

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.07.005

球形氮化硼填充聚酰胺12 T导热复合材料的制备、性能与应用

秦彤^{1,2}, 娄宏川^{3,4}, 张宇^{1,2}, 武庆林^{1,2}, 谭森龙^{1,2}, 朱珠^{1,2}, 张晓朦^{3,4}, 刘民英^{3,4}(1. 中国船舶集团有限公司第七一三研究所, 郑州 450015; 2. 河南省水下智能装备重点实验室, 郑州 450015;
3. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001; 4. 河南省先进尼龙材料及应用重点实验室, 郑州 450001)

摘要: 为改善聚酰胺12T (PA12T)的熔体流动性以及导热性,采用球形氮化硼(sBN)作为填料,与PA12T基体共混,制备了sBN/PA12T复合材料。采用有限元模拟探究了sBN粒径对复合材料导热性能的影响,证实粒径越小越有利于导热通路的构建。采用微观形貌表征、差示扫描量热分析、热失重分析、熔体流动速率(MFR)分析、导热性能测试以及力学性能测试对制备的复合材料进行系统评估。结果表明,sBN在基体中均匀分散,提高了PA12T的结晶性能和流动性,当sBN的质量分数为40%时,制备的复合材料sBN/PA12T在325℃时的MFR为4.92 g/10 min,比纯PA12T的0.68 g/10 min提高了6.2倍;其面内热导率和垂直热导率分别为3.39 W/(m·K)和1.08 W/(m·K),与纯PA12T相比分别提高了9.6倍与2.7倍;复合材料的拉伸强度和断裂伸长率随着sBN质量分数的增加而降低,sBN/PA12T的拉伸强度降低至57.61 MPa,断裂伸长率降低至11.40%。因此,制备的复合材料sBN/PA12T易于加工且具有较好的导热性能,可以满足船舶电子电气设备在有限空间内长期值班运行的散热需求。

关键词: 聚酰胺12T;球形氮化硼;熔体流动速率;导热性;流动性

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)07-0032-06

Preparation, properties and applications of spherical boron nitride filled polyamide 12T thermally conductive composites

QIN Tong^{1,2}, LOU Hongchuan^{3,4}, ZHANG Yu^{1,2}, WU Qinglin^{1,2}, TAN Miaolong^{1,2}, ZHU Zhu^{1,2},
ZHANG Xiaomeng^{3,4}, LIU Mingying^{3,4}

(1. The 713th Research Institute of China State Shipbuilding Corporation Limited, Zhengzhou 450015, China; 2. Henan Provincial Key Laboratory of Underwater Intelligent Equipment, Zhengzhou 450015, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 4. Henan Provincial Key Laboratory of Advanced Nylon Materials and Applications, Zhengzhou 450001, China)

Abstract : In order to improve the flow performance and thermal conductivity of polyamide 12T (PA12T), spherical boron nitride (sBN) was used as a filler and blended with the PA12T to prepare sBN/PA12T composites. The influence of sBN particle size on the thermal conductivity of the composites was investigated by finite element simulation, confirming that smaller particle sizes are more conducive to constructing thermal conductive pathways. The prepared composites were systematically evaluated using micromorphological characterization, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, melt flow rate (MFR) analysis, thermal conductivity testing, and mechanical property testing. The results indicate that sBN is uniformly dispersed in the matrix, enhancing the crystallization and fluidity of PA12T. When the mass fraction of sBN is 40%, the MFR of the prepared sBN/PA12T at 325 °C is 4.92 g/10 min, which is 6.2 times higher than the 0.68 g/10 min of pure PA12T. The in-plane thermal conductivity and vertical thermal conductivity of sBN/PA12T are 3.39 W/(m·K) and 1.08 W/(m·K), which are 9.6 times and 2.7 times higher than those of pure PA12T, respectively. The tensile strength and elongation at break of the composite material decreased with the increase of the mass fraction of sBN, which decreased to 57.61 MPa and 11.40% respectively. Therefore, the prepared composite sBN/

通信作者: 张晓朦, 副教授, 研究方向为导热高分子复合材料的成型加工

收稿日期: 2025-04-14

引用格式: 秦彤, 娄宏川, 张宇, 等. 球形氮化硼填充聚酰胺12 T导热复合材料的制备、性能与应用[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(7): 32-37.

QIN Tong, LOU Hongchuan, ZHANG Yu, et al. Preparation, properties and applications of spherical boron nitride filled polyamide 12T thermally conductive composites[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(7): 32-37.

PA12T is easy to process and exhibits good thermal conductivity, which can meet the heat dissipation requirements for ship electrical and electronic equipment working in limited spaces for a long-term.

Keywords : polyamide 12T ; spherical boron nitride ; melt flow rate ; thermal conductivity ; flow performance

随着我国海洋船舶工程技术水平的快速发展,各种舰载、潜载电子电气设备向微型化、多功能化、高性能化的方向发展,设备的集成度越来越高。为满足长时间值班运行需求,设备常需要在高负荷状态下持续运转,在舰艇舱室有限空间内不可避免地会导致热量的大量积累,从而直接影响设备的可靠性和使用寿命。聚合物基导热复合材料具有质量轻、易加工以及力学性能优异的特点,广泛应用于航空航天、海洋船舶、电子电气等领域。目前,95%以上的电子封装基板、散热片等都为聚合物基导热复合材料^[1-7]。

鉴于锡铅合金等传统材料可能引发环境污染等问题,全球各地区已相继颁布了限制将含铅焊料用于电子元器件封装的相关法律法规,然而无铅焊料的熔点比较高,传统的聚合物基导热复合材料的耐热性不能满足要求(较高温度下容易出现尺寸稳定性不佳,物化性能下降现象),因此,开发兼具耐高温和高导热特性的新型聚合物基复合材料是目前解决电子设备散热工程问题的重要途径。

聚对苯二甲酰十二碳二胺,即半芳香聚酰胺12T(PA12T),是我国具有自主知识产权的一种新型耐高温材料,大量应用于军工、船舶、航空航天等技术领域,具有尺寸稳定性好、力学性能优异、耐热性能和电绝缘性能良好等优点^[8],但是其本征导热系数比较低,再加上其分子链上含有较多的刚性苯环,造成熔体黏度比较大,流动性能较差,难以加工成型,不能满足海洋船舶工程设备应用需求。而球形氮化硼(sBN)是一种新型的导热填料,不仅具有氮化硼(BN)原有的热导率高、膨胀系数以及介电常数小等特点,还具有颗粒流动性能好、比表面积低、填充比例高等特点^[9-14]。

为同步提升PA12T的熔体流动性和导热性能,笔者将sBN和PA12T在双螺杆挤出机中进行共混,制备了PA12T基导热复合材料(sBN/PA12T),系统研究了复合材料的熔体流动性、热稳定性、导热性能以及力学性能。相比于纯PA12T,新型复合材料的导热系数大幅提高,加工性能也大大改善,后续可应用于多型舰载、潜载电子电气设备。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA12T:相对黏度为2.33,实验室自制;

sBN:中值粒径(D_{50})为120 μm ,上海朱梓工贸有限公司。

1.2 主要仪器及设备

混炼机:SHR 5A,张家港市志钱机械有限公司;

双螺杆挤出机:SHJ-36,南京杰恩特机电有限公司;

差示扫描量热(DSC)分析仪:DSC214,德国耐驰公司;

热重(TG)分析仪:Q50,美国TA仪器;

万能材料试验机:AWK1305-C,美斯特工业系统有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):SU3500,日本日立株式会社;

熔体流动速率(MFR)测试仪:ZRZ1452,美斯特工业系统有限公司;

真空压膜机:ZGK210308,郑州工匠机械设备有限公司;

激光导热仪:LFA467,德国耐驰公司;

微型注塑机:SZS-10B,武汉瑞鸣实验仪器有限公司;

激光粒度仪:Mastersizer 2000,英国马尔文仪器有限公司。

1.3 试样制备

先将sBN和PA12T在真空干燥箱中干燥6 h,使用混炼机混合均匀,然后在双螺杆挤出机中高温共混(双螺杆挤出机1~7区及机头的温度参数分别设置为290, 315, 325, 330, 330, 330, 330, 320 $^{\circ}\text{C}$)。最后,将制备得到的材料切粒、干燥后保存。将sBN质量分数为10%, 20%, 30%, 40%的sBN/PA12T复合材料样品,分别命名为10% sBN/PA12T, 20% sBN/PA12T, 30% sBN/PA12T, 40% sBN/PA12T。

1.4 测试与表征

(1)SEM分析:将样品打缺口,然后使用液氮冷冻6h,脆断后喷金,在SEM下观察试样断面形貌。

(2)DSC分析:在氮气保护条件下,先将样品以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至330 $^{\circ}\text{C}$,然后以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

的速率降温至 25 °C,再次以 10 °C/min 的速率进行二次升温至 330 °C,记录过程中的实验数据。

(3)TG 分析:在氮气保护条件下,将样品从 30 °C 以 10 °C/min 的升温速率升温至 600 °C,记录过程中的实验数据。

(4)MFR 测试:使用 MFR 测试仪测定样品的 MFR,温度达到测试要求之后,将样品加入料筒内,加入活塞杆之后,恒温 10 min,最后施加 2.16 kg 的砝码,当料筒顶部与活塞杆刻度线对齐后开始本测试,记录样品切段的时间间隔并记录重量。MFR 用式(1)计算。

$$M = (m \times 600) / t \quad (1)$$

式中: M 为 MFR,单位 g/10 min; m 为样品的质量(均值),单位 g; t 为样品切段的时间间隔,单位 s。

(5)导热性能测试:使用压膜机制备圆片形状试样(直径 25.2 mm,厚度 0.8 mm),使用激光导热仪测定样品的热扩散系数以及比热容,测试条件温度为 25 °C。热导率用式(2)计算。

$$k = \alpha \times C_p \times \rho \quad (2)$$

式中: k 为热导率,单位 W/(m·K); α 为热扩散系数,单位 m²/s; C_p 为比热容,单位 J/(kg·K); ρ 为密度,单位 kg/m³。

(6)力学性能测试:将样条使用万能材料试验机按照 GB/T 1040.2-2022 测试其拉伸性能,拉伸速率 200 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 有限元模拟分析

图 1 为不同粒径 sBN 填充复合材料的有限元模拟。建模方法如下:先建立 500 μm×500 μm×500 μm 的立方体,生成质量分数为 20% 的 sBN 颗粒,互不重叠地随机分布在立方体中,3 种模型的粒径分别为 25,60,120 μm。同时,为了简化计算做出如下假设:(1)材料内部无间隙、气泡等缺陷;(2)sBN 填料与 PA12T 基体之间结合紧密;(3)不考虑界面热阻。

在立方体的下表面设定恒定热源,温度设置为 353.15 K,设定立方体模型的前、后、左、右四个面为绝热条件,在此条件下计算立方体上表面的平均温度。从模拟的结果图中可以看出,sBN 粒径越小,其复合材料的表面升温越快。表明在此模拟条件下,粒径越小,粒子数量越多,越有利于构建导热通路。然而,受生产工艺限制,小粒径 sBN 易发生破碎,因此,实际选用了能稳定供应的最小粒径(120 μm)

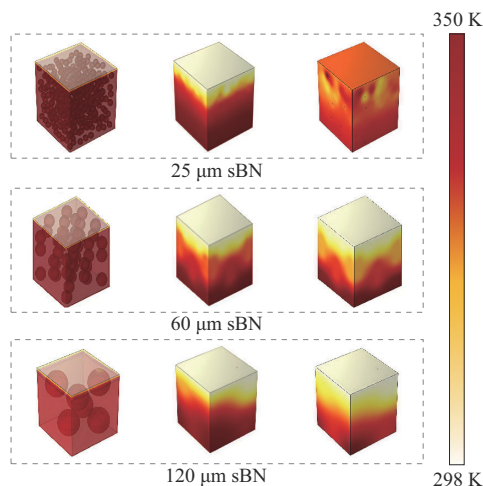


图 1 不同粒径 sBN 填充复合材料的有限元模拟

Fig. 1 Finite element simulation of composites with various particle size of sBN

的 sBN 制备复合材料样品并开展相关表征与分析。

2.2 SEM 分析

使用 SEM 表征了不同 sBN 含量的 sBN/PA12T 复合材料样品的微观形貌,如图 2 所示。在复合材料的截面位置基本无法观察到外形完整的 BN 球体,但在复合材料的界面位置观察到了薄片状的 BN,分析其原因为:该型号 sBN 的制备工艺为预先黏结片层状 BN,然后再通过喷雾造粒法进行制备,片状 BN 之间的结合力较弱,在外力作用下容易发生脱离、破坏。

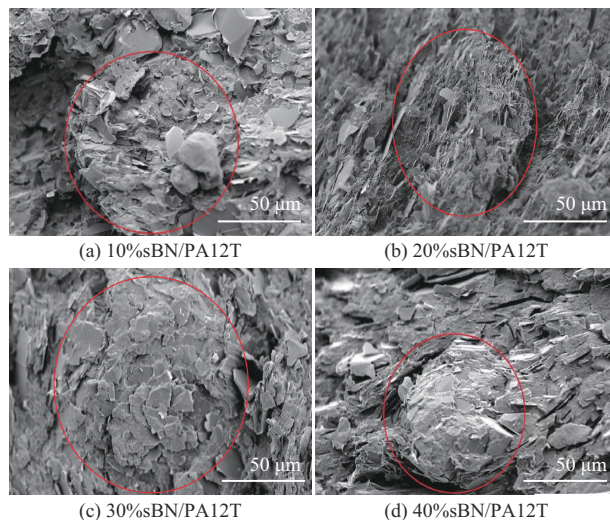


图 2 sBN/PA12T 复合材料截面的显微形貌

Fig. 2 Cross-sectional micrographs of sBN/PA12T composites

2.3 DSC 分析

图 3 为纯 PA12T 和 sBN/PA12T 复合材料样品的二次升温曲线和降温曲线,根据测试结果对纯 PA12T 和 sBN/PA12T 复合材料样品的熔融结晶行

为进行对比分析。纯 PA12T 的熔融温度在 294.2 °C,当共混 sBN 质量分数为 10%,20%,30%,40% 时,复合材料样品的熔融温度依次为 293.0,292.4,292.3,292.8 °C。测试结果表明,加入 sBN 后,复合材料的熔融温度有一定下降,原因是加入 sBN 会导致 PA12T 的晶体变得不完善。与熔融温度的变化规律相反的是,sBN 的加入使得复合材料的结晶温度有一定上升,从测试结果上看,复合材料的结晶温度有一定程度提高,最高达到了 275 °C 以上,与纯 PA12T 相比提高约 1.3 °C,这是因为 sBN 在 PA12T 的结晶过程中起“异相成核”作用,会提升材料的结晶性能^[15-16]。

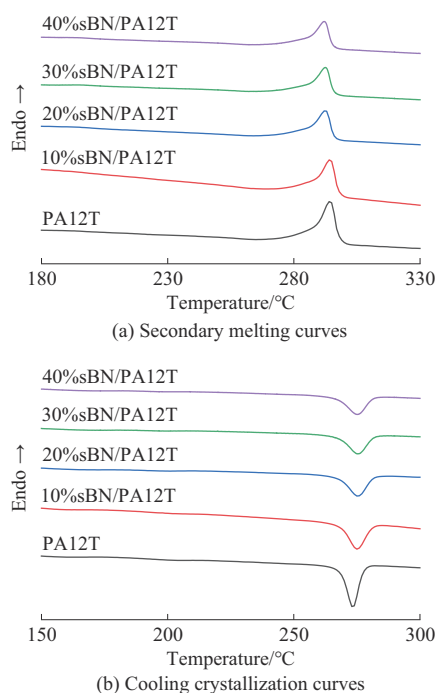


图3 PA12T及其复合材料的DSC曲线

Fig. 3 DSC curves of PA12T and its composites

2.4 TG 分析

图4为纯 PA12T 和 sBN/PA12T 复合材料样品的 TGA 和 DTG 曲线。测试结果表明,不同 sBN 质量分数的复合材料 TGA 曲线都呈现完全一致的变化走势,这说明 sBN 的加入基本没有影响 PA12T 基体的热分解过程,在 400~500 °C,PA12T 分子链发生分解、碳化导致出现了明显失重。

从测试结果上看,纯 PA12T 的初始分解温度 ($T_{5\%}$) 为 440 °C,共混质量分数 40% 的 sBN 后, $T_{5\%}$ 提高了 3.02 °C,上升为 443.02 °C,原因可能是 sBN 起到了一定的阻隔作用,从而可以减慢热失重过程。然而,与 $T_{5\%}$ 变化规律相反的是,与纯 PA12T 最大降

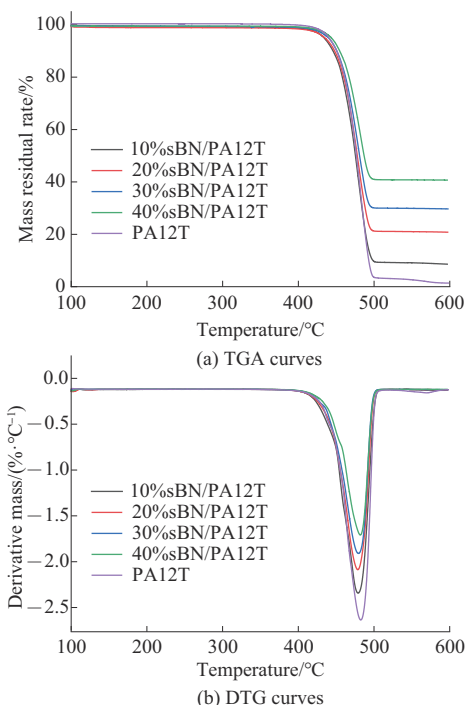


图4 PA12T及其复合材料的热重分析曲线

Fig. 4 Thermogravimetric analysis curves of PA12T and its composites

解速率所对应的温度为 482.1 °C 相比,40% sBN/PA12T 复合材料最大降解速率所对应的温度下降为 480.52 °C。这可能是由于 sBN 具有较高的导热性,共混后导致材料内部的温度上升加快,导致最大降解速率所对应的温度有所降低。此外,样品在 600 °C 条件下的质量残余量均在理论值附近,表明 sBN 在 PA12T 基体中可以比较均匀地分散。

2.5 MFR 分析

如图5所示,纯 PA12T 样品在 325 °C 条件下的 MFR 为 0.68 g/10 min,当 sBN 质量分数为 10%,20%,30%,40% 时,复合材料的 MFR 依次为 2.08,2.56,4.02,4.92 g/10 min。上述结果说明,材料整体的熔体流动性能会随着 sBN 含量的增加而提高。这是由于影响复合材料熔体流动性能的主要因素

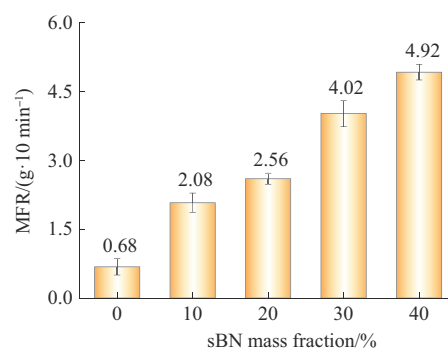


图5 sBN/PA12T 复合材料的MFR

Fig. 5 MFR of sBN/PA12T composites

是内部填料与填料间以及填料与基体分子链段之间的摩擦阻力大小,而在此体系中,sBN在复合材料熔体内部起到了与“滚珠”类似效应,从而提升了材料的流动性能。

2.6 导热性能分析

图6为纯PA12T和sBN/PA12T复合材料样品的热导率测试结果对比。纯PA12T的面内方向(in-plane)和垂直方向(through-plane)热导率分别为0.32,0.29 W/(m·K),当sBN质量分数分别为10%,20%,30%,40%时,复合材料的面内热导率依次为1.67,2.28,2.86,3.39 W/(m·K),垂直热导率依次为0.46,0.53,0.81,1.08 W/(m·K),这说明随着复合材料中sBN含量的上升,材料导热性能逐渐提高。虽然sBN本身热导率较高,但当sBN含量很少时,材料的热导率随着sBN含量的增加上升并不显著,这是由于少量的填料随机分散在基体中并被基体所包覆,填料间难以接触,导热通路的形成、贯通比较困难;而当填料含量提高到一定程度时,填料在材料内占据的体积比例更大,填料之间发生接触的可能性更高,更容易形成连续、大面积的空间网状导热通路,从而大幅提高复合材料的导热性能^[17-19]。

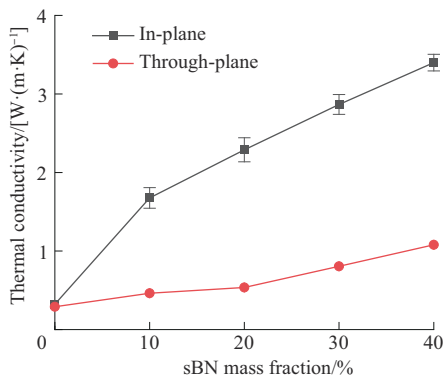


图6 sBN/PA12T复合材料的平面和垂直热导率
Fig. 6 Planar and vertical thermal conductivity of sBN/PA12T composites

2.7 拉伸性能分析

图7和表1为纯PA12T和sBN/PA12T复合材料样品的拉伸性能测试结果对比。纯PA12T材料的拉伸强度和断裂伸长率分别为73.35 MPa和55.12%;随着复合材料中sBN含量的上升,材料整体的拉伸强度、断裂伸长率均降低,原因是sBN的共混可能导致复合材料内部的局部缺陷增多,应力集中点增多,最终导致材料的韧性降低^[20]。

3 结论

(1)有限元分析的模拟结果表明,sBN粒径越小

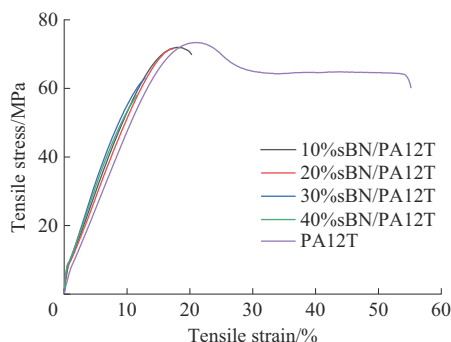


图7 PA12T及其复合材料的拉伸性能

Fig. 7 Tensile properties of PA12T and its composites

表1 sBN/PA12T复合材料的拉伸强度和断裂伸长率

Tab. 1 The tensile strength and elongation at break of sBN/PA12T composites

Mass fraction of sBN/%	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
0	73.35	55.12
10	71.96	20.24
20	71.52	17.17
30	63.34	12.85
40	57.61	11.40

越有利于导热通路的构建,可使复合材料具有更好的导热性能。

(2)导热测试结果表明,sBN质量分数为40%的sBN/PA12T复合材料的平面内热导率和垂直热导率分别达到了3.39 W/(m·K)和1.08 W/(m·K),与纯PA12T相比分别提高了9.6倍与2.7倍。

(3) MFR测试结果表明,sBN的加入有助于提高材料的流动性能,sBN质量分数为40%的sBN/PA12T复合材料的MFR为4.92 g/10 min,与纯PA12T相比提高了6.2倍。

(4)力学测试结果表明,复合材料的韧性随着sBN含量的增大而有所下降,与纯PA12T相比,sBN质量分数为40%的sBN/PA12T复合材料的拉伸强度从73.35 MPa降低至57.61 MPa,而断裂伸长率则从55.12%降低至11.40%。

(5)相比于纯PA12T,sBN/PA12T复合材料的导热性能、加工性能均显著提升,可广泛应用于多种工作场合下的船舶电子电气设备等。

参考文献

- [1] HU J J, GUO Z L. A numerical study on the migration of a neutrally buoyant particle in a Poiseuille flow with thermal convection[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2017, 108: 2 158-2 168.
- [2] HU J J, WANG L. Migration of a neutrally buoyant particle in a shear flow with thermal convection: A numerical study[J]. Interna-

- tional Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 140:21–24.
- [3] ZHENG L, XIE Y H, ZHANG D. Numerical investigation on heat transfer performance and flow characteristics in circular tubes with dimpled twisted tapes using Al_2O_3 -water nanofluid[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2017, 111:962–981.
- [4] GARRIDO P L, HURTADO P I, NADROWSKI B. Simple one-dimensional model of heat conduction which obeys Fourier's law[J]. Physical Review Letters, 2001, 86(24):5 486–5 489.
- [5] GUO Y Q, RUAN K P, SHI X T, et al. Factors affecting thermal conductivities of the polymers and polymer composites: A review[J]. Composites Science and Technology, 2020, 193. DOI:10.1016/j.compscitech.2020.108134.
- [6] WANG X Q, MUJUMDAR A S. Heat transfer characteristics of nanofluids: A review[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2007, 46(1):1–19.
- [7] BURGER N, LAACHACHI A, FERRIOL M, et al. Review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory[J]. Progress in Polymer Science, 2016, 61:1–28.
- [8] 朱存彬, 张叶, 王倩, 等. 芳香族聚酰胺合成及改性研究进展[J]. 塑料科技, 2022, 50(6):124–128.
- ZHU Cunbin, ZHANG Ye, WANG Qian, et al. Research progress of synthesis and modification of aromatic polyamides[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50(6):124–128.
- [9] GASPARD P, GILBERT T. Heat conduction and Fourier's law by consecutive local mixing and thermalization[J]. Physical Review Letters, 2008, 101(2). DOI:10.1103/PhysRevLett.101.020601.
- [10] 陈晓杰, 马舸, 孟慧迪, 等. 混合溶剂分散法制备耐高温、高导热六方氮化硼/半芳香聚酰胺 12T 复合材料及其性能[J]. 复合材料学报, 2023, 40(2):825–835.
- CHEN Xiaojie, MA Ge, MENG Huidi, et al. Preparation and properties of hexagonal boron nitride/semi-aromatic polyamide 12T composites with high-temperature resistance and high thermal conductivity prepared by mixed solvent dispersion method[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(2):825–835.
- [11] HUANG C L, QIAN X, YANG R G. Thermal conductivity of polymers and polymer nanocomposites[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2018, 132:1–22.
- [12] HUANG T Q, LI Y W, CHEN M, et al. Bi-directional high thermal conductive epoxy composites with radially aligned boron nitride nanosheets lamellae[J]. Composites Science and Technology, 2020, 198. DOI:10.1016/j.compscitech.2020.108322.
- [13] ZHANG Y H, HEO Y J, SON Y R, et al. Recent advanced thermal interfacial materials: A review of conducting mechanisms and parameters of carbon materials[J]. Carbon, 2019, 142:445–460.
- [14] LI A, ZHANG C, ZHANG Y F. Thermal conductivity of graphene-polymer composites: Mechanisms, properties, and applications[J]. Polymers, 2017, 9(9). DOI:10.3390/polym9090437.
- [15] BAI L, ZHAO X, BAO R Y, et al. Effect of temperature, crystallinity and molecular chain orientation on the thermal conductivity of polymers: A case study of PLLA[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(14):10 543–10 553.
- [16] LU C H, CHIANG S W, DU H D, et al. Thermal conductivity of electrospinning chain-aligned polyethylene oxide (PEO) [J]. Polymer, 2017, 115:52–59.
- [17] 江玲, 冯昌平, 邵艳, 等. 具有高各向同性导热性能的 PA6/ Al_2O_3 /BN 复合材料[J]. 塑料工业, 2019, 47(12):70–74, 4.
- JIANG Ling, FENG Changping, SHAO Yan, et al. PA6/ Al_2O_3 /BN composites with high isotropic thermal conductivity[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(12):70–74, 4.
- [18] ZHANG F, FENG Y Y, FENG W. Three-dimensional interconnected networks for thermally conductive polymer composites: Design, preparation, properties, and mechanisms[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2020, 142. DOI:10.1016/j.mser.2020.100580.
- [19] MEHRA N, MU L W, ZHU J H. Developing heat conduction pathways through short polymer chains in a hydrogen bonded polymer system[J]. Composites Science and Technology, 2017, 148:97–105.
- [20] 谢兆元, 黄靖雅, 蒲华秀. BN 填充 PA6 高导热复合材料的性能研究[J]. 塑料科技, 2021, 49(3):21–25.
- XIE Zhaoyuan, HUANG Jingya, PU Huaxiu. Research on properties of BN filled PA6 high thermal conductivity composites[J]. Plastics Science and Technology, 2021, 49(3):21–25.