

玻纤增强 PPS /MgO 绝缘导热复合材料的研究^{*}

覃碧勋 唐敬海 柯金成 李 卫 宁世耀

(东莞金富亮塑胶颜料有限公司, 东莞 523285)

摘要 通过双螺杆挤出机将聚苯硫醚(PPS)与 MgO 混合挤出,同时添加玻璃纤维(GF)挤出造粒制备了玻纤增强 PPS/MgO 绝缘导热复合材料。研究了材料的导热性能与 MgO 含量的关系。研究发现,材料的热导率随 MgO 含量的增加而增大;GF 替代部分 MgO 后,导热性能有所降低,但拉伸强度和冲击强度等力学性能得到提高;偶联剂用量在 0.5% 时可提高 PPS/MgO 绝缘导热复合材料的热导率。

关键词 聚苯硫醚 玻璃纤维 绝缘导热复合材料 热导率

在电子技术领域,由于电子线路的集成度越来越高,热量的聚积越来越多,热量的集聚导致器件温度升高,工作稳定性降低。因此,一些电子电器用材料要求具有较高的导热性能,以便热量迅速散发,达到降温的目的。对于需要绝缘散热的器件多利用高导热陶瓷如氮化铝、氮化硼等。由于陶瓷产品的加工难度高、易破裂,人们开始寻求容易加工、耐冲击性能好的聚合物来制备绝缘导热复合材料。

目前一般热交换用的绝缘导热复合材料基体为聚丙烯(PP)、聚氯乙烯等,导热填料主要有石墨、铝和铜粉及其纤维。随着电子电器产业的迅猛发展,对绝缘导热塑料的需求越来越高,如电路板绝缘材料、散热器器件(如 CPU 散热器)、CPU 风扇、电子隔离板、移动通信设备的外壳等。它们要求既绝缘又导热,加工容易,成本低。

林晓丹等^[1]报道了一种以大颗粒导热粉体为主要填料的注射成型的绝缘导热塑料。该绝缘导热塑料通过增大导热粉体的填充量并复配细颗粒导热粉体增加导热网络的联通以及添加润滑剂来保证一定的注射流动性,具有较高的导热性能和良好的加工性能。但是其力学强度低,特别是弯曲、扭曲性能较差。因此,笔者采用在聚苯硫醚(PPS)/MgO 体系中填充玻璃纤维,制备了 GF 增强 PPS/MgO 绝缘导热复合材料,在保持一定导热性能的前提下,提高了材料的物理、力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PPS: PPS-hb, 四川得阳科技股份有限公司;

MgO: TNM-1(45~630 μm), 上海振泰化工总厂;

无碱 GF: ER13-2000-988, 巨石集团有限公司;

硅烷偶联剂: KH-560, 市售。

1.2 主要仪器、设备

双螺杆挤出机: SHJ-36 型, 南京杰恩特机电有限公司;

注塑机: KS-70S 型, 日本川口公司;

液晶电子拉力试验机: XLD-10 型, 承德金建检测仪器有限公司;

冲击试验机: XJU-22 型, 承德试验机有限公司;

激光导热仪: LFA447 型, 德国耐驰公司;

高阻仪: RP2680 型, 北京瑞普电子仪器厂。

1.3 试样制备

先将 MgO 与偶联剂在高速混合机中混合 3 min, 然后按表 1 配方加入 MgO 和充分干燥的 PPS 并混合均匀。将混合物料投入挤出机料斗中, 并添加 GF, 经双螺杆挤出机挤出、造粒, 得到 GF 增强 PPS/MgO 绝缘导热复合材料粒料。将该粒料充分干燥后, 用注塑机注射试样。

表 1 试样配方

项 目	编 号									
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
PPS 质量分数 /%	49.5	44.5	39.5	34.5	39.5	29.5	39.5	29.5	29.5	24.5
MgO 质量分数 /%	50	55	60	65	50	60	40	50	55	70
GF 质量分数 /%					10	10	20	20	15	5
偶联剂质量分数 /%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

GF 的含量的取值是测试试样经马福炉高温裂解的残余物经酸洗后的剩余物除以初始试样的质量减去配方中 MgO 的质量而得到的。

1.4 性能测试及表征

缺口冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试;

^{*} 粤港关键领域重点突破项目招标东莞专项资助项目 (2006168304)

拉伸强度按 GB/T 1040 - 1992 测试;
弯曲强度按 GB/T 9341 - 2000 测试;
电性能按 GB/T 1410 - 1989 测试;
热扩散率采用激光导热仪测试,圆形试样厚度为 2 mm,直径为 12.7 mm,测试温度为 30 ℃。
热导率(λ)按(1)式计算。

$$\lambda = \rho_p a \tag{1}$$

式中: ρ ——密度,按配比根据 MgO 和 PPS 的密度(3.58、1.3 g/cm³)计算;
 c_p ——比热容,以 MgO 和 PPS 的比热容(分别按 0.94、1.19 kJ/g · K 计)据配方质量分数计算;
 a ——热扩散率。

2 结果与讨论

2.1 MgO 含量对 PPS/MgO 绝缘导热复合材料热导率和力学性能的影响

MgO 是一种高热导率的填料,其热导率为 40.9 W/(m · K)。MgO 含量对 PPS/MgO 复合材料性能的影响列于表 2。从表 2 可见,随着 MgO 含量的增加,PPS/MgO 绝缘导热复合材料的拉伸强度呈下降趋势,当 MgO 的质量分数为 65%(4[#]试样)时拉伸强度为 36.28 MPa;而 PPS/MgO 复合材料的弯曲强度则没有显著变化;缺口冲击强度的波动则很大,相对平均值上下波动达到 10.1%~16.9%。其原因可能是因为填充量较多使 MgO 难以与 PPS 基体混合均匀,从而造成制品许多缺陷。随着 MgO 含量的增加,热导率则有规律的增加,在其质量分数为 65%时,热导率达到 1.463 W/(m · K),可满足一般性绝缘导热复合材料的要求。但是由于材料的缺口冲击强度偏低,这种简单混合制备的 PPS/MgO 绝缘导热复合材料的使用受到限制,需要进行增强以扩大其使用范围。

表 2 MgO 含量对 PPS/MgO 绝缘导热复合材料力学性能和热导率的影响

项 目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
拉伸强度/MPa	42.33	38.64	39.50	36.28
弯曲强度/MPa	78.64	81.76	78.64	80.92
缺口冲击强度/kJ · m ⁻²	2.07	1.56	2.02	1.86
热导率/W · (m · K) ⁻¹	0.611	0.687	0.812	1.463

2.2 GF 含量对 PPS/MgO 绝缘导热复合材料性能的影响

表 3 列出 GF 含量对 PPS/MgO 绝缘导热复合材料力学性能、热导率及电性能的影响。从表 3 可看出,随着 GF 的加入,PPS/MgO 复合材料的拉伸强度

表 3 GF 含量对 PPS/MgO 绝缘导热复合材料力学性能、热导率和电性能的影响

项 目	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
拉伸强度/MPa	53.5	56.4	57.2	59.8	57.0	52.5
弯曲强度/MPa	90.31	86.49	95.45	91.21	89.05	86.32
缺口冲击强度/kJ · m ⁻²	4.80	4.30	5.20	5.00	4.90	4.30
热导率/W · (m · K) ⁻¹	0.632	1.302	0.604	0.756	0.863	1.696
体积电阻率/Ω · cm	2.21 × 10 ¹³	5.62 × 10 ¹²	3.34 × 10 ¹³	7.62 × 10 ¹³	1.18 × 10 ¹²	9.86 × 10 ¹²
表面电阻率/Ω	5.41 × 10 ¹⁶	8.32 × 10 ¹⁵	3.48 × 10 ¹⁵	7.21 × 10 ¹⁵	8.85 × 10 ¹⁵	1.21 × 10 ¹⁶

大幅度提高,且弯曲强度和缺口冲击强度也有显著提高。其中,5[#]试样与 1[#]试样相比,拉伸强度提高了 26%,弯曲强度也提高了约 15%,缺口冲击强度提高最大,达到 132%。继续增加 GF 含量,当其质量分数达 20%(7[#]、8[#]试样)时,复合材料的力学强度与 GF 的质量分数为 10%时相比没有明显增加。其它不同 MgO 与 GF 含量的试样,尽管 GF 含量差别较大,但力学性能的差别较小,但都比不含 GF 的试样有显著提高。10[#]试样的拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度分别较 1[#]试样提高了 24%、9.7% 和 108%,与国外有关导热塑料性能相比^[2],表 3 中的力学性能数据说明添加 GF 后的复合材料可达到国外标准要求。

由表 3 可知,GF 的加入可使材料的热导率提高。这是因为 GF 的热导率比 PPS 高,但比 MgO 低,随着 GF 含量的增加,PPS 相对减少,从而使材料的热导率提高,但提高幅度不如相同含量的 MgO 的高。比较 1[#]与 5[#]试样,当 GF 的质量分数为 10%时,GF 增强 PPS/MgO 复合材料的热导率增加了 3.4%;而 1[#]与 8[#]试样相比,当 GF 的质量分数增加到 20%时,GF 增强 PPS/MgO 复合材料的热导率增加了 23.7%,这明显低于添加 MgO 后 PPS/MgO 复合材料的热导率增加的幅度。从 1[#]试样到 3[#]试样,MgO 的质量分数增加了 10%,而 PPS/MgO 绝缘导热复合材料的热导率增加了 32.8%。8[#]试样与 9[#]试样相比,GF 和 MgO 的总含量基本相同,力学性能也基本一致,但热导率差别明显,MgO 含量高的 9[#]试样的热导率明显高于 8[#]试样。7[#]与 8[#]试样相比,MgO 的质量分数增加了 10%,GF 增强 PPS/MgO 复合材料的热导率增加了 25.2%。这与未添加 GF 的试样(1[#]与 3[#])相比,PPS/MgO 复合材料的热导率增幅减少了约 7%。绝缘导热复合材料的热导率在填料较多时的快速增加是因为填料达到一定量时导热网络开始建立,即使填料有少量的增加也可使导热网络

大大增加^[3]。而在初期由于导热网络尚未形成, 增加填料并不能形成新的导热网络, 因此热导率的增加有限。

由表 3 可知, PPS/MgO 绝缘导热复合材料的体积电阻率达到 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 数量级, 表面电阻率达到 $10^{15} \Omega$ 数量级, 属于绝缘材料范围。PPS/MgO 绝缘导热复合材料的体积电阻率接近 MgO 的体积电阻率, 而表面电阻率则大大高于 MgO 的表面电阻率。这是因为注射试样过程中, PPS 迁移到表面所致。刘苏芹等^[4]在研究炭黑填充 PP 抗静电塑料中发现, 炭黑含量较低时, 注射试样的表面电阻率比模压试样高约 10 个数量级。这说明试样制备方式对材料的表面电阻率产生重要影响, 这也是导致该研究中高表面电阻率的原因。

2.3 偶联剂用量对 PPS/MgO 绝缘导热复合材料热导率的影响

图 1 是偶联剂含量对 PPS/MgO 绝缘导热复合材料热导率的影响。从图 1 可见, 偶联剂质量分数为 0.5% 时, PPS/MgO 绝缘导热复合材料的热导率出现最大值。而继续增加偶联剂时, 热导率又降低。这是因为多余的偶联剂会在填料的表面形成阻碍声子传播的液膜^[5]。

3 结论

(1) PPS/MgO 绝缘导热复合材料的热导率随 MgO 含量的增加而增加, 少量的 GF 可显著提高材料的力学性能, 使 PPS/MgO 绝缘导热复合材料的热

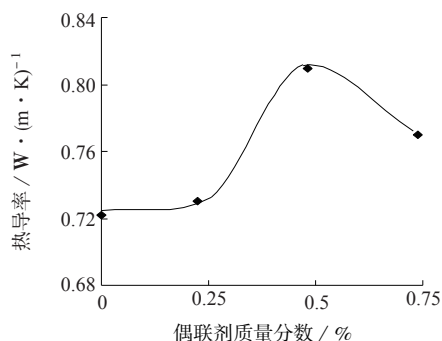


图 1 偶联剂含量对绝缘导热复合材料热导率的影响

导率也稍有提高。

(2) MgO 的质量分数为 50% ~60%, GF 的质量分数为 10% 时, 材料的综合性能较好, 可满足一般绝缘导热复合材料的性能要求。

(3) 偶联剂质量分数为 0.5% 时, 对绝缘导热复合材料的热导率贡献最大。

参考文献

- [1] 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, 34(3): 65-67.
- [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, 30(2): 27-29.
- [3] Hatsuo I, Sarawut R. Very high thermal conductivity obtained by boron nitride-filled polybenzoxazine[J]. Thermochimica Acta, 1998, 320: 177-186.
- [4] 刘苏芹, 徐洪波, 吕召胜, 等. 抗静电聚丙烯电机塑料风叶的研制[J]. 工程塑料应用, 2007, 35(5): 48-50.
- [5] 张猛, 高彦芳, 卓巍, 等. 液晶聚酯/氮化铝复合基板材料制备中偶联剂的应用[J]. 复合材料学报, 1998, 15(3): 71-74.

STUDY ON GLASS FIBER REINFORCED INSULATING THERMAL CONDUCTIVE PPS/MgO COMPOSITE

Qin Bixun, Tang Jinghai, Ke Jincheng, Li Wei, Ning Shiyao

(Dongguan Jinfuliang Plastic Pigments Co. Ltd., Dongguan 523285, China)

ABSTRACT Insulating thermal conductive PPS/MgO composites were prepared by compounding PPS, MgO and glass fiber with a twin screw extruder. It was found that thermal conductivity of composites increased with the increases of MgO content. The addition of glass fibers reduced thermal conductivity slightly, however, the mechanical properties such as tensile strength and impact strength increased. Addition of coupling agent KH-560 could increase the thermal conductivity. A maximum effect appeared at 0.5% usage of KH-560.

KEYWORDS PPS, glass fiber, insulating thermal conductive composite, thermal conductivity

罗地亚智能型聚酰胺纺织材料可调节体温

罗地亚公司推出了一项新型聚酰胺 66 “智能”纱——Emana, 内含有专利添加剂, 可以使产品具有体温调节性能和改善血液微循环的作用。

Emana 是罗地亚巴西研发实验室的一项专有技术。该实验室经研究发现, 采用 Emana 技术制造的运动服与其它产品相比可以提高 41% 的体温调节作用, 并可减少 35% 的乳酸积累, 从而消除肌肉疲劳。同样的研究还表明该产品舒

适度明显改善, 有利于减少脂肪, 并可提高 18% 的皮肤弹性。

该纱的“智能”特性是即使经过反复搓洗后也不会消失或退化。Emana 具有聚酰胺材料所有的重要性质, 如手感很柔软, 易护理, 具有良好的热阻性和弹性, 为消费者们提供了不同寻常颜色和设计的运动服、内衣和衬衣等。它已通过了 I 类的 OEKO-TEX Standard 100 认证, 该产品不含任何有害物质。

(中聚网)