

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.05.008

导热尼龙 66 复合材料的制备与性能研究

张学锋¹, 何杰¹, 邵军¹, 崔元胜², 赵鋈冲¹, 王承刚¹, 吴昊¹

(1. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031; 2. 空军驻山东地区军事代表室, 济南 250023)

摘要: 用共混挤出法制备导热尼龙 (PA)66 复合材料, 研究了导热填料种类、含量及与玻璃纤维复配对复合材料导热系数的影响。结果表明, 在选用的 3 种导热填料中以 Al 填充 PA66 的效果最好; 当复合材料中填料粒子用量达到一定含量时, 填料之间形成特殊的导热通路, 提高复合材料的导热性能; 随着填料含量的增加, 复合材料的导热性能上升, 当 Al 含量为 45% 时, 复合材料的导热系数为 $0.778 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; 玻璃纤维与导热填料的共同作用使体系导热系数有一定提高。

关键词: 导热塑料; 尼龙 66; 导热系数; 热扩散系数; 结晶性

中图分类号: TQ314.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)05-0034-04

Preparation and Properties of Thermal Conductivity PA66 Composites

Zhang Xuefeng¹, He Jie¹, Shao Jun¹, Cui Yuansheng², Zhao Yunchong¹, Wang Chenggang¹, Wu Jiong¹

(1. CNGC Institute 53, Jinan 250031, China; 2. Military Representative Office of PLA Air Force in Shandong Region, Jinan 250023, China)

Abstract: Thermal conductivity PA66 composites reinforced by metal powder and oxide were prepared by blending extrusion method. The effects of filler variety and content, combination use with glass fiber on the thermal conductivity coefficient of composites were studied. The results showed that the composite filled with Al had best thermal conductivity. When the filler content reached a certain amount, the special conduction path could be formed between the filler, which could improve the thermal conductivity of composite. Increasing filler content could improve the thermal properties of composites, and PA66 composites with the thermal conductivity coefficient of $0.778 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ was obtained when Al content was 45%. The combination use of glass fiber and thermal conductive filler could enhance the thermal conductivity.

Keywords: thermal conductive plastics; PA66; thermal conductivity coefficient; thermal diffusion coefficient; crystallinity

电子信息和电器产业中电子元器件的集成度越来越高, 使得单位面积电子元器件上积聚的热量也越来越多, 若不能及时将器件上的热量散去, 将极大地影响系统的使用寿命和效率。目前绝大多数工程塑料是热的不良导体^[1-2], 已经不能满足现代产业的发展需要, 导热塑料由于具有良好的导热性能已成为近年来的研究重点。在其它行业领域, 如换热器中采用导热塑料来代替金属材料也有研究^[3], 导热塑料同时还具有耐腐蚀、绝缘的优点, 是代替金属材料的极好选择。

目前主要通过填充导热填料来提升塑料的导热性能。玻璃纤维改性高分子材料除能提高材料的力学性能外, 对复合材料体系内导热网络的形成也有促进作用。笔者研究金属及金属氧化物以及玻璃纤维复合填充尼龙 (PA)66 之后导热性能的变化, 研究导热填料对复合材料力学性能和导热性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA66: EPR27, 河南平顶山神马工程塑料有限责任公司;

铝 (Al) 粉、氧化镁 (MgO)、三氧化二铝 (Al_2O_3): 分析纯, 天津巴斯夫有限公司;

硅烷偶联剂: KH550, 南京曙光硅烷化工有限公司;

短切玻璃纤维: HP3540, PPG 玻璃纤维(中国)有限公司。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: CTE-35 型, 长径比 35, 南京科倍隆机械有限公司;

注塑机: HTEF90w1 型, 宁波海天塑料机械有

联系人: 何杰, 男, 研究员, 硕士生导师, 主要研究方向为耐高温导热高分子材料

收稿日期: 2014-02-12

限公司;

电光分析天平: TG328B 型, 上海上平仪器有限公司;

万能试验机: AGS-J, 日本岛津制作所;

悬臂梁冲击试验机: XJU-5-5, 承德试验机有限责任公司;

场发射扫描电子显微镜 (SEM): QUANTA200 型, 荷兰 FEI 公司;

LFA 激光导热仪: 德国耐驰公司;

热重差热同步热分析仪: TGA/DSC1/1100LF 型, 梅特勒-托利多公司。

1.3 试样制备

将 PA66 在 80℃ 烘箱中干燥 4 h, 然后与一定配比的偶联剂、导热填料在高速混合机中混合 1 min; 用双螺杆挤出机挤出, 加热段温度控制在 250~270℃, 短切玻璃纤维由侧喂料加入, 机头温度 275℃, 挤出、水冷、干燥、造粒。

将粒料在 100℃ 烘箱中烘 4~6 h, 然后注塑成标准样条, 注塑机料筒温度控制在 260~280℃。

1.4 性能测试及表征

物理力学性能: 拉伸强度按 GB/T 1040.2-2006 测试, 弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测试, 悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试, 热扩散系数按 GB/T 22588-2008 测试, 密度按 GB/T 1033.1-2008 测试。

复合材料导热系数按式 (1) 计算:

$$\lambda = \rho c_p \alpha \quad (1)$$

式中: λ ——导热系数;

ρ ——密度;

c_p ——比热容, 由比较法测定;

α ——热扩散系数, 由闪光法测得。

DSC 测试: 气氛为高纯氮气, 气流速度为 20 mL/min, 升温速率为 10℃/min。

SEM 分析: 将样品在液氮中脆断, 而后在断面喷金, 在场发射 SEM 下观察微观结构。

2 结果与讨论

2.1 不同导热填料对复合材料性能的影响

导热填料 Al, MgO, Al₂O₃ 的导热系数分别为 200, 48, 46 W/(m·K)^[4-9], 表 1 示出 PA66、导热填料、偶联剂质量比为 73.5/25/1.5 时不同导热填料对复合材料导热性能的影响。

从表 1 可以看出, 导热系数以 Al 填充 PA66 效

表 1 不同导热填料对复合材料导热性能的影响

填料	导热系数/[W·(m·K) ⁻¹]	热扩散系数/(mm ² ·s ⁻¹)
Al	0.443	0.180
Al ₂ O ₃	0.364	0.152
MgO	0.336	0.128

果最好, 达到 0.443 W/(m·K); MgO 效果最低, 其复合材料的导热系数只有 0.336 W/(m·K)。对于热扩散系数, 也以 Al 填充体系的 0.180 mm²/s 最高。由于不同填料本身的导热系数不同, 且不同填料与树脂基体有着不同的作用力, 从而导致导热填料在树脂内分布不均匀, 根据导热网络机理^[10-11], 导热填料在聚合物基体中的分布均匀性决定复合材料的导热性能。填料分布均匀有利于导热网络的形成, 提升复合材料的导热性能。

对于填充型导热复合材料^[12], 若填料导电 (如 Al 粉), 热传导依赖于电子传热和聚合物与填料晶格振动共同作用的结果; 若填料具有高的导热性和电绝缘性 (如 MgO, Al₂O₃), 则复合材料的导热系数依赖于聚合物基体的分子链振动、晶格声子与填料晶格声子的相互作用, 即主要依赖于聚合物与填料晶格振动相互作用来实现材料体系内热量的传递。实验结果表明, 三种填料中以 Al 粉提升导热效果最好。

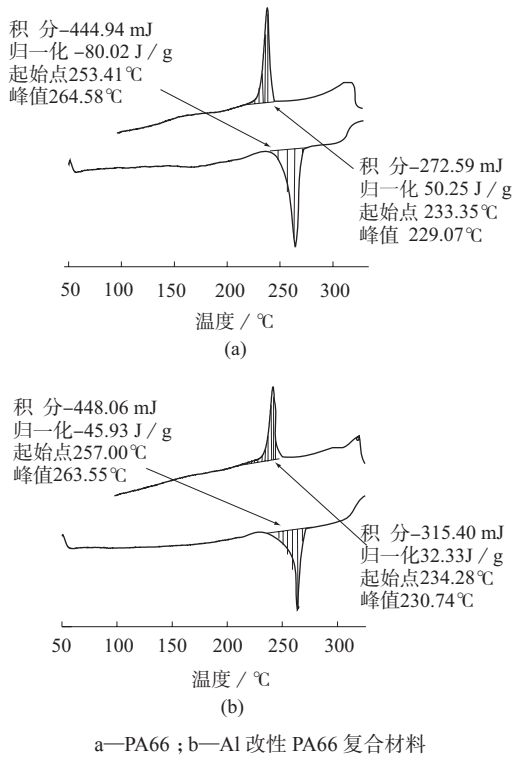
2.2 填料对复合材料中 PA66 基体结晶性能的影响

PA66 基体本身的结晶性能对复合材料的导热性能也有影响。对于高分子材料而言, 在相同的条件下, 结晶性能高的材料导热系数较高。但是在很多情况下, 在加入导热填料之后, PA66 的结晶环境产生了变化。Al 改性 PA66 树脂前后的 DSC 升温降温曲线见图 1。

由图 1a 可以看出, PA66 熔融时其焓变为 -80.02 J/g, 熔化起始温度为 253.41℃; 在降温过程中, 可以看到 PA66 结晶峰, 其起始温度为 233.35℃, 峰值为 229.07℃, 焓变值为 50.25 J/g。

图 1b 中 Al 填料含量为 45%。升温过程中吸热焓变为 -45.93 J/g, 熔化起始温度为 257.00℃; 而降温过程中, 结晶时焓变为 32.33 J/g, 结晶起始温度为 234.28℃, 峰值为 230.74℃。

对比图 1a, 图 1b 可以发现, 在升温阶段, 添加填料之后材料吸热焓变比纯 PA66 低, 这是由于填料加入之后导致 PA66 基体量少。而结晶时, 添加填料之后其放热焓变为纯 PA66 的 65%。即 45% 添加量下, PA66 的结晶区域只有原纯 PA66 的



a—PA66 ; b—Al 改性 PA66 复合材料
图 1 填料对 PA66 基体结晶性能的影响

65%,同时其结晶峰也稍稍提前。

添加少量填料时填料能作为成核剂促进 PA66 材料的异相成核结晶;但是当填料含量稍大时,容易破坏材料原有的结晶结构而起到反作用。结果表明,随着导热填料用量的增加,PA66 材料原本的结晶区域变少。

2.3 填料对复合材料导热性能与力学性能的影响

导热填料的用量是决定复合材料导热性能的关键因素。由填充型复合材料的导热机理可知,导热填料之间的相互接触是形成导热网络的必要因素。当复合材料中只有少量填料存在时,填料与填料之间相互接触的几率不大,形成不了导热通路,导热系数低;而当填料用量达到一定数值时,填料颗粒之间能相互接触使导热网络贯通,复合材料的导热效果大幅提升。

表 2 示出不同 Al 用量时复合材料的导热性能和力学性能测试结果。

表 2 不同 Al 用量复合材料的导热性能和力学性

Al 用 量 / %	导热系数 / [W · (m · K) ⁻¹]	热扩散系 数 / (mm ² · s ⁻¹)	拉伸强 度 / MPa	弯曲强 度 / MPa	冲击强度 / (kJ · m ⁻²)
0	0.264	0.088	74.0	76.7	7.5
25	0.443	0.180	72.5	110.2	5.3
30	0.485	0.207	70.1	111.1	5.0
40	0.576	0.231	68.2	109.0	4.6
45	0.778	0.253	66.0	108.0	4.0

由表 2 可以看出,随着导热填料用量由 25% 增加到 45%,导热系数由 0.443 W/(m · K) 增加到 0.778 W/(m · K),符合 Agari 关于导热系数与填料用量的理论。同样,热扩散系数由 0.180 mm²/s 上升到 0.253 mm²/s,这也符合随着导热填料用量增加,导热性能上升的变化规律。

从表 2 还可以看出,随着导热填料用量的增加,复合材料的拉伸强度逐渐下降,当填料用量到 45% 时,其拉伸强度为 66 MPa;而悬臂梁缺口冲击强度也呈下降趋势;弯曲强度则有一定的上升。导热填料对 PA66 复合材料力学性能的影响与普通填料的增强作用相似。

2.4 玻璃纤维复合导热填料对复合材料性能的影响

填料形貌对复合材料性能也有较大的影响。导热纤维相比于导热粉末在树脂基体中更易形成导热网络通路,选用导热粉末与导热纤维共同填充是提高复合材料导热系数的有效途径。R. S. Freire^[13] 研究了短碳纤维增强树脂的热性能,并探索纤维尺寸、取向、填料的分散性以及填料的体积分数对材料整体热性能的影响;D. M. Bigg^[14] 在研究短切纤维填充复合材料时导热性能的变化,也得到了较好的实验结果。在实验中,以玻璃纤维作为导热纤维填充复合材料。玻璃纤维与导热填料共混材料的 SEM 照片见图 2。

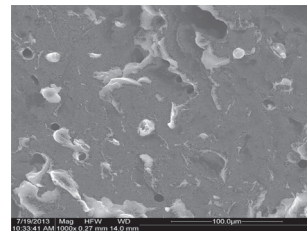


图 2 导热填料与玻璃纤维在复合材料中的分布图

图 2 中复合材料配方为 10% 玻璃纤维、25% 导热 Al 粉。图片中能看到 PA66 树脂相,导热填料 Al 不是很明显,可见导热填料的用量还不是很高并没有形成连续相,导热填料之间相互接触的几率较小。图中也可以看到玻璃纤维的拔出情况,可见表面处理效果不是很理想。

在相同的导热填料 (Al, MgO) 用量下添加一定比例的玻璃纤维,复合材料的导热性能数据见表 3。

由表 3 可以看出,25% Al 与 10% 玻璃纤维复配的材料其导热系数为 0.513 W/(m · K),比只加 Al 的复合材料导热系数 0.443 W/(m · K) 要高。

表 3 玻璃纤维复配填料改性 PA66 复合材料的导热性能

填料	填料用量 / %	玻璃纤维用量 / %	导热系数 / $[W \cdot (m \cdot K)^{-1}]$
Al	25	10	0.513
Al	25	15	0.586
Al	25	20	0.640
MgO	25	10	0.386
MgO	25	15	0.430
MgO	25	20	0.519

同样,对于 MgO 体系,只加导热填料的复合材料,其导热系数为 $0.336 W/(m \cdot K)$,比与玻纤复配的材料导热系数 $0.386 W/(m \cdot K)$ 低。这是因为玻璃纤维在复合材料体系中起到一定的桥梁作用,对复合材料内部导热网络的形成有一定促进作用,使 PA66 复合材料的导热性能提高。随着玻璃纤维含量的增加,复合材料的导热系数增加。

3 结论

(1) 采用金属氧化物粉末和金属导热粉末填充可以制备 PA66 基导热复合材料;导热填料粒子在 PA66 基体树脂中形成了网状导热通路,实现了复合材料的导热;实验选用的 3 种导热填料以金属 Al 粉填充 PA66 的效果最好。

(2) 导热填料用量的增加能提高导热填料之间相互接触的几率,随着填料含量的上升,复合体系的导热性能上升,当 Al 用量为 45% 时导热效果最佳,导热系数达到 $0.778 W/(m \cdot K)$ 。

(3) 采用玻璃纤维与导热填料复配对复合材料的导热系数提升有一定促进作用。

参考文献

- [1] 许健南. 塑料材料 [M]. 北京:中国轻工业出版社,1999.
Xu Jiannan. Plastics materials[M]. Beijing:China Light Industry Press,1999.
- [2] Han Zhidong, Fina A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites:A review[J]. Progress in Polymer Science,2011(36):914-943.
- [3] Boudenne A, Ibos L, Gehin E. Anomalous behavior of thermal conductivity and diffusivity in polymeric materials filled with metallic particles [J]. J Mater Sci,2005,40:4 163-4 167.
- [4] 林晓丹,曾幸荣,张金柱,等.PPS 导热绝缘塑料的制备及其性能研究 [J]. 塑料工业,2006,34(3):65-67.
Lin Xiaodan, Zeng Xingrong, Zhang Jinzhu, et al. Study of preparation and property of thermal conductive insulating PPS[J]. China Plastics Industry,2006,34(3):65-67.
- [5] 林晓丹,曾幸荣,张金柱,等.PA66 导热绝缘塑料的制备与性能 [J]. 工程塑料应用,2006,34(4):7-9.
Lin Xiaodan, Zeng Xingrong, Zhang Jinzhu, et al. Preparation and properties of insulating thermal conductive PA66[J]. Engineering Plastics Application,2006,34(4):7-9.
- [6] 刘永荣. Al_2O_3 / HDPE 导热复合材料的制备与性能研究 [D]. 北京:北京化工大学,2010:5-65.
Liu Yongrong. The preparation and property of alumina fiber / HDPE thermal conductive polymer composite[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology,2010:5-65.
- [7] 贾奇博,刘宇,张先宏,等. 甲基乙烯基硅橡胶和氧化铝的干燥温度对其复合材料导热性能的影响 [J]. 合成橡胶工业,2011,34(2):147-151.
Jia Qibo, Liu Yu, Zhang Xianhong, et al. Effect of drying temperature of methyl vinyl silicone rubber and aluminium oxide on thermal conductivity of methyl vinyl silicone rubber / aluminium oxide composites[J]. China Synthetic Rubber Industry,2011,34(2):147-151.
- [8] 张陆晏. 导热高分子复合材料的制备、性能与应用 [D]. 上海:华东理工大学,2010:5-32.
Zhang Lumín. Manufacturing, property and application of thermal conductive polymer composites[D]. Shanghai:East China University of Science and Technology,2010:5-32.
- [9] 刘光启,马连湘,刘杰,等. 化学化工物性数据手册 [M]. 北京:化学工业出版社,2002.
Liu Guangqi, Ma Lianxiang, Liu Jie, et al. Handbook of chemical compound property data[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2002.
- [10] Agari Y, Ueda A, Nagai S, et al. Thermal conductivity of a polyethylene filled with disoriented short cut carbon fibers[J]. Journal of Applied Polymer Science,1991,43(6):1 117-1 124.
- [11] Agari Y, Ueda A, Nagai S, et al. Thermal conductivity of composites in several types of dispersion systems[J]. Journal of Applied Polymer Science,1991,42(6):1 665-1 669.
- [12] 李佩社,王琪. 聚合物复合材料导热性能研究 [J]. 高分子材料科学与工程,2002,18 (4):10-15.
Li Kanshe, Wang Qi. Thermal conductivity of filled polymer composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering,2002,18(4):10-15.
- [13] Freire R S. Short fiber composites with high electrical and thermal conductivity[D]. Arizona:The University of Arizona,1992:4-35.
- [14] Bigg D M. Thermal conductivity of heterophase polymer compositions[J]. Advances in Polymer Science,1995,119:1-30.

欢迎参加“2014 年中国工程塑料复合材料技术研讨会”