

铜粉填充 UHMWPE 导热材料性能的研究

童铭康 吴秀平 戚嵘嵘 张海英

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要 制备了铜粉填充超高分子量聚乙烯(UHMWPE)导热材料, 对其导热性能、力学性能、热性能及断面形态进行了研究。结果表明, 铜粉可提高 UHMWPE 的热导率, 且其热导率和热变形温度都随铜粉用量增加而提高, 而其力学性能随铜粉用量增加先上升后下降。差示扫描量热结果表明, 当铜粉用量较少时, 其结晶度有所提高, 之后随着铜粉用量的增加而降低。

关键词 超高分子量聚乙烯 铜粉 导热性能

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)是一种线性结构的具有优异综合性能的热塑性工程塑料, 具有其它工程塑料无法比拟的抗冲击性、耐磨损性、耐化学药品性、耐低温性、耐应力开裂、抗粘附能力、优良的电绝缘性及自身润滑性等性能^[1-3]。但是 UHMWPE 的缺点也很明显, 其热导率小, 使用温度范围窄。一般情况下, UHMWPE 在 85℃左右就会发生热变形, UHMWPE 的使用温度一般不超过 100℃, 这限制了其应用范围^[4]。金属及其氧化物的热导率较大, 一般是高分子材料的 100 倍及以上, 所以将其作为导热填料填充到高分子材料中可以提高其热导率, 可应用在换热工程、电磁屏蔽、电子电气、摩擦材料等方面。故以聚合物材料为基体, 填充金属、金属氧化物等来制备导热复合材料可以扩大材料的使用范围, 具有实际意义^[5-6]。

笔者以 UHMWPE 为基体, 铜粉为主要填料, 制得铜粉填充 UHMWPE 复合材料, 并对复合材料的导热性、力学性能、热性能和断面形态进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

UHMWPE: 上海化工研究所;

流动改性剂: 上海化学试剂公司;

导电铜粉: 分析纯, 粒径为 5 μm, 电阻率可达 0.01 Ω·cm, 上海化学试剂公司。

1.2 仪器、设备

高速搅拌机: HR2094 型, 上海胜松机械制造有限公司;

平板硫化机: QLB-D750 型, 上海第一橡胶机械厂;

万能电子拉力机: Instron4465 型, 美国 Instron 公司;

冲击试验仪: Uinversal 型, 英国 Ray-Run 公

司;

热变形温度(HDT)仪: XRW-300MA(B)型, 承德市考思科学检测有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC-7 型, 美国 Perkin Elmer 公司;

导热仪: 聚合物型, 耐驰科学仪器商贸有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-2150 型, 日本 Hitachi 公司。

1.3 试样制备

(1) 原料预混合

将 UHMWPE 粉末、流动改性剂、铜粉按一定比例混合, 放入高速搅拌机中搅拌, 混合均匀, 实验配方如表 1 所示, 其中体积分数用量筒称量确定。

表 1 实验配方

原 料	体积份数/份					
铜 粉	5	10	20	40	60	80
UHMWPE	100					
流动改性剂	5					

(2) 试样成型加工

将混合好的原料分别在平板硫化机上模压成型, 压片的尺寸分别为 100 mm × 100 mm × 3 mm 和 100 mm × 100 mm × 1 mm。压片程序为先将预混料冷压, 然后在 240℃的条件下预热 20 min, 再压片 10 min, 其间排气 5 次, 卸压 5 次。热压结束后, 再将模具移至另一平板硫化机上冷压 15 min, 待模具温度接近室温时开模取样。将不同厚度的压片分别裁成标准试样。

1.4 性能测试及表征

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

弯曲强度按 GB/T 9341-2000 测试;

缺口冲击强度按 GB/T 1843 - 1996 测试;
HDT 按 GB/T 1634 - 2004 测试;
DSC 分析:准确称取 5 mg 模压试样,在 N₂ 保护下,以 50℃/min 的升温速率从室温加热至 180℃,并保温 3 min 以消除热历史,再以 10℃/min 的降温速率降温至室温,然后以 10℃/min 的升温速率升温到 180℃,比较复合材料的熔融行为和结晶行为;
UHMWPE 的结晶度 X_c 可以根据式 (1) 计算得到:

$$X_c = (\Delta H_f / \Delta H_f^i) \times 100\% \tag{1}$$

式中: H_f ——材料的实际放热焓, J/g;
 ΔH_f^i ——材料完全结晶时的放热焓, J/g。
热导率测试:试样尺寸为 8 mm × 8 mm × 1 mm;
SEM 观察:将试样在液氮中冷却后脆断,断面真空喷金后用 SEM 观察微观形态。

2 结果与讨论

2.1 导热性能

铜粉用量对复合材料导热性能的影响见表 2。

表 2 铜粉用量对复合材料导热性能的影响						
铜粉体积份数/份	0	10	20	40	60	80
热导率/W·(m·K) ⁻¹	0.49	0.52	0.55	0.95	1.74	2.45

由表 2 可知,随着铜粉用量的增加,材料的热导率也增大。当铜粉的用量低于 20 份时,材料的热导率随铜粉用量的增加而增大的幅度不大;当铜粉的用量大于 20 份时,材料的热导率随铜粉用量的增加而大幅度提高。究其原因,主要是由于当铜粉用量较少时,只能使铜粉颗粒粘接面的基体层厚度减薄,而不能使铜粉分散成连通的导热网络,故材料的热导率变化小;当铜粉的用量大于 20 份时,铜粉与铜粉接触面积增大,彼此之间形成导热链或导热网络^[7-8],因而使复合材料的热导率大幅度提高。当加入 80 份的铜粉时, UHMWPE 的热导率由 0.49 W/(m·K) 增大到 2.45 W/(m·K), 提高了 4 倍,具有较高的导热性能。

2.2 力学性能

表 3 示出铜粉用量对复合材料力学性能的影响。

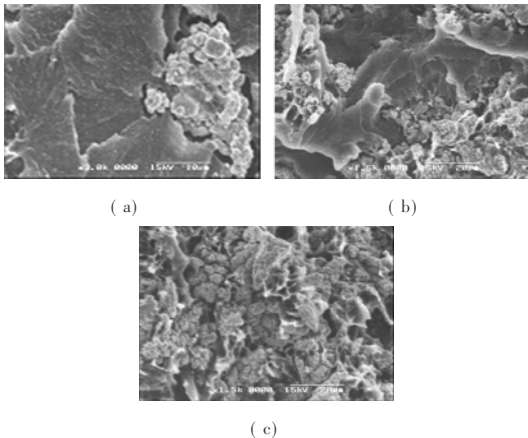
由表 3 可以看出,材料的拉伸强度和断裂伸长率随铜粉用量增加出现先增大后减小的趋势,当铜粉的用量为 20 份时,材料的拉伸强度和断裂伸长率达到最大值,而后随着铜粉用量的继续增加,材料的拉伸强度和断裂伸长率明显减小。当铜粉用量低于 40 份时,材料的缺口冲击强度随着铜粉用量的增加

表 3 铜粉用量对复合材料力学性能的影响				
铜粉体积份数/份	拉伸强度 / MPa	缺口冲击强度 /kJ·m ⁻²	断裂伸长率/%	弯曲强度 / MPa
10	25.83	54.69	319.9	15.75
20	33.35	59.05	350.4	19.97
40	23.96	64.76	243.1	22.32
60	16.22	44.94	41.92	22.64
80	15.24	30.10	35.92	22.02

而略有增大,当铜粉用量大于 40 份时,缺口冲击强度随铜粉用量的增加而急剧减小。这可能是因为少量铜粉分散较好,受到冲击时能有效吸收冲击能,但当大量铜粉存在时,分散不好,有明显的团聚,从而使缺口冲击强度减小。当铜粉用量较高时,由于铜粉与基体间高表面张力的作用,铜粉与基体间的作用力差,铜粉周围容易形成很多间隙,当施加张力时,基体易于被拉伸并从铜粉表面拉开。因此,高含量铜粉的复合材料拉伸强度和断裂伸长率很低。向 UHMWPE 中加入颗粒状铜粉会形成应力集中点,材料的缺陷增加,影响了基体的连续性,导致缺口冲击强度减小^[9]。

由表 3 还可以看出,随着铜粉用量的增加,弯曲强度不断增大,当铜粉用量大于 60% 时,弯曲强度有减小趋势。由于铜粉是刚性颗粒,少量的铜粉填入到基体中能够提高材料的弯曲强度。但是随着铜粉用量进一步增加,铜粉在基体中的分散性变差,团聚现象明显,而使材料中的应力集中点随铜粉用量的增加而增加,材料内部的缺陷也会逐渐增多,最终会降低材料的弯曲强度。

图 1 示出 UHMWPE/铜粉复合材料的断面 SEM 照片。



铜粉体积份数: a—10 份; b—40 份; c—80 份
图 1 UHMWPE/铜粉复合材料的断面 SEM 照片

由图 1 可知,铜粉用量增加时其团聚现象也较为明显,因此容易引起应力集中;但随着铜粉用量的

增加,铜粉之间的作用距离减小,能形成有效的导热链或导热网络,从而使导热性能提高。

2.3 热性能

(1) HDT

HDT 是材料耐热性的一个重要指标,提高材料的 HDT 能够扩大材料的应用范围。表 4 示出铜粉对复合材料 HDT 的影响。

表 4 铜粉对复合材料 HDT 的影响

铜粉体积份数/份	0	10	20	40	60	80
HDT/℃	45.1	63.0	82.0	85.8	87.8	92.9

由表 4 可知,随着铜粉用量的增加,复合材料的 HDT 明显增加,与纯 UHMWPE 相比,加入 80 份铜粉后,材料的 HDT 提高了约 48℃,表明铜粉能有效地提高复合材料的 HDT。这是由于铜粉本身具有高热导率,能很好地将热量传递散发,因此在 UHMWPE 中填充铜粉后,其散热性能变好。

(2) DSC 分析

UHMWPE 是一种易结晶的聚合物,其结晶性影响到聚合物的热性能和力学性能,其熔融行为则与热稳定性和加工性有关。笔者研究了不同铜粉用量下复合材料的结晶与熔融行为,如表 5 所示^[10]。

表 5 不同铜粉用量下复合材料的 DSC 参数^[1]

铜粉体积份数/份	$T_m/℃$	$T_c/℃$	$\Delta H/J \cdot g^{-1}$	实际 $X_c/\%$
0	136.61	119.32	125.0	43.3
5	135.12	117.84	113.2	45.0
10	135.63	118.68	89.8	42.6
20	135.75	118.93	52.5	40.4
40	135.18	119.02	38.3	38.6

注:1) T_m 为复合材料的熔点, T_c 为结晶温度, 实际 X_c 为排除了铜粉熔融热后 UHMWPE 的结晶度。

从表 5 可以看出,复合材料的 T_c 低于纯 UHMWPE,但复合材料的 T_c 随着铜粉用量的增加有所提高;复合材料的 T_m 比纯 UHMWPE 略有减小。综合来看,铜粉对复合材料的结晶与熔融行为影响不大。

由表 5 还可以看出,UHMWPE 的结晶度随着铜粉用量的增加先提高后降低,当铜粉用量为 5 份时,结晶度达到最大。这是由于铜粉加入到 UHMWPE 中后,在基体中形成结晶点,起到结晶成核剂的作用,使其结晶更完善,链段排列更规整,结晶尺寸更小,因此结晶度会有一定的提高。但随着铜粉用量

的继续增加,UHMWPE 的结晶度开始降低,这可能是由于结晶的过程是一个分子链段排列的过程,铜粉用量过高时,体系粘度变大,使得分子链段运动受阻,分子结晶度下降。

3 结论

(1) 铜粉的加入能有效地提高 UHMWPE 的热导率,并且其热导率随着铜粉用量的增加而提高,当铜粉用量为 80 份时,热导率可达 2.45 W/(m·K)。

(2) UHMWPE 的力学性能随铜粉用量的增加呈现先升高后降低的趋势。

(3) 铜粉的加入能提高 UHMWPE 的 HDT,改善 UHMWPE 的耐热性,且 UHMWPE 的 HDT 随着铜粉用量的增加而提高,当铜粉用量为 80 份时,HDT 由原来的 45.1℃增至 92.9℃。

(4) 铜粉的加入也影响了 UHMWPE 的结晶度,当铜粉用量低于 5% 时,结晶度有所提高,随着铜粉用量的继续增加,结晶度降低。

参考文献

[1] 王承鹤.塑料摩擦学——塑料的摩擦、磨损、润滑理论与实践[M].北京:机械工业出版社,1994.

[2] Song J. Effects of machining on tribological behavior of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) under dry reciprocating sliding[J]. Wear, 1999, 225 – 229: 716 – 723.

[3] Cooper J R, Dowson D, Fisher J. Macroscopic and microscopic wear mechanisms in ultrahigh molecular weight polyethylene[J]. Wear, 1993, 162 – 164: 378 – 384.

[4] 薛俊,陈树存,唐浩奎.超高分子量聚乙烯填料改性的研究[J].科技创新导报,2007(36):5 – 7.

[5] 周晓谦.超高分子量聚乙烯改性研究现状[J].齐鲁石油化工,2004,32(4):289 – 293.

[6] 李丽,王成国.导热塑料的研究与应用[J].高分子通报,2007(7):25 – 31.

[7] Boudenne A, Ibos L, Fois M, et al. Thermal properties of polypropylene/aluminum composites[J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2004, 42: 722 – 732.

[8] Boudenne A, Ibos L, Fois M, et al. Electrical and thermal behavior of polypropylene filled with copper particles[J]. Composites: Part A, Applied Science and Manufacturing, 2005, 36: 1545 – 1554.

[9] 闫久林,马云海,佟金.铜粉增强 UHMWPE 基复合材料的拉伸和冲击性能研究[J].电子显微学报,2006,25:146 – 147.

[10] 许红,陈卫红.化学交联超高分子量聚乙烯的结晶行为与力学性能分析[J].塑料,2004,33(1):1 – 4,26.

STUDY ON PROPERTIES OF COPPER POWDER FILLING UHMWPE
HEAT CONDUCTION MATERIAL

Tong Mingkang, Wu Xiuping, Qi Rongrong, Zhang Haiying

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT Copper powder filling ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) heat conduction materials were prepared, and the heat conduction properties, mechanical properties, thermal properties and micro-morphology of the materials were studied. The results indicated that the heat conductivity of UHMWPE could be improved with the addition of copper powder, and the heat conductivity and heat distortion temperature of the materials increased but the mechanical properties increased first and decreased behind with increasing of content of copper powder. DSC results showed that the crystallinity of UHMWPE increased a little when the content of copper powder was less, but it decreased when the content of copper powder increased.

KEYWORDS UHMWPE, copper powder, heat conduction property

欢迎订阅 2010 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 26 项国家、省部委级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA) 千种表。2010 年定价 13 元/期,全年 156 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获 6 项省部委级优秀期刊奖,被美国化学文摘(CA) 收录。2010 年定价 13 元/期,全年 78 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2009 年底共 37 卷 242 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2009 年底共 18 卷 71 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 500 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 200 元。

邮局汇款:

收款单位:山东省济南市 108 信箱杂志社

邮编:250031 传真:(0531) 85947355 85878057

电话:(0531) 85878057 85878223 85878278

银行汇款:

户 名:中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐 号:1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	13	8	104	116(两本)
2007	12	9	108	120(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
2009	12	12	144	156(两本)
2010	12	13	156	156(单册)
合 计	213		1000(优惠)	1100(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年 份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号 ~1998	9	3	27	33
1999 ~2001	14	4	56	62
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	78
2010	6	13	78	78(单册)
合 计	77		450(优惠)	500(优惠)