

UHMWPE/LLDPE/BN 复合塑料导热性能研究^{*}

周文英

任文娥

(西安科技大学化学与化工学院, 西安 710054) (西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049)

摘要 将氮化硼(BN)粒子和超高分子量聚乙烯/线性低密度聚乙烯(UHMWPE/LLDPE)分别用熔融辊炼法和粉末混合法制备导热聚乙烯塑料。研究了制备方式、填料含量及偶联剂对填料分散状态及体系热导率、热阻的影响。研究表明,粉末法制备的塑料由于BN的高分散效果使得体系的热导性能明显高于熔融辊炼法制备的体系,热导率随填料含量而增加,偶联剂处理有利于提高塑料的热导率。在UHMWPE/LLDPE/BN中添加少量氧化铝短纤维有助于提高体系的力学强度、韧性及热导率。

关键词 氮化硼 聚乙烯 粉末加工 热导率

导热塑料系将高导热性增强材料添加到塑料中复合而成,不仅具有高的热传导性能,还保留了塑料在设计、性能和成本方面的优点,具有散热均匀、轻质、成型加工方便、热膨胀系数低和设计自由度高等优点,为当今工程界面临的热量积聚和散发挑战提供了行之有效的解决方法^[1]。因而,广泛用于航空、航天、武器装备、电子、电器、汽车、医药、食品等行业^[2]。超高分子量聚乙烯(UHMWPE)具有力学强度高、冲击性能优良,耐磨、耐溶剂及优良的电学性能。在导热 UHMWPE 方面,利用氮化铝填充 UHMWPE 制作韧性导热基板已有研究^[3]。笔者采用氮化硼(BN)粒子填充 UHMWPE 来制备高导热塑料,鉴于 UHMWPE 熔体粘度大,为降粘度,加入质量分数为 40% 的线性低密度聚乙烯(LLDPE)以改善加工性能。研究表明^[4],熔融、辊炼、溶液及粉末四种混合方式中,采用粉末混合法的体系中填料粒子分散效果最好,所得塑料热导率也最高^[5-8]。笔者分别采用熔融辊炼和粉末混合法,经热压成型制备试样,研究加工方式对材料微观结构及热导率的影响,此外,探讨硅烷偶联剂对热导率的影响及氧化铝短纤维对导热塑料力学强度和韧性的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

LLDPE: SR646, 熔体流动速率为 4~5 g/10 min, 韩国现代公司;

UHMWPE: 粉状, 北京第二化工助剂公司;

BN: 片状六方结构, 白色粉末, 山东淄博市新阜康特种材料有限公司;

氧化铝短纤维[Al₂O₃(f)]: 上海硅酸盐研究所;

分散剂: PE 腊, 4 型粉状, 北京化工大学精细化

工厂;

抗氧剂: B215, 北京加成助剂研究所;

硅烷偶联剂: KH-550, 南京曙光化工有限公司。

主要原材料物理性能如表 1 所示。

表 1 LLDPE、UHMWPE 及 BN 的物理性能

项 目	LLDPE	UHMWPE	BN	Al ₂ O ₃ (f)
密度/g·cm ⁻³	0.93	0.94	2.27	3.97
热导率/W·(m·K) ⁻¹	0.22	0.26	$\frac{X-Y-300}{Z-3}$	30
体积电阻率/Ω·cm	≥10 ¹⁷	≥10 ¹⁷	≥10 ¹⁴	≥10 ¹⁴
拉伸强度/MPa	25	34	/	/
断裂伸长率/%	650	350	/	/
介电常数	2.4	2.1	3~5	6~7
平均粒径/μm	大颗粒 或 150	100	1	$d=8,$ $L=2\sim3\text{ mm}$

1.2 设备与仪器

双滚筒混炼机: SK-160B 型, 上海橡胶机械厂;

压力成型机: SL-45 型, 上海第一机械厂;

塑料磨粉机: ASK 型, 西安超码复合材料公司;

热导率仪: DRM-2 型, 西安航天材料公司;

热阻仪: XYYX-2 型, 咸阳航鸣电子有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): KYKY-2000 型, 中国科学院科学仪器厂;

高阻抗电阻率仪: ZC-36 型, 上海第六电表厂;

介电性能测试仪: S914 型, 上海爱仪电子有限公司;

万能力学性能试验机: ZMGI250 型, 深圳新三思检测设备公司。

1.3 试样制备

(1) 粉末法制备 UHMWPE/LLDPE/BN 复合塑

^{*} 中国博士后资助项目(200801434, 20070421113)

收稿日期: 2009-07-10

料

在塑料磨粉机中将 LLDPE 颗粒研磨至一定粒径,按比例称量研磨细的 LLDPE 粉和 UHMWPE (UHMWPE 与 LLDPE 的质量比为 6 : 4)、BN 粉末,放入球磨罐中球磨约 1 ~2 h,球磨完毕,将混合粉和 PE 蜡、抗氧化剂等置于模具中,在热压成型机上成型,温度 180℃,热压 15 min,冷却,开模,取样,按照测试标准裁取试样。

(2) 辊炼法制备 UHMWPE/LLDPE/BN 复合塑料

将辊筒加热至约 160℃,按比例称量 LLDPE 颗粒和 UHMWPE、BN 粉末,放入辊筒中辊炼约 30 min,完毕,将混合物置于模具中,在热压成型机上成型,成型条件同粉末法。

1.4 性能测试

- 热导率按 ASTM D 5270 - 2006 测试;
- 热阻按 GB/T 11205 - 1989 测试;
- 体积、表面电阻率按 GB/T 1410 - 2006 测试;
- 介电性能按 GB/T 1409 - 2006 测试;
- 拉伸强度按 GB/T1040 - 1992 测试;
- SEM 观察: 试样预先在液氮中脆断后,断面喷金,观察其断面形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 UHMWPE /LLDPE /BN 复合塑料的导热性能及结构

分别采用熔融辊炼和粉末混合两种方式将等量 BN 填料和 UHMWPE/LLDPE 混合,经热压制得 UH-MWPE/LLDPE/BN 复合塑料,其导热性能测试结果如表 2 所示。

表 2 加工方式对 UHMWPE/LLDPE/BN 复合塑料导热性能的影响

项 目		BN 质量分数/%	
		35	45
粉末法	热导率/W · (m · K) ⁻¹	1. 18	1. 72
	热阻/K · cm ² · W ⁻¹	4. 20	2. 84
熔融辊炼法	热导率/W · (m · K) ⁻¹	0. 56	0. 93
	热阻/K · cm ² · W ⁻¹	7. 29	5. 48

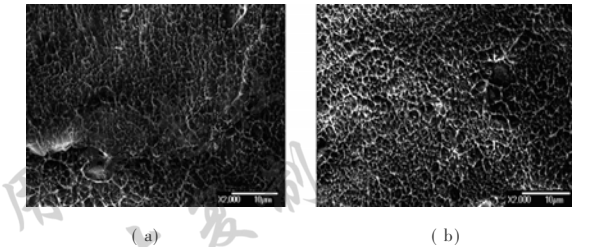
由表 2 可见,在同等填料含量下,不同制备方式得到的塑料热导率相差近 2 倍,粉末法制备的试样明显呈现出高的热导率及低的热阻数值,表现出良好的导热性能。

热导率主要取决于材料内部导热填料形成的导热通路或网络的多少,填料的分散方式决定其在基体中的空间分布及导热通路的形成与分布状态^[8]。

在熔融辊炼混合中,BN 和 LLDPE 大颗粒及

UHMWPE 粉末在高温下机械混合时,BN 粒子比较均匀地混入熔体中,同时熔体粘度很大,辊炼分散效果较差,由于 BN 粒子和 PE 的表面化学性质不同而存在着高的表面张力差,导致二者相容性差,因此,BN 粒子间的结合能大于和 PE 的结合能,BN 粒子无法以单粒子形式进入 PE 基体中去,大部分以多个粒子形式均匀存在于基体中,而不是单个填料粒子均匀分散在基体中。粒子含量一定时,粒子团聚相当于降低了填料粒子含量和相互形成导热通路的能力。

粉末法制备的不同填料含量下的 UHMWPE/LLDPE/BN 复合塑料断面 SEM 照片如图 1 所示。



a—BN 质量分数为 35%; b—BN 质量分数为 45%

图 1 粉末混合法制备 UHMWPE/LLDPE/BN 复合塑料的 SEM 照片

从图 1 可见,粉末混合法制备试样中 BN 粉末粒子非常细小,几乎达到单分散状态,粒子团聚现象极少。宏观上看,BN 粒子形成了一个三维立体网状结构。粉末混合是两种粉体之间的混合,填料粒子能够以单粒径形式参与混合过程,经适当的研磨工艺处理后,填料粒子间的团聚体被破碎,达到单个颗粒均匀分散的效果,经热成型后填料粒子粒径变化并不大。PE 颗粒较大,表面光滑,和填料粒子间无化学反应、无粘接作用力,故吸附较困难。在粉末混合中,将大颗粒 PE 磨成细粉后其粒径减小,表面粗糙度迅速上升,和 BN 不规则表面间的机械啮合力加强。此外,粒径减小导致表面吸附能增加,和填料粒子间的作用力增强。将 PE 和 BN 粒子混合,经一定时间的研磨过程处理,可以得到填料粒子包裹的 PE 粒子。和填料粒子相比较,PE 粒子的粒径是其几十、上百甚至上千倍,混合过程中,由于研磨介质的作用,粒子受到摩擦力作用,BN 和 PE 粒子表面均发生变化,填料粒子经研磨后表面能升高,PE 在研磨过程中主要是被进一步挤压,表面会产生一些不饱和原子,表面能升高。研磨混合完毕,由于表面引力作用,BN 粒子会以范德华及库仑静电作用力吸附(甚至产生化学键,粒子间以化学键键合)在大尺寸 PE 粒子表面,从而形成吸附薄层^[5-7]。

球磨完毕的混合粒子经冷压压实后热压成型,热压过程中,PE粒子受热熔化,受压变形,相互融为一体。而围绕、包裹在PE粒子周围的填料粒子在热压过程中随PE粒子运动,部分粒子在热压作用下进入PE内部,随相邻PE粒子熔化成一体时,包裹在其周围的填料粒子也开始相互接触,在熔化为一体的PE内部形成许多通路^[7],粉末混合使得BN粒子间相互接触能力增加,从空间角度看相互形成网络结构的能力得到强化^[9]。

2.2 偶联剂对 UHMWPE/LLDPE/BN 复合塑料导热性能的影响

硅烷水解后产生的羟基和BN表面存在的羟基经缩水后,偶联剂以化学键和BN粒子相连接(BN的硅烷改性机理如图2所示),而硅烷的有机基团和PE分子链基团的相容性较强,从而强化了BN与PE的相界面。硅烷偶联剂处理BN的红外光谱如图3所示。从图3可见,原始BN粉末的红外光谱中只有少数的几个吸收峰。即 $1300 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 之间极强的B—N键伸缩振动峰和 810 cm^{-1} 处的B—N键六角环层面弯曲振动峰。经偶联剂处理的BN粉体,其红外吸收光谱中有了新的特征峰,出现了 1142 cm^{-1} 处的Si—O键的伸缩振动峰。在粉体表面出现偶联剂分子中的Si—O键化学结构,说明偶联剂与粉体发生了化学反应。

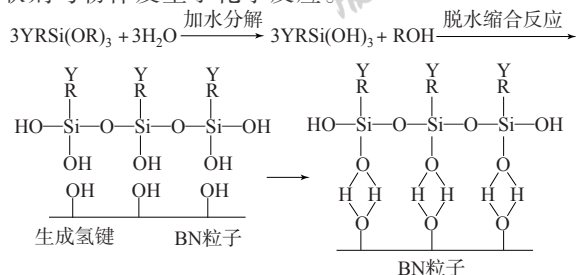


图2 硅烷改性BN粒子机理

偶联剂处理前后的BN填充PE材料的导热性能如图4所示。从图4看出,在较高填料含量下,经偶联剂处理后,UHMWPE/LLDPE/BN复合塑料的导热率升高,热阻下降。即当BN(未处理)质量分数为45%时体系的热导率及热阻分别为 $1.62 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 及 $2.84 \text{ K} \cdot \text{cm}^2/\text{W}$,比未填充时的热导率增加6倍。硅烷处理BN后,同样填料含量时体系的热导率增至 $1.72 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,热阻降至 $2.32 \text{ K} \cdot \text{cm}^2/\text{W}$ 。在低BN含量下,由于BN浓度低,不足以形成有效通路,偶联剂处理对导热性能基本无影响。在较高BN含量下,由于采用粉末混合,混合效

率高,单个BN粒子分散效率高,形成导热通路的能力提高,偶联剂对其导热性能影响比较明显。

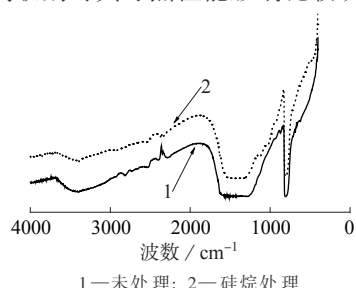


图3 BN及硅烷处理BN粉末的红外谱图

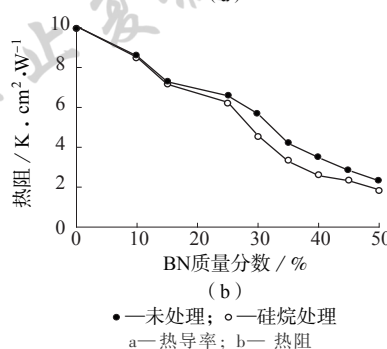
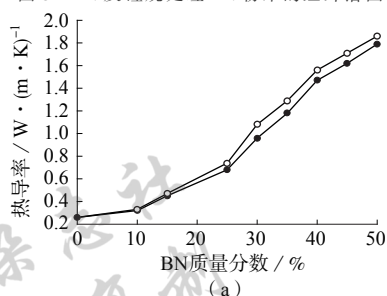


图4 偶联剂处理BN对复合塑料导热性能的影响

未经表面处理的BN粒子和PE界面相容性差,PE无法浸润BN表面,表面张力存在使得二者界面粘接性差,在界面区存在空洞缺陷,而空隙中空气的热导率极低,约 $0.0024 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,热流流经界面区域时,由于界面区域内的空隙而存在很大的热阻^[6],因此,降低了导热能力。经表面改性后的BN粒子和PE间相容性增强,界面结合得到改善,减少了界面空洞等缺陷,使得界面热导率提高。此外,表面改性有利于进一步提高BN单分散效果,降低团聚效应,强化和PE的界面传热,故热导率提高,热阻下降。

2.3 UHMWPE/LLDPE/ Al_2O_3 (f)/BN复合塑料的物理、力学性能^[3,5,9]

随着BN含量的增大,UHMWPE/LLDPE/BN的强度和韧性下降,为保证复合塑料的强度和韧性,加入少量 Al_2O_3 (f)来提高其强度和韧性。在BN质量

分数为45%的 UHMWPE/LLDPE/BN 复合塑料中额外加入质量分数 5% 的 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{f})$, 所得结果如表 3 所示。

表 3 BN 及 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{f})$ /BN 填充复合塑料的物理、力学性能

项 目	UHMWPE/LLDPE	
	BN	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{f})$ /BN
热导率/ $\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$	1.71	1.76
热阻/ $\text{K} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$	0.36	0.33
拉伸强度 /MPa	12	29
断裂伸长率 /%	78	102
介电常数(1 MHz)	3.08	3.12
介电损耗(10^{-4} , 1 MHz)	4.24	4.57
体积电阻率/ $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$	5.2	6.8
表面电阻率/ $10^{15} \Omega$	5.8	6.2

由于 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{f})$ 的高的长径比, 彼此间相互接触, 形成导热通路的能力远大于 BN 粒子, 即纤维的形状因子远大于片状的 BN, 形成导热通路的能力与填料形状因子密切相关。此外, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{f})$ 具有较高的热导率, 不会降低体系的热导率, 而纤维对 UHMWPE/LLDPE 有很好的增强、增韧作用, 随 BN 用量增多, PE 强度和韧性均下降。所以, 加入少量 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{f})$ 可改善粒子填充塑料的拉伸强度和韧性, 使其满足实际力学使用要求。

3 结论

(1) 由粉末法制备的 UHMWPE/LLDPE/BN 复合塑料中, BN 粒子呈单分散状态, 均匀分散于 PE 基体中, 填料粒子形成导热通路的能力大于熔融辊炼法制备试样中的 BN 粒子, 故前者的热导率大于后者, 热阻小于后者。

(2) 随 BN(未处理) 粒子含量增加, 复合塑料热导率升高、热阻减少, BN 质量分数达 45% 时体系的

热导率及热阻分别为 $1.62 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 及 $2.84 \text{ K} \cdot \text{cm}^2/\text{W}$, 比未填充时 PE 的热导率增加 6 倍。硅烷处理 BN 粒子后, 同样填料含量时体系热导率增至 $1.72 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 热阻降至 $2.32 \text{ K} \cdot \text{cm}^2/\text{W}$ 。

(3) 在 UHMWPE/LLDPE/BN 复合塑料中添加少量 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{f})$ 有助于提高体系的力学强度、韧性, 可制备高热导率及具有一定力学强度和韧性的复合塑料。

参考文献

[1] 程新广, 夏再忠, 李志信. 导热优化: 热耗散与最优化导热系数场[J]. 工程热物理学报, 2002, 23(6): 715-717.

[2] 赵幸. 塑料部件制造中的新型导热材料[J]. 化工新型材料, 2002, 20(2): 25-26.

[3] 汪雨狄, 周和平, 乔梁. AlN/聚乙烯复合基板的导热性能[J]. 无机材料学报, 2000, 15(6): 1030-1036.

[4] Agari Y, Ueda A, Nagai S, et al. Thermal conductivity of composites in several types of dispersion systems[J]. J Appl Polym Sci, 1991, 42(6): 1665-1669.

[5] Yu Suzhu, Hing Peter, Hu Xiao. Thermal conductivity of polystyrene-aluminum nitride composites[J]. Composites: Part A, 2002, 33(2): 289-292.

[6] Zhou Wenying, Qi Shuhua, An Qunli. Thermal conductivity of boron nitride reinforced polyethylene composites[J]. Material Research Bulletin, 2007, 42(10): 1863-1873.

[7] He Hong, Fu Renli, Shen Yuan, et al. Preparation and properties of Si_3N_4 /PS composites used for electronic packaging[J]. Compos Sci Techn, 2007, 67(11-12): 2493-2499.

[8] Zhou Wenying, Qi Shuhua, Li Haidong, et al. Study on thermal conductivity of composite BN/HDPE plastics[J]. Thermochimica Acta, 2007, 452(1): 36-42.

[9] 安群力, 周文英, 齐暑华. Si_3N_4 增强 LLDPE 塑料的热导率[J]. 西北工业大学学报, 2008, 26(2): 244-248.

THERMAL CONDUCTION PROPERTY OF UHMWPE/LLDPE/BN COMPOSITE PLASTICS

Zhou Wenying

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science & Technology, Xi'an 710054, China)

Ren Wene

(State Key Laboratory of Electrical Insulation & Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

ABSTRACT A novel thermal conductive composite plastic was prepared using boron nitride(BN) as filler, and linear low-density polyethylene/ultrahigh molecular weight polyethylene(LLDPE/UHMWPE) blend as matrix by a powder mixture and a roll-milled mixture, respectively. The effects of the processing way, the concentration and surface treatment of BN on thermal conductivity and thermal resistance of the composites were investigated. It was found that the composites obtained from a powder mixture exhibited an obviously higher thermal conductivity owing to the desired dispersion of filler, compared to that from a roll-milled mixture. Thermal conductivity of the composites increased with increasing BN content. Also, the composite thermal conductivity was further enhanced by using silane coupling agent. Alumina short fiber was then added to improve the overall composite toughness, strength and thermal conductivity of the composites.

KEYWORDS boron nitride, polyethylene, powder processing, thermal conductivity