

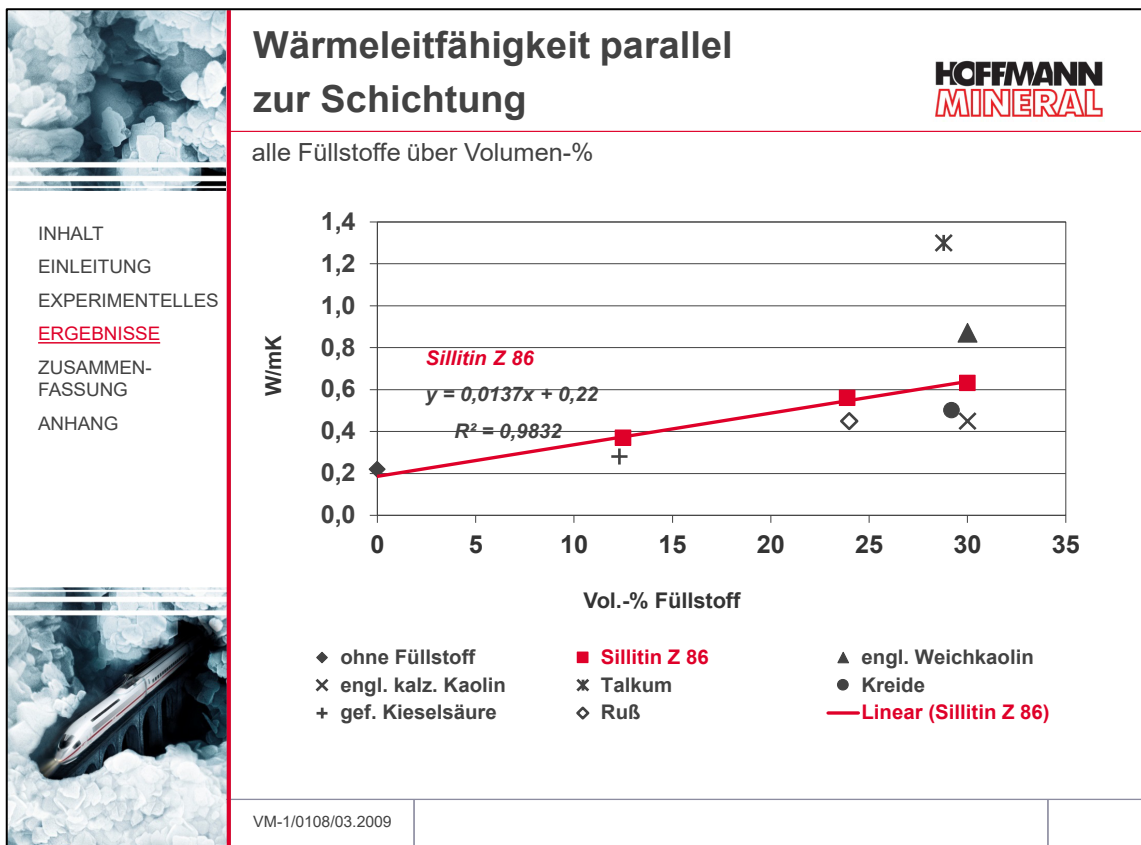


Abb. 2

Weiterhin ist zu erkennen, dass die Wärmeleitfähigkeit von der Kornform abhängig ist: Je ausgeprägter die lamellare Kornform ist desto höher die Wärmeleitfähigkeit. Typische Vertreter dieser lamellaren Füllstoffe sind Talkum und Weichkaolin. Die lamellare Struktur bedingt aber eine hohe Anisotropie, die in den stark differierenden Werten von parallel/90°-Winkel zur Schichtung zum Ausdruck kommt (Abb. 3).

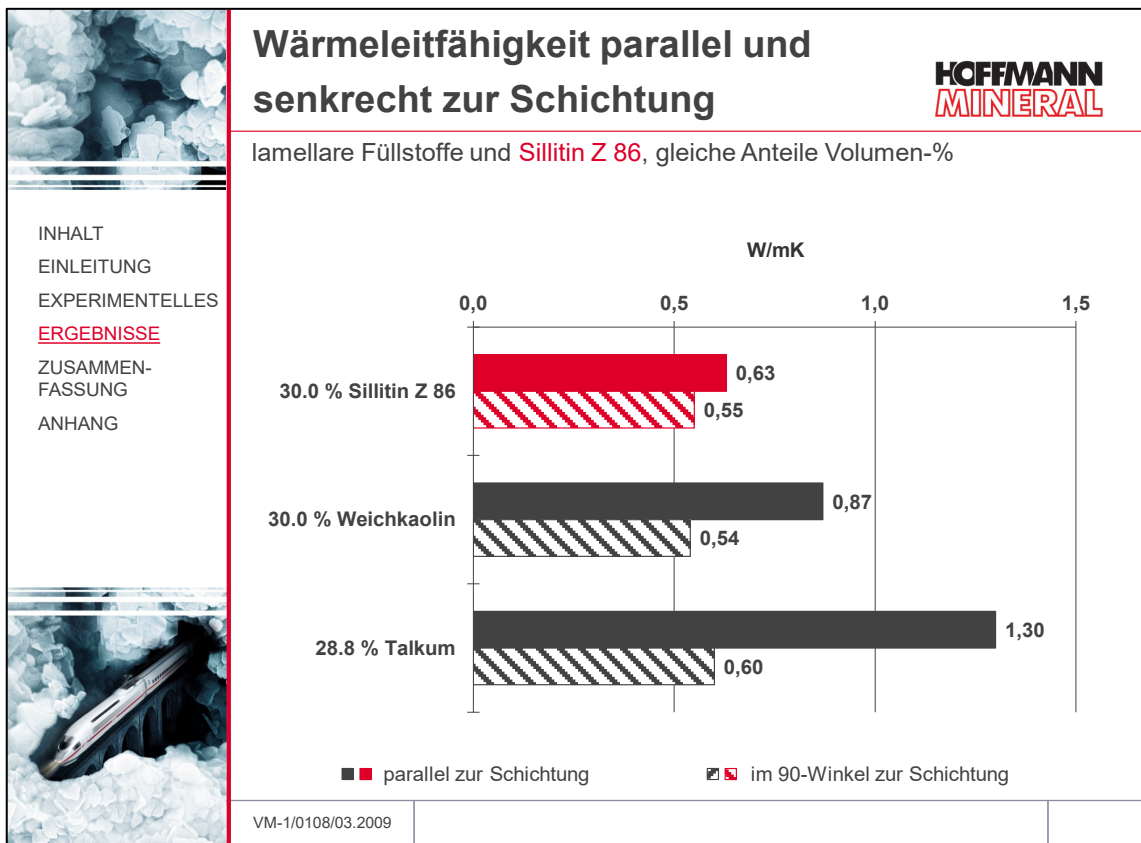


Abb. 3

Die korpuskularen Füllstoffe (gef. Kieselsäure, Ruß, engl. kalz. Kaolin, und Kreide) erzielen alle niedrigere Werte als vergleichbare Dosierungen Sillitin Z 86 (Abb. 4 bis 6). Die mit Sillitin Z 86 erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass es aufgrund seiner Mischstruktur zwischen den lamellaren und korpuskularen Füllstoffen eingeordnet werden kann.

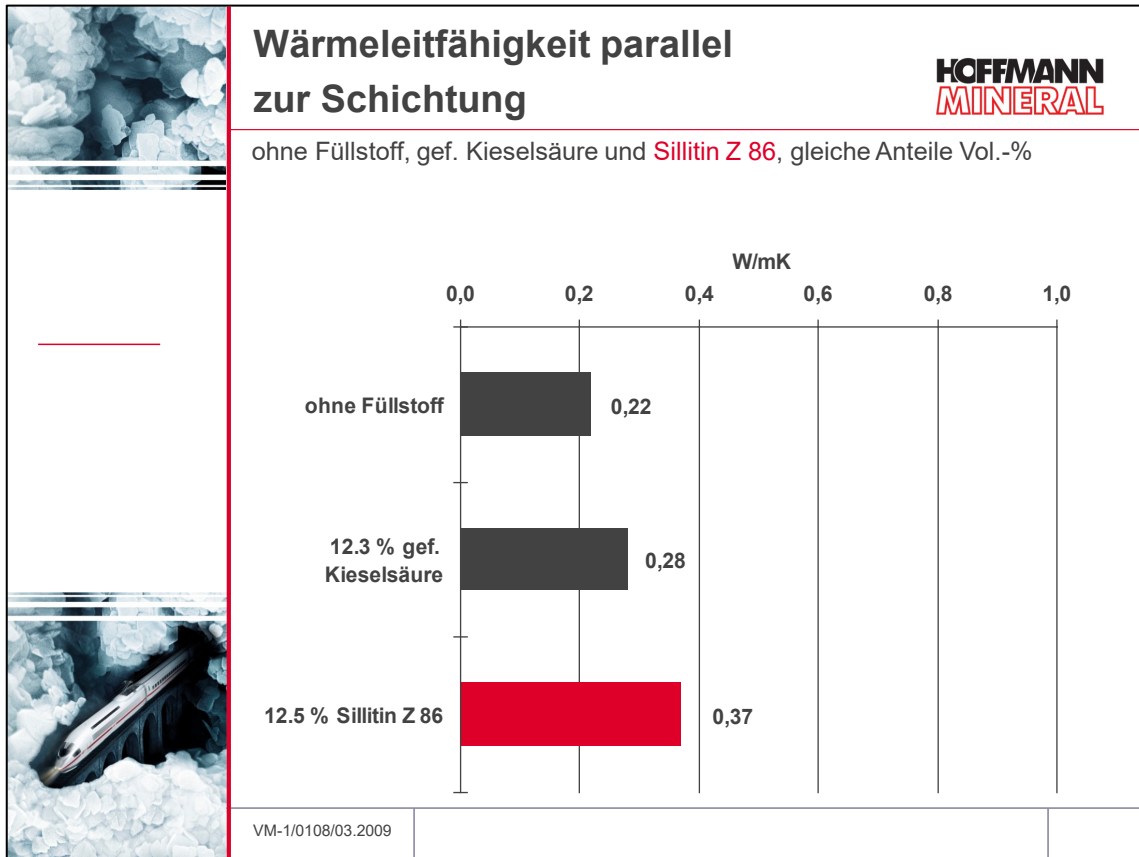


Abb. 4

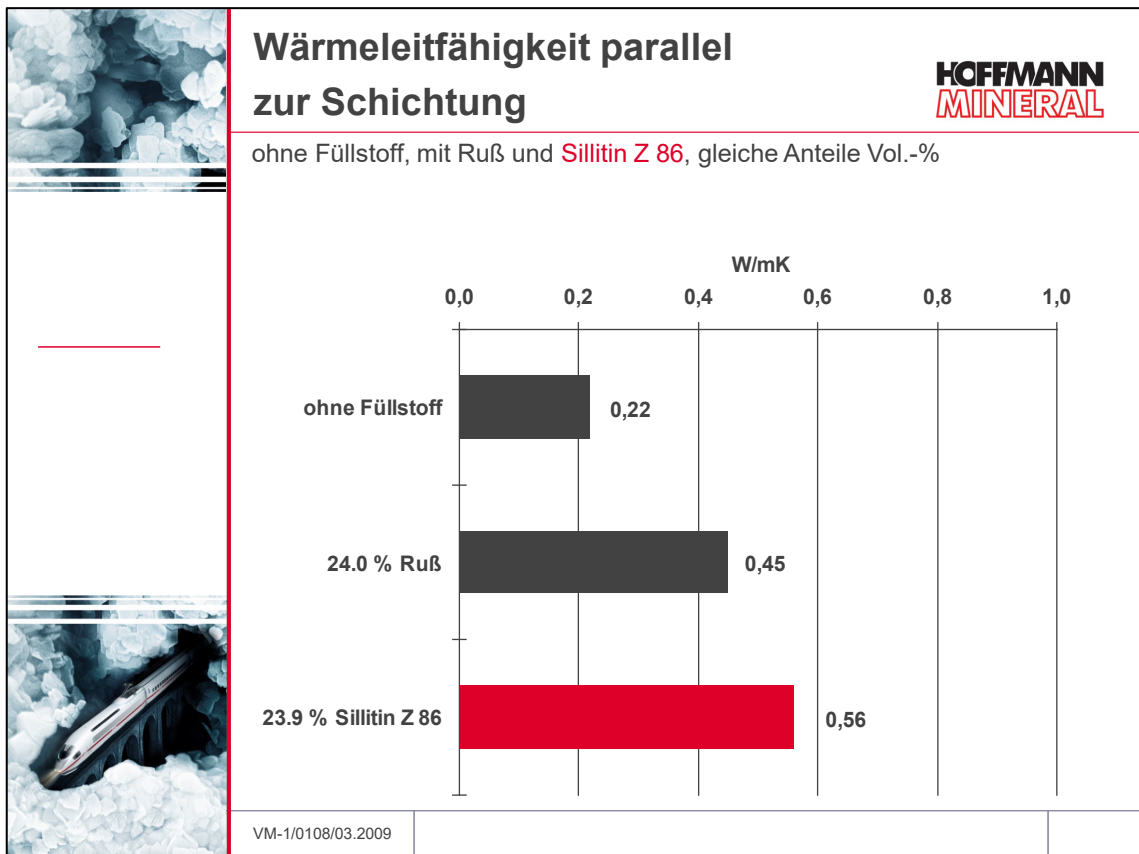


Abb. 5

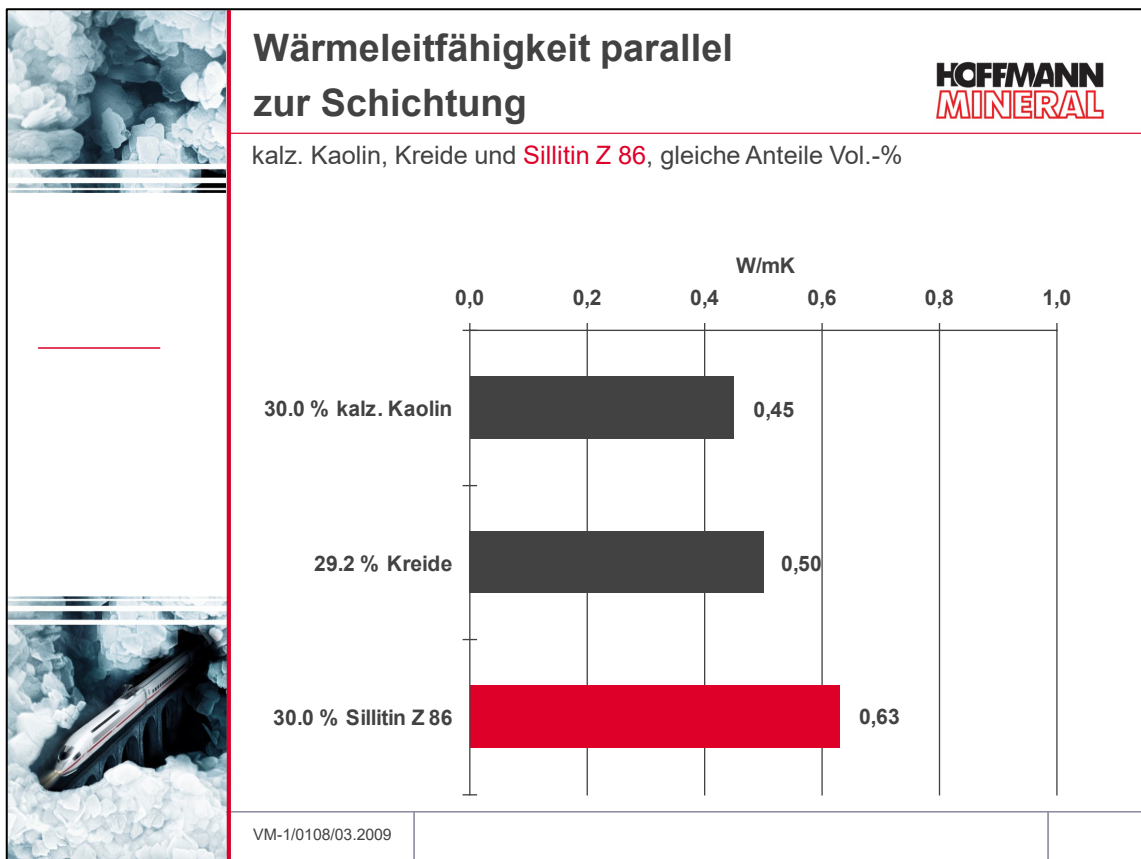


Abb. 6

Besonders interessant erscheint jedoch, dass Sillitin Z 86 bei minimaler Anisotropie eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufweist (Abb. 7).

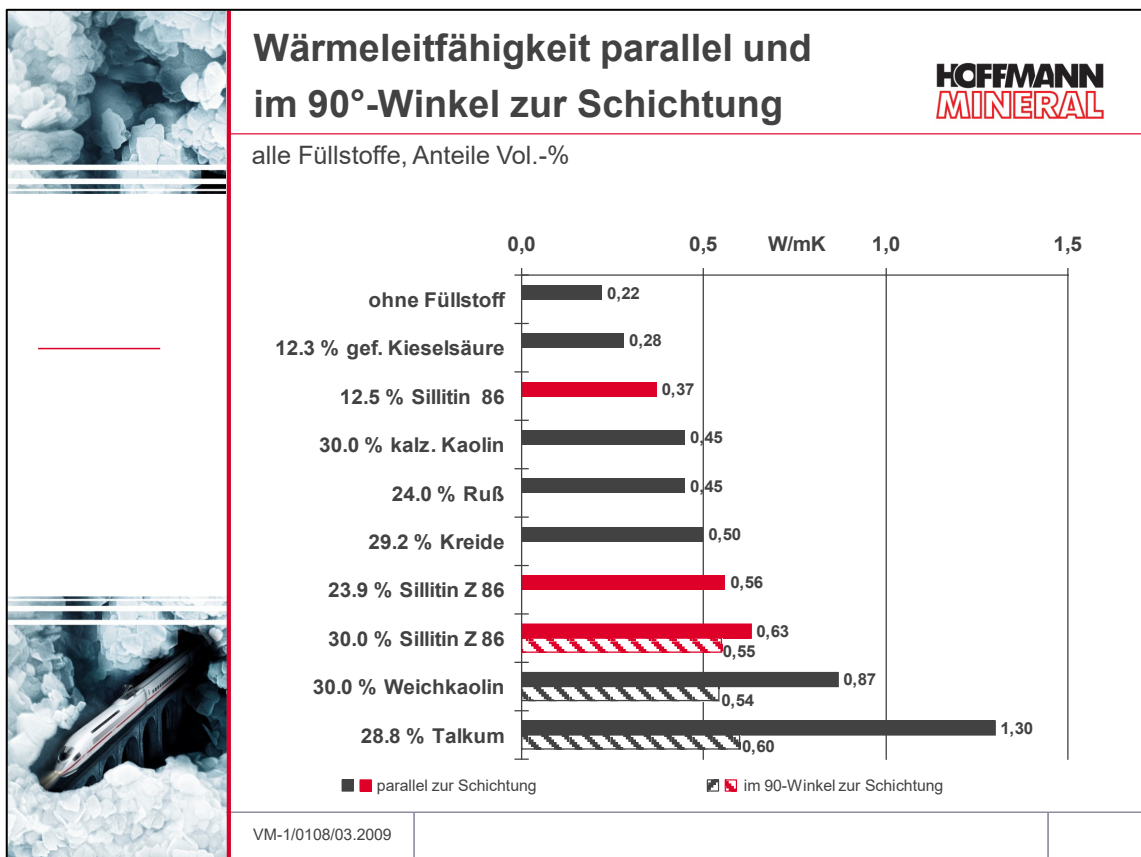
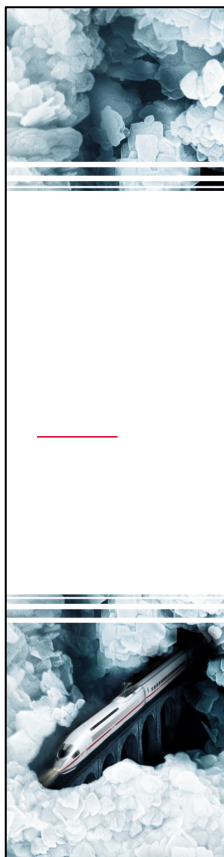


Abb. 7

4. Tabelle Prüfergebnisse

		HOFFMANN MINERAL				
Wertetabelle						
Eigenschaften der Rohmischung						
Füllstofftyp			ohne	Sillitit Z 86	Sillitit Z 86	Sillitit Z 86 amerik. Talkum
Anteile Füllstoff	phr	-	-	65,5	145,5	200
Anteile Füllstoff	Vol.-%	-	-	12,5	23,9	30
Mooneyviskosität (ML) 1+4, 120 °C	DIN 53523, T3	ME	35	37	55	73
Mooney Scorch (ML), 120 °C	DIN 53523, T4	min	> 2 h	> 2 h	> 2 h	46,23
Vulkameter Göttfert Elastograph (0,2' 180 °C)						
Drehmoment $M_{max}-M_{min}$	DIN 53529, A3	Nm	0,29	0,38	0,52	0,64
Umsatzzeit t_5	DIN 53529, A3	min	0,73	0,62	0,55	0,51
Umsatzzeit t_{90}	DIN 53529, A3	min	5,95	5,65	5,35	4,88
Vulkanisationszeit $t_{90} + 10 \%$		min	6,5	6,2	5,9	5,4
VM-1/0108/03.2009						

		HOFFMANN MINERAL				
Wertetabelle						
Eigenschaften der Rohmischung						
Füllstofftyp			engl. Weichkaolin	gef. Kieselsäure	Ruß N-550	engl. kaiz. Kaolin Kreide
Anteile Füllstoff	phr	200	50	100	200	200
Anteile Füllstoff	Vol.-%	30	12,3	24	30	29,2
Mooneyviskosität (ML) 1+4, 120 °C	DIN 53523, T3	ME	48	84	70	81
Mooney Scorch (ML), 120 °C	DIN 53523, T4	min	19,98	18,38	12,18	67,67
Vulkameter Göttfert Elastograph (0,2' 180 °C)						
Drehmoment $M_{max}-M_{min}$	DIN 53529, A3	Nm	0,37	0,61	0,50	0,62
Umsatzzeit t_5	DIN 53529, A3	min	0,54	0,57	0,47	0,54
Umsatzzeit t_{90}	DIN 53529, A3	min	4,25	5,42	4,79	4,82
Vulkanisationszeit $t_{90} + 10 \%$		min	4,7	5,9	5,3	5,3
VM-1/0108/03.2009						



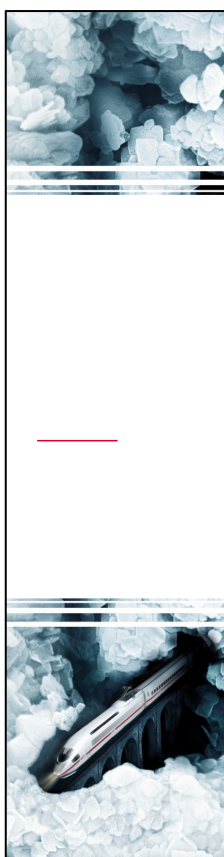
Wertetabelle

**HOFFMANN
MINERAL**

Eigenschaften des Vulkanisates

Füllstofftyp			ohne	Sillitín Z 86	Sillitín Z 86	Sillitín Z 86	amerik. Talkum
Anteile Füllstoff	phr		-	65,5	145,5	200	200
Anteile Füllstoff	Vol.-%		-	12,5	23,9	30	28,8
Zugfestigkeit	DIN 53504, S2	MPa	1,4	4,7	9,1	8,4	6,2
Reißdehnung	DIN 53504, S2	%	290	640	720	750	690
Spannungswert 100 %	DIN 53504, S2	MPa	0,6	0,9	1,6	2,0	2,8
Spannungswert 300 %	DIN 53504, S2	MPa	-	2,1	3,4	3,9	3,6
Härte	DIN 53505	Shore A	27	37	51	58	59
Rückprallelastizität	DIN 53512	%	68	64	56	50	50
Weiterreißwiderstand (Streifenprobe)	DIN ISO 34-1	N/mm	1,5	3,9	9,4	14,5	15,6
Druckverformungsrest (24 h/100 °C 25 % Verformung)	DIN ISO 815	%	7	8	12	17	32

VM-1/0108/03.2009



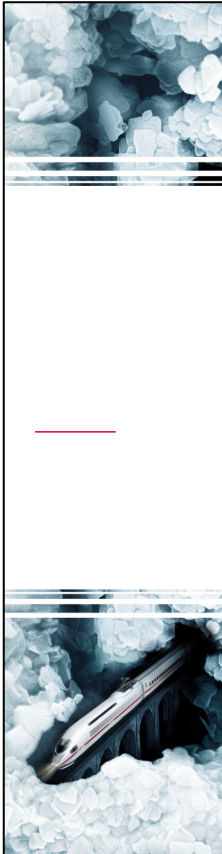
Wertetabelle

**HOFFMANN
MINERAL**

Eigenschaften des Vulkanisates

Füllstofftyp			engl. Weichkaolin	gef. Kieselsäure	Ruß N-550	engl. kalz. Kaolin	Kreide
Anteile Füllstoff	phr		200	50	100	200	200
Anteile Füllstoff	Vol.-%		30	12,3	24	30	29,2
Zugfestigkeit	DIN 53504, S2	MPa	3,6	16,0	12,9	6,0	5,1
Reißdehnung	DIN 53504, S2	%	750	660	240	560	770
Spannungswert 100 %	DIN 53504, S2	MPa	2,2	1,3	3,1	2,7	1,2
Spannungswert 300 %	DIN 53504, S2	MPa	2,6	3,4	-	4,4	1,6
Härte	DIN 53505	Shore A	54	50	59	59	47
Rückprallelastizität	DIN 53512	%	54	57	49	51	58
Weiterreißwiderstand (Streifenprobe)	DIN ISO 34-1	N/mm	13,3	8,7	5,3	13,7	7,0
Druckverformungsrest (24 h/100 °C 25 % Verformung)	DIN ISO 815	%	25	16	6	18	11

VM-1/0108/03.2009



Wertetabelle

**HOFFMANN
MINERAL**

Eigenschaften Extrusion und Wärmeleitfähigkeit

Füllstofftyp		ohne	Sillitrit Z 86	Sillitrit Z 86	Sillitrit Z 86	amerik. Talkum
Anteile Füllstoff	phr	-	65,5	145,5	200	200
Anteile Füllstoff	Vol.-%	-	12,5	23,9	30	28,8
Extrusion (Garvey, 1m/min.)	ASTM 2230 A	1111	1121	2141	3142	4121
Wärmeleitfähigkeit parallel zur Schichtung	W/mK	0,22	0,37	0,56	0,63	1,30
Wärmeleitfähigkeit im 90°-Winkel zur Schichtung	W/mK	-	-	-	0,55	0,60

VM-1/0108/03.2009

Unsere anwendungstechnische Beratung und die Informationen in diesem Bericht beruhen auf Erfahrung und erfolgen nach bestem Wissen und Gewissen, gelten jedoch nur als unverbindlicher Hinweis ohne jede Garantie. Außerhalb unseres Einflusses liegende Arbeits- und Einsatzbedingungen schließen einen Anspruch aus der Anwendung unserer Daten und Empfehlungen aus. Außerdem können wir keinerlei Verantwortung für Patentverletzungen übernehmen, die möglicherweise aus der Anwendung unserer Angaben resultieren.