

PPS/ Al_2O_3 导热复合材料的性能及其应用^{*}

刘运春 殷 陶 陈元武 刘述梅 赵建青

傅 轶

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640) (广东银禧科技股份有限公司, 东莞 523187)

摘要 以微米级三氧化二铝(Al_2O_3)为导热填料,制备了聚苯硫醚(PPS)/ Al_2O_3 导热复合材料,研究了硅烷偶联剂表面改性对 PPS/ Al_2O_3 复合材料力学性能和导热性能的影响。研究表明,硅烷偶联剂对 Al_2O_3 的表面改性提高了 PPS/ Al_2O_3 导热复合材料的力学性能,且材料的热导率随着 Al_2O_3 含量的增加而增大,当 Al_2O_3 的质量分数为 70% 时,未改性和改性 Al_2O_3 填充 PPS 导热复合材料的热导率分别达到 $2.279 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 和 $2.392 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 后者的热导率在 Al_2O_3 含量较高时偏离 Agari 理论曲线。SEM 分析表明,改性 Al_2O_3 在 PPS 中分散均匀,两者结合紧密。经应用研究表明,PPS/改性 Al_2O_3 质量比为 40/60 的导热复合材料完全可满足发动机零部件、高耐热电子元器件对材料导热与力学性能的要求。

关键词 PPS Al_2O_3 复合材料 硅烷偶联剂 热导率

聚苯硫醚(PPS)结构中苯环与硫交替连接,分子链有着很大的刚性及规整性,作为结晶性聚合物具有较高的强度和模量,良好的制品尺寸稳定性,在高温、高湿条件下不变形并能保持优良的电绝缘性^[1]。在特种工程塑料中 PPS 的价格最接近通用工程塑料,目前我国 70% 的改性 PPS 用于电子电气行业。欧洲 2006 年 7 月开始执行的 RoHS 指令规定原有电子产品焊接工艺必须改为无铅焊接,这种焊接工艺用的锡炉温度较原工艺高很多,使许多电子元器件原来使用的塑料材料不再适用,需更换成耐温等级更高的材料,由此耐高温性能优良的 PPS 成为电子电气行业的首选材料。

高导热材料便于系统导热散热,提高电子产品的运行可靠性^[2]。随着电子元器件逐渐向小型化、集成化、多功能化方向发展,对电子元器件材料的导热性能提出了较高要求。氧化镁(MgO)、三氧化二铝(Al_2O_3)、氮化硅、氮化铝等无机粉体具有较高的导热系数,用其对 PPS 进行填充改性可以获得绝缘性好的导热 PPS 复合材料。无机粉体对 PPS 热导率的提高效果与它们的表面状态、填充量、形状、尺寸等有关。林晓丹等^[3]用硅烷偶联剂处理的 MgO 改性 PPS,当其质量分数为 70% 时,所得 PPS/ MgO 导热复合材料的热导率为 $1.631 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。在各种导热无机填料中, Al_2O_3 价格较低,对于导热改性研究具有较大意义。

笔者以微米级 Al_2O_3 为导热填料,重点研究了其表面改性对 PPS/ Al_2O_3 复合材料力学性能和导热性能的影响,并采用 Agari 导热模型对实验结果进行了拟合。该 PPS/改性 Al_2O_3 导热复合材料已进入工

业化生产,并在机械零部件、电子元器件中获得应用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PPS: 0220A9, 日本宝理塑料株式会社;

Al_2O_3 : 粒径 $2.5 \sim 5 \mu\text{m}$, 密度 $3.7 \text{ g}/\text{cm}^3$, 热导率 $32 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 佛山华雅超细粉体有限公司;

硅烷偶联剂: A-171, 市售。

1.2 主要设备、仪器

双螺杆挤出机: PolyLab OS RheoDriver7 型, 德国 Hakke 公司;

注塑机: JPH50 型, 广东泓利机器有限公司;

万能试验机: Roell Z010 型, 德国 Zwick 公司;

冲击试验机: Zwick I 型, 德国 Zwick 公司;

激光导热仪: LFA447 型, 德国 Netzsch 公司;

扫描电子显微镜(SEM): S4800 型, 日本日立公司。

1.3 试样制备

(1) Al_2O_3 的改性

将 Al_2O_3 分散在去离子水中, 搅拌约 1 h, 升温至 70°C , 加入硅烷偶联剂, 恒温搅拌约 1 h, 所得产物过滤、干燥, 经乙醇浸泡后抽滤, 最后在 100°C 下烘干备用。

(2) PPS/ Al_2O_3 导热复合材料试样制备

将 PPS 在 120°C 鼓风干燥 4 h 后, 按照表 1 配方

^{*} 粤港招标资助项目(2006168302)、广东省产学研资助项目(2006D90404016)

称取 PPS 和 Al₂O₃, 经双螺杆挤出机挤出造粒得到 PPS/Al₂O₃ 粒料。然后将粒料在 100 ℃ 烘干 4 h, 用注塑机注塑成标准试样。

表 1 PPS /Al₂O₃ 导热复合材料配方¹⁾

项 目	试样编号									
	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	B4	B5
PPS / %	70	60	50	40	30	70	60	50	40	30
未改性 Al ₂ O ₃ / %	30	40	50	60	70					
改性 Al ₂ O ₃ / %						30	40	50	60	70

注: 1) 质量分数。

1.4 性能测试

- 拉伸强度按 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。

导热性能按 ASTM E 1461 - 07 测试, 圆片试样直径为 12.7 mm, 厚 2 mm。测试温度为 30 ℃, 计算模型为 Cowan + 脉冲修正模型, 计算范围为 10 倍升温时间。

SEM 形态观察: 将试样冲击断面喷金处理后用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 PPS/Al₂O₃ 导热复合材料的力学性能

Al₂O₃ 含量对 PPS/Al₂O₃ 导热复合材料力学性能的影响见表 2。

表 2 Al₂O₃ 含量对 PPS/Al₂O₃ 导热复合材料力学性能的影响

试样编号	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / GPa	缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²
纯 PPS	76.7	18	113	3.3	4.7
A1	72.6	14	115	3.9	5.2
A2	77.2	9	130	5.2	5.9
A3	73.6	10	129	6.5	5.0
A4	72.2	10	129	7.6	4.6
A5	69.8	7	107	11.3	3.5
B1	80.4	13	129	4.9	8.0
B2	80.3	11	129	5.8	7.5
B3	80.1	10	131	6.5	6.7
B4	79.8	8	139	7.8	5.9
B5	77.6	6	134	10.5	4.6

从表 2 可以看出, 当 Al₂O₃ 未改性时, A 类导热复合材料的拉伸强度低于纯 PPS 的拉伸强度; 而 Al₂O₃ 经 A - 171 改性后, B 类导热复合材料的拉伸强度则高于纯 PPS 的拉伸强度。这是由于硅烷偶联剂改善了 Al₂O₃ 与 PPS 基体间的界面粘结性, 从而提高了复合材料的拉伸性能^[4], 但拉伸强度随着改性 Al₂O₃ 含量的增加略有下降。同样 A、B 两类 PPS/Al₂O₃ 导热复合材料的弯曲强度也随着 Al₂O₃ 含量的增加而先提高后降低, 最大弯曲强度出现在

改性 Al₂O₃ 质量分数为 60% 处, 这与林晓丹等^[3] 报道的 MgO 填充 PPS 的规律基本一致。两类导热复合材料的弯曲弹性模量均在 Al₂O₃ 质量分数为 70% 时达到最大值, 这主要是受 Al₂O₃ 高硬度的影响。加入改性 Al₂O₃ 能明显提高导热复合材料的缺口冲击强度, 当改性 Al₂O₃ 质量分数达到 70% 时, 导热复合材料的缺口冲击强度才下降到与纯 PPS 相当的水平, 且仍能很好地挤出和注射成型加工, A 类导热复合材料的缺口冲击强度比含相同含量填料的 B 类材料低。

2.2 PPS/Al₂O₃ 导热复合材料的导热性能

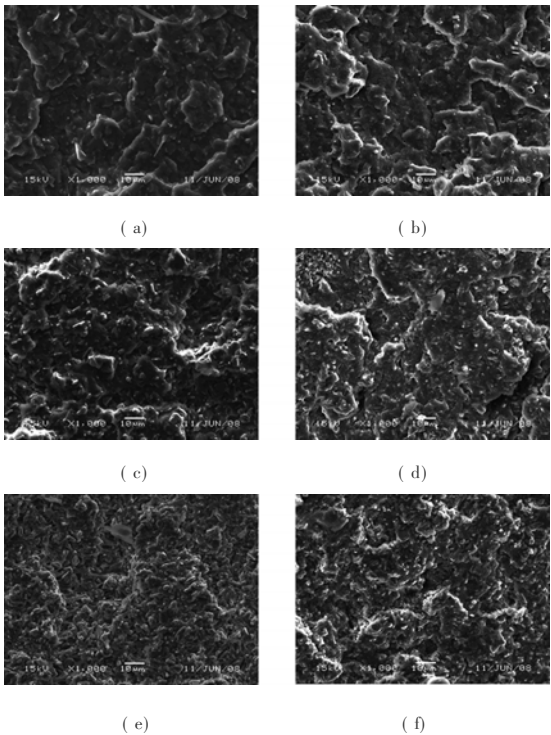
表 3 给出了不同 Al₂O₃ 含量下 PPS/Al₂O₃ 导热复合材料的热导率。

表 3 不同 Al₂O₃ 含量下 PPS/Al₂O₃ 导热

复合材料的热导率 W / (m · K)										
纯 PPS	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	B4	B5
0.313	0.443	0.763	0.822	1.274	2.279	0.651	0.845	0.972	1.393	2.392

从表 3 可以看出, 随着 Al₂O₃ 含量的增加, A 类和 B 类 PPS/Al₂O₃ 导热复合材料的热导率均有增加, 这是添加型导热复合材料的普通特征^[5]。

图 1 给出了 PPS/Al₂O₃ 导热复合材料冲击断面的 SEM 照片。从图 1a、图 1b 可见, 在低填料用量



a—A1 试样; b—B1 试样; c—A3 试样;
d—B3 试样; e—A5 试样; f—B5 试样

图 1 PPS/Al₂O₃ 导热复合材料 SEM 照片

下, 导热 Al_2O_3 粒子被 PPS 基体树脂包裹, 相互接触几率小, 导热通路少; 随着填料用量的增加(图 1c、图 1d), 导热 Al_2O_3 粒子堆积紧密, 相互接触, 使热流沿热导率很高的填料通过, 而较少穿过高热阻的树脂层, 形成了导热通路; 在高含量 Al_2O_3 (见图 1e、图 1f) 时, 导热复合材料的热导率显著升高。对比 A、B 两类 PPS/ Al_2O_3 复合材料, 经过硅烷偶联剂改性处理过的 B 类 PPS/ Al_2O_3 复合材料的热导率高于同样添加量下未改性的 A 类复合材料, 这与唐明明等^[6]的报道结果相反。其原因可以从复合材料的内部结构中寻找。从图 1 还可看出, 改性 Al_2O_3 与 PPS 结合更紧密, 分散也比较均匀, 这样 PPS 与 Al_2O_3 的两相界面热阻降低, 改善了 PPS/ Al_2O_3 复合材料的热传导, 而唐明明等的报道中偶联剂是直接加入到基体橡胶与导热填料中共混, 偶联剂的加入并没有改善填料与基体树脂间的界面粘结情况, 从而导致复合材料的热导率没有明显提高甚至有所下降。

2.3 导热模型拟合

为了更好地探讨导热复合材料的热导规律, 引用 Agari 导热模型^[7]:

$$\lg K = V_i C_2 \lg K_i + (1 - V_i) \lg (C_1 K_p) \tag{1}$$

- 式中: K ——复合材料的导热系数;
 V_i ——导热填料体积分数;
 K_i ——导热填料的导热系数;
 K_p ——聚合物的导热系数;
 C_1 ——影响结晶度和聚合物结晶尺寸因子;
 C_2 ——形成导热粒子导热链自由因子。

C_2 体现了形成导热链的难易程度, $1 \geq C_2 \geq 0$ 。粒子越容易形成导热链, 粒子对导热复合材料导热性的影响越大, C_2 就越接近 1。将纯 PPS 和导热 Al_2O_3 的导热系数分别代入上式, 将其转换为关于 $\lg K$ 和 V_i 的线性方程如下:

$$\lg K = [1.5C_2 - \lg(0.313C_1)] V_i + \lg(0.313C_1) \tag{2}$$

首先处理 A 类导热复合材料, 选择体积分数为 30%、40%、50% 和热导率代入 (2) 式中, 对其进行线性回归分析可得到 $\lg(0.313C_1) = -0.565$, $[1.5C_2 - \lg(0.313C_1)] = 2.115$, 根据 Agari 模型模拟出几种导热复合材料的理论导热曲线如图 2 所示。使用体积分数为 32.5% 和 42.9% (分别对应质量分数 60% 和 70%) 的热导率作为验证: 在 Agari 理论曲线上, 其热导率分别为 $1.325 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 和 $2.200 \text{ W}/$

$(\text{m} \cdot \text{K})$, 与实验值 $1.274 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 和 $2.279 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 十分接近。由图 2 还可看出, 实验所得的 A 类导热复合材料的热导率数据与 Agari 理论曲线较为相近。这在一定程度上验证了 Al_2O_3 导热填料用量较多时在 PPS 基体中形成了导热通路, 对于导热性的急剧提高起到了主要作用。

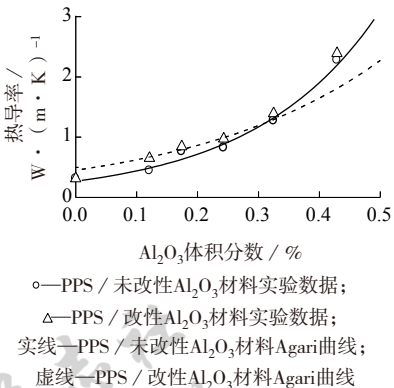


图 2 几种 PPS/ Al_2O_3 导热复合材料热导率的实验数据与 Agari 理论曲线

从图 2 还可知, 改性 Al_2O_3 在较高添加量时, 实验数据与理论曲线存在较大的偏差, 这可能是由于该模型虽然考虑了形成导热链的因子, 却没考虑偶联剂处理改善两相的界面、减小热阻对导热复合材料热导率的影响, 对导热模型的修正有待进一步深入研究。

2.3 PPS/改性 Al_2O_3 导热复合材料的应用

广东银禧科技股份有限公司在 B4 配方的 PPS/ Al_2O_3 体系中添加高温抗氧化剂、黑色母料, 生产出热导率为 $1.2 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 的导热复合材料, 产品性能基本接近小试水平, 具体产品质量控制指标如表 4 所示, 完全满足发动机零部件、高耐热电子元器件对材料导热与力学性能的要求。

表 4 PPS/改性 Al_2O_3 导热复合材料产品的质量控制指标

项 目	产品性能指标
拉伸强度 /MPa	≥ 75
断裂伸长率 /%	≥ 2
弯曲强度 /MPa	≥ 130
弯曲弹性模量 /GPa	≥ 7.5
缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	≥ 5.0
热导率 /W · (m · K) ⁻¹	≥ 1.2
热变形温度 /℃ (1.82 MPa)	≥ 250

3 结论

(1) 用硅烷偶联剂对 Al_2O_3 进行表面处理, 可提高 PPS/ Al_2O_3 导热复合材料的力学性能, 且在改性 Al_2O_3 质量分数为 70% 时, 仍能很好地挤出和注射成型加工。

(2) PPS/Al₂O₃ 导热复合材料的热导率随着 Al₂O₃ 含量的增加而增大。在其质量分数为 70% 时, PPS/未改性 Al₂O₃ 和 PPS/改性 Al₂O₃ 导热复合材料的热导率分别达到 2.279、2.392 W/(m·K)。

(3) 用硅烷偶联剂对 Al₂O₃ 进行表面处理后, Al₂O₃ 与 PPS 基体间的界面粘结性提高, 两相间的热阻减小, 使得 PPS/Al₂O₃ 导热复合材料的热导性能提高。Agari 模型没有考虑两相界面间热阻, 在改性 Al₂O₃ 添加量多的情况下对 PPS 导热复合材料的预测与实验数据有所偏离。

(4) 广东银禧科技股份有限公司生产的 PPS/改性 Al₂O₃ 导热复合材料(40/60) 已获工业应用。

参考文献

[1] 杨杰. 聚苯硫醚树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社,

2006: 40.

- [2] 李丽, 王成国. 导热塑料的研究与应用[J]. 高分子通讯, 2007 (7): 25 - 30.
- [3] 林晓丹, 曾幸荣, 张金柱, 等. PPS 导热绝缘塑料的制备及性能研究[J]. 塑料工业, 2006(3): 65 - 67.
- [4] 幸松民, 王一路. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [5] Xu Yunsheng, Chung D D L, Mroz C. Thermally conducting aluminum nitride polymer-matrix composites[J]. Composites: Part A, 2001, 32(12): 1749 - 1757.
- [6] 唐明明, 容敏智, 马传国, 等. Al₂O₃ 的表面处理及粒子尺寸对 SBR 导热橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(2): 104 - 107.
- [7] Agari Y, Uno T. Estimation on thermal conductivity of filled polymer[J]. Journal Applied Polymer Science, 1986, 32(5): 705 - 712.

PROPERTIES AND APPLICATION OF PPS/ALUMINA THERMAL CONDUCTIVE COMPOSITES

Liu Yunchun, Yin Tao, Chen Yuanwu, Liu Shumei, Zhao Jianqing

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Fu Yi

(Guangdong Silver Age Sci & Tech Co. Ltd., Dongguan 523187, China)

ABSTRACT Micro-alumina particle was used as thermal conductive fillers of polyhenylene sulfide (PPS). The influences of surface modification of alumina particles by silane coupling agent A-171 on mechanical performance and thermal conductivity of PPS/Al₂O₃ composites were evaluated. The results showed that mechanical properties of PPS/Al₂O₃ composites were enhanced by modification of Al₂O₃, and the thermal conductivity of PPS/Al₂O₃ composites increased with the increase of Al₂O₃ content. In the case of 70% content of unmodified or modified Al₂O₃, the composites received the thermal conductivity of 2.279 W/(m·K) and 2.392 W/(m·K), respectively. The thermal conductivity of composites filled with 70% modified Al₂O₃ deviated the Agari curve. The result of SEM micrograph indicated that silane coupling agent enhanced the compatibility between Al₂O₃ and PPS. The application results showed that the thermal conductivity and mechanical performance of PPS/modified Al₂O₃ (40/60) composites could satisfy the requirements of engine components and high heat resistant electronic parts.

KEYWORDS PPS, Al₂O₃, composite, silane coupling agent, thermal conductivity

鞍山君利工程塑料有限公司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业, 生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高级工程师、中国塑料加工工业协会专家委员会专家赵文聘负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品, 为客户创造价值”。公司通过 ISO9001:2000 国际质量管理体系认证。公司宗旨: 信誉第一; 质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

- 改性品种: PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC 等系列改性塑料。
- 适用行业: 家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经理: 徐长旭 13604228259, xuchangxu315@163.com

总工: 赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@163.com

地址: 辽宁省鞍山市腾鳌镇黄县 邮编: 114225

电话: 0412 - 8935903 传真: 0412 - 8935803