

TEMPERATURBESTÄNDIGKEIT VON SILIKONEN

Dr. Andreas Steinmann*

Elantas Europe GmbH, Großmannstraße 105, 20539 Hamburg

In diesem Beitrag wird zunächst in einer Übersicht ein Vergleich einiger gängiger Chemien dargestellt, die im Bereich Isolation von elektrischen und elektronischen Bauteilen zum Einsatz kommen. Benötigt man eine Kombination aus guter Temperaturbeständigkeit und Elastizität, sind Silikone die Polymere der Wahl. Im Folgenden wird dann die Temperaturbeständigkeit von Silikon betrachtet und die wie die bereits gute Temperaturbeständigkeit von Silikon noch weiter verbessert werden kann. Abschließend folgen einige Anwendungsbeispiele.

1. Einleitung

Silikonpolymere werden in der Elektronik und auch in der Elektrik als Schutzmaterialien gegen elektrische Durchschläge, vor Chemikalien und Feuchtigkeit sowie zur besseren Wärmeabfuhr verwendet. Betrachtet man dabei die Materialien, die auf Polymerbasis hergestellt werden, stehen Silikonpolymere in Konkurrenz zu anderen Chemien wie Polyurethane, Epoxide, Polybutadiene und andere, die gegenüber Silikon meist einen merklichen preislichen Vorteil haben und daher bevorzugt verwendet werden. Benötigt man jedoch ein Material mit der Eigenschaftskombination von guter thermischer Beständigkeit und gleichzeitiger guter Flexibilität, sind Silikone die Materialien der Wahl, da Sie beide Eigenschaften vereinen. Dies wiegt ihren preislichen Nachteil dann auf. Eine Übersicht einiger Kerneigenschaften von in der Elektronik verwendeten Polymeren zeigt die folgende Abbildung.

	Silikon	Epoxy	Polyurethane	Polybutadiene	Polyolefine
CTE ppm/K	70 - 300	50 - 150	100 - 250	150 - 250	150 - 250
Temperaturbeständigkeit (°C)	180 - 200	180	130	130	100 (Erweichungspunkt)
Schutz vor Feuchtigkeit	Flüssigkeit sehr gut, aber dampfdurchlässig	Sehr gut	Gut	Sehr gut	Sehr gut
Chemikalienbeständigkeit	Polar sehr gut, unpolar schlechter	Gut	Können Aufquellen	Polar sehr gut, unpolar schlechter	Polar sehr gut, unpolar schlechter
Härte	PEN - Shore A	Shore D	Shore A - Shore D	Shore A	Unterer Bereich Shore A
Elastizität	Sehr gut	Gering	Medium	Gut	Gut

Abbildung 1: Polymervergleich (eigene Darstellung)

Jedoch haben auch Silikonpolymere eine Obergrenze der Temperaturstabilität bei ungefähr 180°C, die durch die Oxidationsanfälligkeit des organischen Anteils im Polymer und durch Umlagerungsmechanismen während der pyrolytischen Spaltung bestimmt werden. Es ist jedoch möglich, die Temperaturbeständigkeit von Silikonpolymeren zu steigern. Hierzu stehen mehrere Ansätze zur Auswahl.

2. Thermischer Abbau von Silikon

2.1. Reaktion mit Sauerstoff

Ein Standardsilikonpolymer besteht aus einem Silizium-Sauerstoff-Backbone und Methylgruppen am Silicium. Der oxidative Abbau von Silikon beginnt etwa ab einer Temperatur von 180°C. Dabei inseriert Sauerstoff in eine C-H-Bindung der Methylgruppe und es bildet sich ein Peroxid. Dieses Peroxid zersetzt sich in der Hitze und bildet reaktive Radikale, die anschließend eine Zersetzung des Silikonpolymer bewirken. Es ist also nicht die Reaktion mit Sauerstoff, die die Temperaturstabilität begrenzt, sondern die darauffolgende radikalische Kettenreaktion. Endprodukte dieser Zersetzung sind Siliziumoxid in Form von feinem Staub sowie organische volatile Gase wie Kohlenstoffmonoxid oder Formaldehyd.

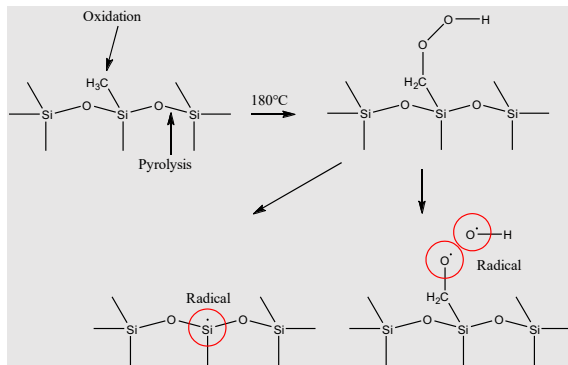


Abbildung 2: Reaktion von Sauerstoff mit dem organischen Anteil im Silikon (eigene Darstellung)

2.2. Pyrolyse

Durch den Ausschluss von Sauerstoff kann man die Temperaturstabilität verbessern, da die oben beschriebene Reaktion dann nicht ablaufen kann. Der thermische Abbau geschieht dann bei höheren Temperaturen um 230°C durch intermolekulare und intramolekulare Umlagerungen innerhalb der Polymerstruktur bei der volatile, cyclische Siloxane entstehen die bei den hohen Temperaturen flüchtig sind und verdampfen [1]. Dieser pyrolytische Abbau kann in Gegenwart von ionischen Verunreinigungen, auch bei geringeren Temperaturen stattfinden, da die Verunreinigungen die Reaktion katalysieren können.

(a) Intramolecular depolymerization:

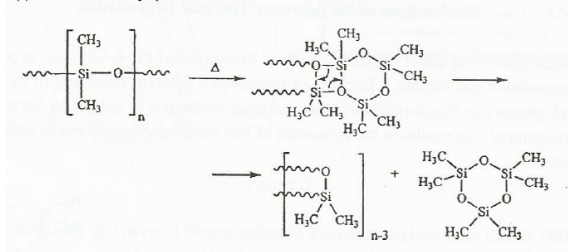


Abbildung 3: Intramolekulare Ringabsplattung [1]

3. Verbesserung der Temperaturbeständigkeit

3.1. Anteiliger Ersatz der Polymere durch temperaturbeständige Füllstoffe

Dieses einfache Konzept basiert auf der Idee, dass anorganische Füllstoffe sich nicht zersetzen bei den Einsatztemperaturen, denen das Silikonpolymer in der Praxis ausgesetzt werden kann. Somit reduziert sich der prozentuale Anteil des zersetzbaren Polymers. Ein weiterer positiver Effekt ist die Reduktion der thermischen Ausdehnung sowie ggf. auch

ein Preisvorteil, da die Füllstoffe in der Regel billiger auf dem Markt erhältlich sind als Silikonpolymere. Nachteilig können das Auftreten von Sedimentation im flüssigen Silikon, eine höhere Härte und damit verbundene geringere Elastizität sowie eine höhere Verarbeitungsviskosität sein.

3.2. Reduktion des organischen Anteils im Polymer

Wie oben beschrieben, findet der oxidative Abbau am organischen Anteil der Silikonpolymere, in der Regel sind das Methylgruppen, statt. Durch eine Verringerung der Anzahl dieser organischen Gruppen kann eine Verbesserung der Temperaturstabilität erreicht werden. Weitere positive Effekte sind eine leicht bessere Chemikalienbeständigkeit und eine verringerte Durchlässigkeit für Wasserdampf, da sich bei diesem Konzept auch die Netzwerkdichte erhöht, wie in der folgenden Abbildung dargestellt ist.

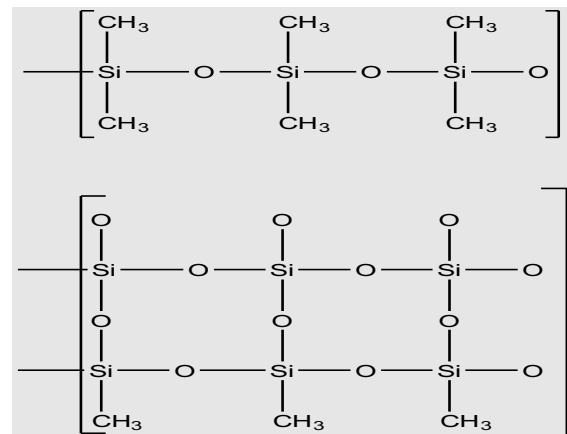


Abbildung 4: Unterschiedliche Netzwerkdichten bei Silikonpolymeren und dreidimensionalem Netzwerk (eigene Darstellung)

3.3. Unterbrechung der radikalischen Abbaureaktion

Bei diesem Konzept wird die Oxidation des organischen Polymeranteils zum Peroxid nicht verhindert. Stattdessen wird die darauffolgende radikalische Kettenreaktion unterbrochen, indem die gebildeten Radikale mit Hilfe von Radikalfängern neutralisiert werden. Diese Methode ist sehr effektiv und verbessert die Temperaturstabilität von Silikonpolymeren deutlich. Typische Radikalfänger sind Metalloxide, bei denen das Metall die Oxidationsstufe wechseln kann (z.B. Ceroxid, Eisenoxid oder Titandioxid). Auch organische

Übergangsmetallverbindungen werden eingesetzt, z.B. Ferrocene.

4. Anwendungsbeispiele

4.1. Silikonverguss für Lasthebemagneten

Lasthebemagneten enthalten eine stromführende Spule zur Erzeugung des Magnetfeldes.

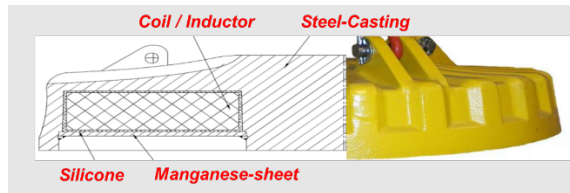


Abbildung 5: Aufbau eines Lasthebemagneten

Um diese Spule gegen äußere Einflüsse zu schützen ist ein Verguss notwendig. Da die Spule durch die Verluste warm werden kann, wird der Verguss in der Regel auf Basis von gefüllten Epoxiden oder Silikonen formuliert. Silikon hat hier den Vorteil, dass es im Falle einer Reparatur des Magneten von der Spule mechanisch entfernt werden kann, weil es im Gegensatz zu Vergussmassen auf Epoxidbasis deutlich schlechter an der Spule haftet. Nach Entfernung des Vergussmaterials kann der Magnet instandgesetzt werden und wird dann mit frischem Silikon vergossen. Weiterhin werden solche Magnete auch eingesetzt, um heiße Metalle zu transportieren (z.B. Stahlproduktion). Die sich daraus ergebende Temperaturbelastung führt langfristig zu einer Zersetzung des Silikonvergusses und der Notwendigkeit einer Reparatur. Bei Verwendung von temperaturstabilisiertem Silikon können hier die Einsatzzeiten verlängert werden.

Beispiele für solche Silikone sind Elan-tron® SK 65V2-70 und Elan-tron SK® 65V2-71 von der Firma Elantas. Elan-tron SK® 65V2-70 wird seit vielen Jahren im Markt für den Verguss von Lasthebemagneten eingesetzt. Elan-tron® SK 65V2-71 ist eine Weiterentwicklung dieses Produktes hinsichtlich der Dauertemperaturstabilität. Ein Belastungstest bei 240°C für 1000 Stunden zeigt die Unterschiede hinsichtlich der Veränderung von Shore A, in der Praxis ein Maß für die Rissanfälligkeit bzw. Versprödung, und des Gewichtsverlustes bei gleichzeitigem Volumenschrumpf.

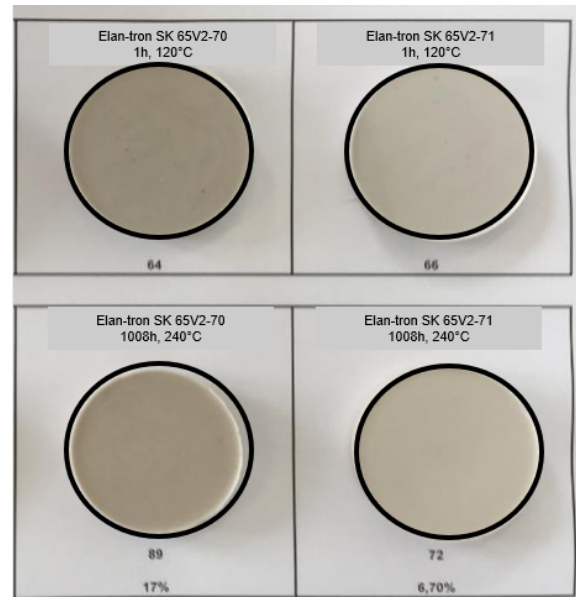


Abbildung 6: Dauertemperaturbelastungstest
Vergleich Elan-tron® SK 65V2-70 und
Elan-tron® SK 65V2-71

4.2. Siloxanharze

Bei dieser Produktklasse kommt das Konzept der Verringerung des organischen Polymeranteils zur Anwendung. Die Harze enthalten einen hohen Anteil Silizium und Sauerstoff. Der geringe organische Restanteil verbrennt bei der Aushärtung und hinterlässt ein Quarzgerüst als Beschichtung. Man kann die Temperaturstabilität noch weiter verbessern, wenn man hochtemperaturstabile Pigmente mit in die Beschichtung einbindet. Auf diese Weise sind Temperaturstabilitäten bis 600°C möglich, wie sie z.B. für Auspuffbeschichtungen notwendig sind. Auf Grund der geringen Flexibilität des ausgehärteten Produktes sind mit dieser Technologie nur Dünnschichtbeschichtungen realisierbar.

4.3. Silikongele für den Schutz elektronischer Bauteile

Empfindliche elektronische Bauteile müssen gegen den Einfluss von Feuchtigkeit, Chemikalien und Verschmutzung geschützt werden. Hierfür sind Silikongele geeignete Materialien. Sie haben zwar eine starke thermische Ausdehnung, sind aber weich und elastisch und üben daher keine starke mechanische Belastung auf die Bauteile aus. In der Vergangenheit reichte die inhärente Temperaturbeständigkeit der Silikonpolymere hierfür aus. Neuere Bauteile können jedoch Temperaturen oberhalb von 180°C ausgesetzt sein. In diesen Fällen wird ein

temperaturstabilisiertes Silikongel benötigt, das ebenso elastisch und weich ist wie ein Standardgel. Daher kann man hier nicht auf Füllstoffe oder Polymere mit geringerem organischen Anteil zurückgreifen, da beide Konzepte mit einer Verringerung der Elastizität einhergehen. Hier kommen Radikalfänger zum Einsatz.

Ein Beispiel für ein temperaturstabilisiertes Produkt ist Bectron® 75V2-74. Es hat bei Temperaturen bis zu 230°C einen signifikant geringeren Massenverlust sowie eine viel geringere Abnahme der Elastizität. In der Abbildung ist ein Vergleich des Produktes mit einem Standardsilikongel Bectron® 75V1-75 dargestellt.

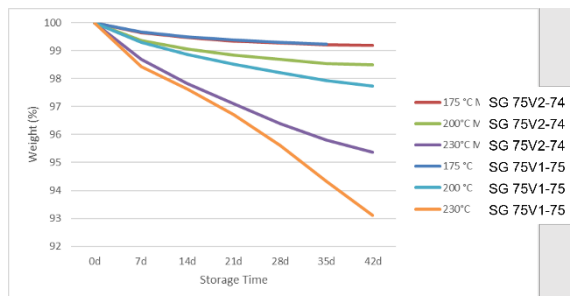


Abbildung 7: Dauertemperaturbelastungstest, Gewichtsverlust von Bectron® 75V2-74 im Vergleich mit Bectron® 75V1-75

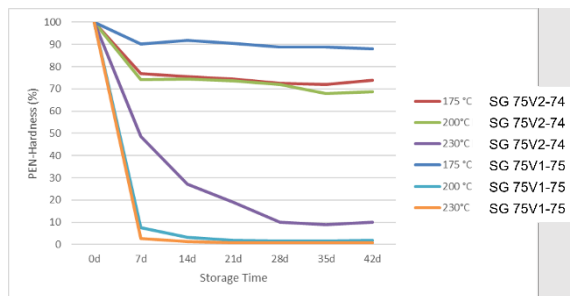


Abbildung 8: Dauertemperaturbelastungstest, PEN-Härteänderung von Bectron® 75V2-74 im Vergleich mit Bectron® 75V1-75

Literatur

- [1] Petar R. Dvornic et. al, Gelest Katalog, S. 441 ff.