

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.05.004

超细 AlN 填充聚烯烃树脂基复合材料性能研究^{*}

章家立,陈波,何剑峰,王祥吉

(华东交通大学化学化工系,南昌 330013)

摘要:采用密炼的加工方式将高导热性超细氮化铝 (AlN) 粉末与聚乙烯 (PE) 和聚丙烯 (PP) 树脂混合形成复合材料,研究了复合材料的导热性能和力学性能与超细 AlN 粉末的填充量、偶联剂含量的关系。结果表明,AlN 表面修饰后更能提高聚烯烃树脂基复合材料的导热性能,其中 PP 体系性能变化更显著;偶联剂含量也是影响复合材料的一个重要因素,当含量为 5% 时,两种复合材料的导热系数最大;复合材料的力学性能随 AlN 含量的增加先下降后上升,随偶联剂含量的增加先提高后降低。

关键词:超细氮化铝;聚乙烯;聚丙烯;导热性

中图分类号:TQ32 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2014)05-0015-05

Research on Property of Polyolefin Composites Filled with Superfine Aluminium Nitride

Zhang Jiali, Chen Bo, He Jianfeng, Wang Xiangji

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract : The polyethylene and polypropylene composites filled with superfine aluminium nitride (AlN) were prepared by banburying machine shaping. The effects of superfine AlN powder content and coupling agent content on the thermal conductivities and mechanical properties of composites were studied. The results show that the thermal conductivity of composite filled with surface modified AlN is higher than that of the unmodified AlN, and polypropylene system exhibits excellent thermal conductivity. The thermal conductivity appeared a maximum at 5% content of coupling agent. The mechanical properties of composites decrease at first and then increase with AlN content increasing, while they show opposite trend with coupling agent content increasing.

Keywords : superfine aluminum nitride ; polyethylene ; polypropylene ; thermal conductivity

金属材料具有很好的导热性,经常被用于散热器、热交换材料、余热回收、刹车片及印刷电路板等方面。近年来,随着工业生产的需要,人们对导热材料的要求,除导热外,还需具备质轻、力学性能好、耐化学药品腐蚀、易成型加工等良好的综合性能^[1]。虽然金属材料通过增加防腐涂层可在一定程度上改善耐腐蚀性,但导热性又大大降低。与金属材料相比,高分子材料具有绝缘、耐腐蚀、质轻、价廉、易加工、成型能耗低等特点,已经在电子电气等领域得到广泛的应用^[2-3]。然而应用于工作中需要散发热量的电子封装元件中却又受到限制,因为高分子材料自身的结构特点决定了绝大多数高分子材料是热绝缘体,导热率极低,即使导热性最好的高密度聚乙烯 (PE-HD) 其导热系数也仅为 $0.44 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,因此研究开发具有高导热性能的绝缘树脂基复合材料具有迫切的实际意义。目前,有两种方法可以实现聚合物的高导热性,第一,通过合成具有特定结构的聚合物来实现高导热性,如合成具有共轭体系的聚苯

胺、聚乙炔、聚吡咯等;第二,通过在聚合物中填充具有高导热系数的无机材料实现高导热性,常见的高导热系数的无机物材料有石墨、氮化铝 (AlN)、碳化硅、氮化硅等。其中第二种方法得到了广泛的采用,如王琪等^[4]采用石墨填充 PE-HD 合成了导热复合材料。在分子导热复合材料的研究过程中,导热复合材料工业化难易程度由小到大顺序是:油墨、粘合剂、橡胶、热固性树脂、热塑性树脂^[5]。由此可见聚烯烃树脂基导热复合材料难度最大,其工业化的品种也相对很少。然而,聚烯烃树脂又具有加工方便、制品可循环利用的特点,因此研究开发聚烯烃树脂基复合导热材料具有重要的现实价值。这类材料已成为当今国内外研究的热点^[6-9]。根据现代

^{*} 国家自然科学基金项目 (21164001),江西省教育厅科技基金项目 (GJJ13359)

联系人:章家立,博士,教授,主要研究方向为高分子材料成型与加工

收稿日期:2014-02-25

工业技术要求,特别是对高热导、低 CTE、可进行外形自由设计的聚烯烃树脂基复合材料研究更是今后发展的一个趋势。因此,笔者采用聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)两种热塑性树脂,通过填充具有优良导热性能、较小热膨胀系数及优良绝缘性的 AlN 超细粉末制备复合材料,研究了复合材料导热性与 AlN 含量以及偶联剂用量之间的关系,并研究了不同组分复合材料的力学性能。

1 实验部分

1.1 原材料

PE: DFDA7042, 伊朗国家石化公司;

PP: 中国石油化工有限公司;

钛酸四正丁酯: 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司;

AlN: 纯度 99%, 平均粒径 50 nm, 安徽万峰化工有限公司;

丙酮: 分析纯, 西陇化工有限公司。

1.2 仪器及设备

导热系数测试仪: DRH-3 型, 湖南湘仪仪器有限公司;

微机控制电子万能试验机: CMT4104 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

摆锤冲击试验机: ZBC-1151-1 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

电热干燥箱: NC-202-2A 型, 南京市长江电器仪器厂;

超声仪: SK1200H 型, 上海科导超声仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1) AlN 颗粒表面改性。

将超细 AlN 放入真空干燥箱中干燥 30 min 后取出, 然后按照一定比例称取 AlN 与钛酸四正丁酯偶联剂。用丙酮对钛酸四正丁酯偶联剂进行稀释, 再将 AlN 加入其中。用超声波分散和机械搅拌, 使 AlN 分散均匀后, 加热蒸去大部分溶剂, 最后将改性好的 AlN 粉末放入真空干燥箱中烘干、研磨、待用。

(2) 复合材料制备。

按比例分别称取热塑性树脂和改性 AlN 粉末, 针对不同的树脂设置不同开炼机温度, PE 在 120℃ 下开炼混料, 而 PP 在 180℃ 下开炼混料, 混料时间均保持 30 min。在加料过程中, 先将基体全部加完, 然后将改性 AlN 粉末分步加入, 使 AlN 粉末在树脂基体中分散均匀, 再将混合料趁热加到事先预热好

的模具中, 尽量使混合料填充均匀。最后将模具放入平板硫化机中, PE 体系设定温度为 140℃, PP 体系设定温度为 180℃, 在低压下保持树脂熔融流平时间为 20 min, 最后加压到 5 MPa 成型, 时间保持 30 min, 自然冷却至室温开模, 取出待用。

1.4 性能测试

导热系数: 采用稳态法使用导热系数测试仪测试, 参照 GB/T 3399-1982 标准, 设定测试温度 40℃, 加载压力 300 N, 试样尺寸 100 mm × 100 mm。导热系数按式 (1) 计算:

$$\lambda = \frac{Wd}{S(T_1 - T_2)} \quad (1)$$

式中: λ ——导热系数, W/(m·K);

W ——量热板功率, W;

d ——试样厚度, m;

S ——量热板面积, m²;

T_1 ——量热板温度, °C;

T_2 ——冷板温度, °C。

力学性能: 在常温常压下, 拉伸性能采用微机控制电子万能试验机按 GB/T 1040.1-2006 测试, 选用 I 型哑铃状试样, 拉伸速率为 10 mm/min; 弯曲性能采用微机控制电子万能试验机按 GB/T 9341-2008 测试; 冲击性能采用摆锤冲击试验机按 GB/T 1043-2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 AlN 填充量对复合材料导热性能的影响

AlN 具有较好的导热性和电绝缘性, 通常被用作导热填充材料。在这类研究中, AlN 作为一种粉体粒子填料, 用量比较少, 可以视其为无相互作用的均一球体, 粉体近似以孤岛的形式分布在基体中, 并为聚合物基体所包覆^[10], 该填料适合 Maxwell-Eucken 模型。该模型的数学表达式为:

$$\lambda = \frac{\lambda_p [2\lambda_p + \lambda_f + 2V_f(\lambda_f - \lambda_p)]}{2\lambda_p + \lambda_f - V_f(\lambda_f - \lambda_p)} \quad (2)$$

式中: λ_p ——基体的导热系数, W/(m·K);

λ_f ——填料的导热系数, W/(m·K);

V_f ——填料的体积分数, %。

根据上式, 增加填料比例, 复合材料的理论导热系数增大, 笔者拟通过实验进行验证。图 1 是超细 AlN 填充量对 PE 和 PP 导热性能的影响。从图 1 可以看出, 在加入 AlN 填料之前, PE 的导热系数要比 PP 大, 但随着 AlN 的加入, PP 的导热系数变化非常明显, 而 PE 的变化不是很明显, 不过整体的

导热系数还是有所升高。这两种聚合物在加入 AIN 时导热系数的变化主要是通过聚合物基体的分子链振动、晶格声子以及填料晶格声子共同作用来实现。

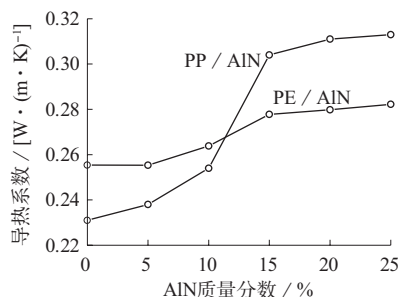


图 1 AIN 填充量对复合材料导热系数的影响

按照高分子材料自身的导热机理^[11],在没有填充 AIN 之前,PE 和 PP 的导热是通过排列规整的晶体热运动所引起的,结晶度越大导热系数也越大。随着 AIN 的加入,填充量在 5% 之前,AIN 对 PE 和 PP 的导热系数几乎没有影响,这可能是因为第二种物质的加入引起了界面微结构问题,对热传导造成了一定的阻碍作用。之后,随着 AIN 填充量的增加,导热系数也增加,表明整个体系的导热机理发生了变化,可能与复合材料形成网络状的结构有较大关系。这是因为 AIN 的填充量达到临界值时,AIN 在复合材料中容易形成类似链状和网状的分布形态,即导热网链^[12]。而且当形成的导热网链其取向与热流方向一致时,材料导热性能就会得到明显改善。在 PE 和 PP 两种基体的复合材料中,AIN 对 PE 所产生的影响没有 PP 大,可能与 AIN 对结晶聚合物规整性破坏程度有关,主要以晶体热运动引起热传导的 PE 受到的影响更小,所以,当 AIN 的填充量达到 15% 时,其导热系数也只提高了 8.8%,而 PP 却提高了 35.5%。从这一数据可以得出:制备高导热性复合材料采用 PP 更具有优势,但不论何种高分子材料在添加 AIN 后所制得的复合材料的导热系数都比较低,这可能是由于复合材料的导热系数受到 AIN 的添加量、AIN 与基体的相容性两个因素影响,在添加量较低时,添加量对导热系数的影响不明显。

2.2 表面修饰的 AIN 填充量对复合材料导热性能的影响

在偶联剂钛酸四正丁酯与 AIN 比例为 5 / 100 的条件下,即把表面修饰的 AIN 粉末填充到聚烯烃树脂中制备复合材料,通过改变表面修饰的 AIN 填充量来研究复合材料的导热性能,结果见图 2。从

图 2 可以看出,PE 和 PP 两种树脂在添加表面修饰的 AIN 后,导热系数都是随着 AIN 填充量的增加而增大。而且 AIN 表面修饰后填充到两种树脂基中形成的复合材料的导热系数均要比相同含量未修饰时要高。

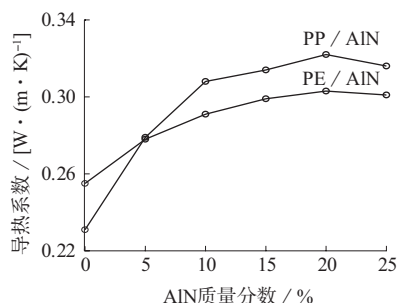


图 2 表面修饰 AIN 填充量对复合材料导热系数的影响

从图 2 还可以看出,在 AIN 填充量低于 10% 时,导热系数随 AIN 含量增加而急剧增加,出现这一现象可能与复合材料中两组分间所形成的界面结构有关,因为经过表面修饰后,在 AIN 颗粒表面形成了一层疏水层,使得 AIN 颗粒容易分散在聚烯烃树脂中,并且增强了两者的界面结合,减小了因界面缺陷而产生的导热性减弱;同时从图 2 发现,当 AIN 含量在 10% 以下时,导热系数变化比较明显,而超过 20% 时,导热系数的变化就不是很明显。表明少量的 AIN 经钛酸四正丁酯改性后,由于减少了界面的缺陷,而使得 AIN 更易形成导热“网络”通道。但超过 20% 时,因超细 AIN 出现团聚现象,导热网络不会因 AIN 含量的增加而增加,因此,导热系数的变化就不是很明显。

2.3 偶联剂含量对复合材料导热性能的影响

偶联剂的使用是为了增强无机填料在树脂基体中的结合能力,它是利用其分子中的无机功能区与填料表面的自由质子反应,然后以单分子形式缚于填料表面,同时偶联剂的长链部分可以与聚合物之间以范德华力结合,从而构成填料与有机体的“桥连”结合,使得复合材料界面结合得更紧密,导热性更高。在固定填料含量为 20% 的情况下,通过改变偶联剂的含量(占 AIN 质量的百分比,下同)来研究其对导热性能的影响,结果见图 3。

从图 3 可以看出,导热系数随偶联剂含量的增加而增加,在 5% 时达到最高,之后,再增加偶联剂的含量,复合材料的导热系数反而下降,说明偶联剂对超细 AIN 的包覆有一个最大极限,更多的偶联剂反而会会影响超细 AIN 填料在聚烯烃树脂中的分散。

究其原因,偶联剂含量太少时不能将填料完全包覆,使 AIN 改性不完全,最后影响 AIN 与基体树脂的界面结合,故随着偶联剂含量的增加,AIN 的改性效果增强,材料导热性能增加;但偶联剂含量也不能太多,当偶联剂含量太多时(超过平衡值),偶联剂在 AIN 表面形成了饱和吸附,随着偶联剂含量的增多,表面张力不再下降,只能增多胶束数,甚至会争夺表面层的活性剂分子使 AIN 稳定性下降而重新团聚,使得 AIN 在树脂基体中的分散反而被削弱,最后导热性能下降。

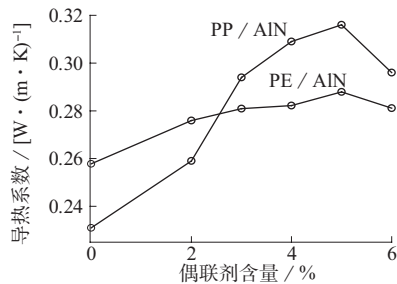


图3 偶联剂含量对复合材料导热系数的影响

2.4 AIN 填充量对复合材料力学性能的影响

表1、表2示出 AIN 填充量对 PE 和 PP 复合材料力学性能的影响。从表1可以看出,复合材料的拉伸强度、弯曲强度随着 AIN 填充量的增加先下降后上升,这是因为 AIN 表面能很高,且表面呈极性,在填充量较低时,与非极性的 PP 或 PE 复合的界面粘合力小,当受到外力作用时,它们之间的界面容易出现应力集中,产生微裂纹,从而对复合材料进行破坏;同时由于 AIN 是无机刚性分子,当加入到树脂基体中时,PP 或 PE 分子链的运动受到限制,使其形变的能力减弱,导致复合材料的脆性增加^[13-14]。但当 AIN 填充量达到 20% 时,复合材料的力学性能开始优于未填充的聚烯烃的力学性能,这表明 AIN 在聚烯烃中形成新的网状结构,因为 AIN 的填充量达到临界值时,填料在体系中容易形成类似链状和网状的分布形态。从表中还可发现,AIN 对聚烯烃冲击强度的影响出现了一个极值,这表明网状结构的形成有利于分散基体的力学载荷,从而达到承载外力消耗断裂能量,阻止基体裂纹扩展的作用。从表2可以看出,加入修饰后的 AIN 后,复合材料的力学性能变化规律与加入未修饰的 AIN 时相似,但表面修饰后力学性能都有所增加,这表明修饰改性过程改变了 AIN 粒子表面的极性,使其与 PE 或 PP 基体的相容性得到提高,同时也使得 AIN 粒子分布更加均匀,减小了团聚现象的产生。

表1 AIN 填充量对复合材料力学性能的影响

AIN 质量 分数 / %	拉伸强度 / MPa		弯曲强度 / MPa		冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	
	PE	PP	PE	PP	PE	PP
0	13.54	20.26	20.68	30.93	17.01	25.43
5	10.45	18.78	17.68	27.87	17.14	28.69
10	11.05	18.57	19.15	29.74	18.09	30.55
15	12.81	19.43	19.85	31.51	18.96	32.84
20	13.66	20.47	20.13	33.04	17.72	29.31
25	13.78	20.75	21.76	34.43	15.11	23.94

表2 表面处理 AIN 填充量对复合材料力学性能的影响¹⁾

AIN 质量 分数 / %	拉伸强度 / MPa		弯曲强度 / MPa		冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	
	PE	PP	PE	PP	PE	PP
0	13.54	20.26	20.68	30.93	17.01	25.43
5	11.87	19.15	19.59	28.67	18.61	29.164
10	13.05	20.61	20.37	30.23	21.05	31.87
15	14.97	22.03	23.14	33.75	20.96	34.67
20	15.12	23.28	22.04	34.59	18.75	30.61
25	15.87	23.79	23.84	35.10	17.61	24.34

注: 1) 钛酸四正丁酯含量为 5%。

2.5 偶联剂含量对复合材料力学性能的影响

无机 AIN 表面是具亲水性的,与疏水性的聚烯烃相容性较差,容易形成两组分间的界面缺陷。为了减小界面缺陷的形成,通常采用偶联剂进行改善,但偶联剂的含量对复合材料的力学性能会产生较大的影响。表3示出偶联剂含量对复合材料力学性能的影响,其中 AIN 的填充量选定为 15%。由表3可以看出,随着偶联剂含量的增加,复合材料的力学性能先提高后降低。除了前述原因以外,可能还因为偶联剂改性 AIN 颗粒起到了增塑剂的作用,从而实现对复合材料增韧、增强的作用。当复合材料受到拉伸或冲击外力时,在复合材料的界面区域会产生微细裂纹,而这种强的界面结合力将会对微细裂纹的进一步扩张起到有效的阻抗作用^[15-16]。钛酸四正丁酯能够在 AIN 颗粒和聚烯烃界面之间起着偶联作用,这可能是钛酸四正丁酯偶联剂自身的烷氧基团与 AIN 粒子通过表面化学吸附和化学反应,使得偶联剂在 AIN 粒子表面形成单分子层,而偶联剂的疏水基团则借分子间的范德华力与聚合物基体发生缠绕,结合。但当偶联剂过量时,过剩的偶联剂分子将会以物理吸附方式包覆于 AIN 粒子表面,而以

表3 偶联剂含量对复合材料力学性能的影响

偶联剂含 量 / %	拉伸强度 / MPa		弯曲强度 / MPa		冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	
	PE	PP	PE	PP	PE	PP
0	12.81	19.43	19.85	31.51	18.96	32.84
2	13.16	20.13	20.17	32.86	18.23	32.93
3	13.42	21.25	20.72	33.23	19.26	34.06
4	13.98	21.96	20.83	34.89	19.78	34.14
5	14.97	22.03	23.14	33.75	20.96	34.67
6	14.56	22.12	22.87	32.63	19.24	33.96

这种形式包覆的偶联剂会对复合材料的力学性能产生不利的影响,因此,复合材料的力学性能在偶联剂含量达到临界值 5% 时表现为最高,之后,继续加入偶联剂,力学性能又开始下降。

3 结论

通过填充具有超高导热性的 AIN 超细粉末到热塑性聚烯烃树脂中制备了导热复合材料,先采用密炼的方式借助偶联剂的作用将 AIN 粒子与聚烯烃混合,然后再利用熔融成型加工研究复合材料导热性和力学性能与 AIN 含量以及偶联剂含量之间的关系。结果表明,对于 AIN 超细粉末填充到 PE 和 PP 中,其导热机理符合 Maxwell-Eucken 模型,复合材料的导热性随着 AIN 含量的增加而增加,但达到 20% 时为最大,之后略有下降;而对于复合材料的力学强度却是先下降后上升,被偶联剂修饰的 AIN 粒子增强复合材料,均要比未被修饰 AIN 增强的复合材料力学性能高;与此同时,偶联剂的含量也会给材料的导热性和力学性能带来影响。随着偶联剂含量的增加,材料的导热性和力学性能均是先提高后下降,偶联剂的用量为 5% 时达到最大值。

参考文献

- [1] 左建,刘运春,叶华,等. 导热绝缘热塑性树脂基复合材料的研究[J]. 合成材料老化与应用,2008,37(4):27-31.
Zuo Jian, Liu Yunchun, Ye Hua, et al. Study on insulating and heat conductive thermoplastic composites[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2008, 37(4):27-31.
- [2] 王文进,李鸿岩,姜其斌,等. 高导热绝缘高分子复合材料的研究进展[J]. 绝缘材料,2008,41(5):30-34.
Wang Wenjin, Li Hongyan, Jiang Qibin, et al. Research progress of high thermal conductive and electrical insulating polymer composites[J]. Insulating Materials, 2008, 41(5):30-34.
- [3] 叶昌明,陈永林. 热传导聚合物基复合材料的研究进展[J]. 化工新型材料,2003,31(2):45-47.
Ye Changming, Chen Yonglin. Research progress of composites of polymer of the thermal conductivity[J]. Chemical New Materials, 2003, 31(2):45-47.
- [4] 王琪,高峻,王茹,等. 石墨填充高密度聚乙烯基复合材料导热性能的研究[J]. 高等学校化学学报,1999,20(9):1480-1482.
Wang Qi, Gao Jun, Wang Ru, et al. Studies on the thermal conductivity of HDPE / C composites[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1999, 20(9):1480-1482.
- [5] Danes F, Garnier B, Dupuis T. Predicting, measuring, and tailoring the transverse thermal conductivity of composites from polymer matrix and metal filler[J]. International Journal of Thermophysics, 2003, 24(3):771.
- [6] Lee G W, Park M, Kim J K, et al. Enhanced thermal conductivity of polymer composites filled with hybrid filler[J]. Composites, Part A, 2006, 37:727-734.
- [7] Huang M T, Ishida H. Surface study of hexagonal boron nitride powder by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Surface and Interface Analysis, 2005, 37(7):621-627.
- [8] Mazov I N, Ilinykh I A, Kuznetsov V L, et al. Thermal conductivity of polypropylene-based composites with multiwall carbon nanotubes with different diameter and morphology[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 586(1):S440-S442.
- [9] Wu Hejun, Lu Canhui, Zhang Wei, et al. Preparation of low-density polyethylene / low-temperature expandable graphite composites with high thermal conductivity by an in situ expansion melt blending process [J]. Materials & Design, 2013, 52:621-629.
- [10] 丁峰,谢维章. 导热树脂基复合材料[J]. 复合材料学报,1993, 10(3):19-24.
Ding Feng, Xie Weizhang. Thermal conductive resin matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1993, 10(3):19-24.
- [11] 储九荣,张晓辉,徐传骧. 导热高分子材料的研究与应用[J]. 高分子材料科学与工程,2000,16(4):17-21.
Chu Jiurong, Zhang Xiaohui, Xu Chuanxiang. Research and applications of thermal conducting of polymer[J]. Polymer Material Science and Technology, 2000, 16(4):17-21.
- [12] Liu Yang, Wang Yifeng, Gerasimov T G, et al. Thermal analysis of novel under fill materials with optimum processing characteristics [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 98:1300-1307.
- [13] Mareri P, Bastide S, Binda N, et al. Mechanical behaviour of polypropylene composites containing fine mineral filler:Effect of filler surface treatment[J]. Composites Science and Technology, 1998, 58(5):747-752.
- [14] Fuad M Y A, Ismail Z, Ishak Z A M, et al. Application of rice husk ash as fillers in polypropylene:Effect of titanate, zirconate and silane coupling agents [J]. European Polymer Journal, 1995, 31(9):885-893.
- [15] Metn D, Tihminliolu F, Balkse D, et al. The effect of interfacial interactions on the mechanical properties of polypropylene natural zeolite composites[J]. Composites, Part A:Applied Science and Manufacturing, 2004, 35(1):23-32.
- [16] Wah C A, Choong L Y, Neon G S. Effects of titanate coupling agent on rheological behaviour, dispersion characteristics and mechanical properties of talc filled polypropylene[J]. European Polymer Journal, 2000, 36(4):789-801.