

PA66 导热绝缘塑料的制备与性能^{*}

林晓丹 曾幸荣

张金柱 张贞祥 徐迎宾

(华南理工大学材料学院, 广州 510640) (广州花都科苑企业有限公司, 广州 510860)

摘要 通过尼龙 66 (PA66) 与大粒径 MgO 共混经双螺杆挤出机挤出制备了导热绝缘塑料。研究了热导率与 MgO 填充量的关系。该导热绝缘塑料的热扩散系数和热导率随 MgO 填充量的增加而增大。在 MgO 填充量达到 70% 时, 热导率达到 $1.9 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 同时仍保持较好的力学性能和一定的电绝缘性能。热失重分析表明, 该导热绝缘塑料的热分解温度受 MgO 填充量的影响, 有约 10°C 的变化, 低填充量 (40% 和 50%) 时, 因 MgO 具有良好的导热性能, 试样中的 PA66 几乎完全被分解汽化。

关键词 导热绝缘塑料 热扩散系数 热导率 热失重 尼龙 66

在电子技术领域, 由于电子线路的集成程度越来越高, 热量的聚集越来越多。热量的聚集导致电子器件温度升高, 工作稳定性降低。根据 Arrhenius 公式, 温度每升高 10°C , 电子器件的寿命降低 $1/2$ 。因此, 要求用于电子器件的封装材料具有高导热性能, 以便热量迅速传导出来, 达到降温的目的。在航天领域, 由于缺少空气的热传导作用, 必须考虑电子器件的导热问题。据 Cool Polymers 公司网站介绍, 美国 NASA 2005 年发射的彗星撞击探测器上就使用了由该公司开发的导热塑料 D3604。此外普通生热电器产品, 如可擦写光盘、复印机导辊等也采用了导热塑料。其它电子器件如电磁阀门、电容器注塑包封塑料等也必须使用导热绝缘塑料。目前国内对不同领域的导热绝缘复合材料的研究报道多是导热绝缘胶粘剂^[1~3]、导热绝缘橡胶^[4,5]、导热绝缘灌封材料^[6~8], 而对导热绝缘塑料的研究很少。国外导热绝缘塑料已商品化^[9], 在商业仪器、自动化设备、齿轮、轴承、移动电话、发动机罩、灯箱等方面得到了广泛的应用。

笔者对 MgO 填充尼龙 66 (PA66) 的有关性能进行了初步研究。以期推动国内有关导热绝缘塑料的研究, 为工业市场提供性能优良的新材料。

1 实验部分

1.1 原材料

PA66: A3, 巴斯夫公司;

MgO: TNM-1, 上海振泰化工总厂;

偶联剂: KH-560, 市售。

1.2 设备及仪器

双螺杆挤出机: TSE-40 型, 南京瑞华机械电子有限公司;

注塑机: LY120-PC 型, 花都利源机械有限公

司;

拉力试验机: RGT-10 型, 深圳市瑞格尔仪器有限公司;

冲击试验机: XJJ-50 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;

热重分析仪: TG209 型, 德国耐驰公司。

1.3 试样制备

将 PA66 充分干燥, 按表 1 配比称取 MgO 与偶联剂, 在高速混合机中混合 3 min, 根据配比共分 4 组, 每组 10 kg, 按 MgO 填充量由低到高顺序经双螺杆挤出机挤出造粒。将粒料充分干燥后, 用注塑机注塑成标准试样。

表 1 PA66 导热绝缘塑料配方 %

材料	PA-1	PA-2	PA-3	PA-4
MgO	40	50	60	70
PA66	59.6	49.6	39.6	29.6
KH-560	0.4	0.4	0.4	0.4

1.4 性能测试及表征

冲击强度按照 GB/T 1043-1993 测试;

拉伸强度按照 GB/T 1040-1992 测试;

弯曲性能按照 GB/T 9341-2000 测试;

电性能按照 GB/T 1410-1989 测试;

热扩散系数 (α) 使用激光导热仪测试;

热导率按下式计算: $\lambda = \rho_p \alpha$

式中: ρ ——试样密度, 根据 MgO 和 PA66 的密度按配方比例计算;

c_p ——试样的比热容, 以 MgO 和 PA66 的比热

* 广州市科技攻关计划项目 (2004Z3-D0161)

收稿日期: 2006-01-12

容(分别按 0.94 kJ/(g·K) 和 1.67 kJ/(g·K) 据质量分数计算。

热失重测试气氛是高纯氮,气流速度为 40 mL/min,升温速率为 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 MgO 填充量对材料力学性能的影响

MgO 填充量对 PA66 复合材料力学性能的影响列于表 2。从表 2 可见,随 MgO 填充量的增加,材料的拉伸强度提高,当 MgO 填充量为 50% 时,拉伸强度达到最大值,随后慢慢降低,填充量达到 70% 时,拉伸强度仍然达 41.4 MPa。比填充量为 50% 时降低了 20%。弯曲强度的变化趋势与拉伸强度一致,在 MgO 填充量为 50% 时达最大值,到 70% 时其强度相对于 50% 时降低 22%,与拉伸强度的减幅差不多。这种变化趋势与普通填料填充聚合物的强度变化相一致。弯曲弹性模量则随 MgO 填充量的增加而提高。而复合材料的缺口冲击强度和冲击强度在本研究范围内变化不大,高低相差在 10% 以内。较高的冲击强度出现在 MgO 填充量为 70% 时(达到 5.9 kJ/m²),较高的缺口冲击强度出现在 MgO 填充量为 60% 时(达到 3.6 kJ/m²)。这可能是高填充量时形成的 MgO 导热网络有利于快速分散冲击能所致。

表 2 MgO 填充量对 PA66 复合材料力学性能的影响

项目	PA-1	PA-2	PA-3	PA-4
拉伸强度/MPa	50.5	52.3	48	41.4
弯曲强度/MPa	90.33	91.27	85.95	70.61
弯曲弹性模量/GPa	3.48	4.55	5.5	6.62
缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	3.1	3.4	3.6	3.3
冲击强度/kJ·m ⁻²	5.4	5.4	5.4	5.9

2.2 MgO 填充量对材料导热绝缘性能的影响

表 3 是 MgO 填充量对 PA66 复合材料导热绝缘性能的影响。

表 3 MgO 填充量对 PA66 复合材料导热绝缘性能的影响

项目	PA-2	PA-3	PA-4
热扩散系数/mm ² ·s ⁻¹	0.162	0.311	0.757
热导率/W·(m·K) ⁻¹	0.36	0.74	1.90
体积电阻率/Ω·cm ⁻¹			7.34×10 ¹²
表面电阻率/Ω			7.14×10 ¹⁶

从表 3 可见,随 MgO 填充量的增加,热扩散系数和热导率逐渐升高。热导率在 MgO 填充量为 70% 时达到 1.9 W/(m·K),该数值接近 Kondo Toshiki^[10]报道的最高热导率 2.1 W/(m·K)。在 Kondo Toshiki 的专利中,MgO 的填充量高达 80%,MgO 的粒径为 10~12 μm。由于加工设备的限制和

配方过于简单,笔者虽然采用了更大粒径的 MgO(约 45~350 μm),但填充量只能达到 70%。由于大粒径填料的界面面积大为减小,与之相关的界面热阻也相应减少。因此采用大粒径 MgO,通过进一步提高填充量可望大幅度提高复合材料的热导率。

PA66 复合材料的电性能只选择测定了热导率最高的试样。其体积电阻率为 10¹² Ω·cm 数量级,比一般塑料的低。这是因为 MgO 本身的体积电阻率为 10⁹ Ω·cm 数量级,比较低。试样表面电阻率为 10¹⁶ Ω 数量级,偏高。这可能是因为 MgO 颗粒大,形状不规则,在注射时与模具表面接触少,导致表面层树脂成分较多,因而表面电阻率偏高。

2.3 MgO 填充 PA66 导热绝缘塑料的热失重分析

MgO 填充 PA66 导热绝缘塑料的热失重曲线示于图 1,热失重微分曲线示于图 2。

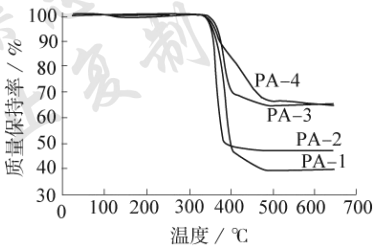


图 1 PA66 导热绝缘塑料的热失重曲线

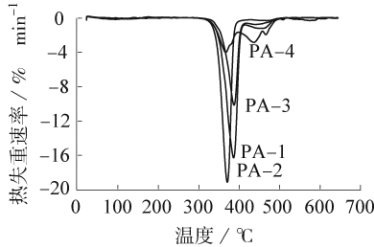


图 2 PA66 导热绝缘塑料的热失重微分曲线

从图 1 可见,对于 PA-1 和 PA-2 试样,当温度为 500℃ 时,热失重率分别达到 60% 和 50%,相当于试样中的 PA66 完全被分解汽化。而且 PA-2 试样的热分解温度较 PA-1 约低 10℃。图 2 中热失重微分曲线更清楚地显示 PA-2 试样的热失重峰值较 PA-1 试样明显提前。这可能是因为 MgO 增多后导热性能提高,使分解加快。PA-3 试样与 PA-4 试样在 600℃ 后的热失重率相当,约为 35%,介于两者组成中 PA66 所占质量分数 30%~40% 之间。对 PA-3 试样分解后高出 MgO 质量分数的剩余物,可能是少量 PA66 成炭所致。而对 PA-4 试样,可能是在挤出时,因 MgO 太多,吃料困难造成 MgO 所占比例下降。一般高填充量时,加工困难,添加比例难以保证。另外,PA-4 试样的热失重微

分曲线出现多峰现象,可能是高填充量时 MgO 相互研磨变细,从而改变 PA66 分解的机理,使部分残余物吸附在细小的 MgO 粒子上而延迟分解。

3 结论

MgO 填充 PA66 导热绝缘塑料具有较高的热导率及良好的力学强度,可注射成型。MgO 的填充量对 PA66 的分解有一定影响,其分解温度随 MgO 填充量的变化会有约 10℃ 的变化幅度,这对其使用范围影响甚微。总的来说,MgO 填充 PA66 导热绝缘塑料适用于需要有较好导热性能并有一定电绝缘性能、并要大批量制造的塑料制件。

参考文献

- 1 刘成章. 导热绝缘胶. 电子工艺技术, 2003, 24(1): 42
- 2 王铁如, 唐国瑾. 导热绝缘胶的研制和应用方法. 电子工程师, 1999(8): 37
- 3 王铁如, 唐国瑾. 关于电子模块化可拆性导热绝缘胶的研制. 电子机械工程, 2002, 88(6): 56
- 4 张立群, 伍壮毛, 耿海萍, 等. 导热天然橡胶的研究. 合成橡胶工业, 1998, 21(4): 207
- 5 唐明明, 岑敏智, 马传国, 等. Al_2O_3 的表面处理及粒子尺寸对 SBR 导热橡胶性能的影响. 合成橡胶工业, 2003, 26(2): 104
- 6 陈元章. 绝缘导热灌封硅橡胶的应用. 航天工艺, 1997(2): 40
- 7 章文捷, 马静. 绝缘导热有机硅灌封材料的研制与应用. 电子工艺技术, 2004, 25(1): 30
- 8 王家俊, 益小苏. 导热型高性能树脂微电子封装材料之一: 封装材料的制备. 包装工程, 2003, 24(3): 46
- 9 赵幸. 塑料部件制造中的新型导热材料. 化工新型材料, 2002, 30(2): 27
- 10 Kondo Toshiki. Polyamide compositions for housing of electronic parts. JP 0379666. 1991-03-27

PREPARATION AND PROPERTIES OF INSULATING THERMAL CONDUCTIVE PA66

Lin Xiaodan, Zeng Xingrong

(College of Material Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Zhang Jinzhu, Zhang Zhenxiang, Xu Yingbin

(Guangzhou Huadu Keyuan Enterprises Co. Ltd., Guangzhou 510860, China)

ABSTRACT Insulating thermal conductive PA66 were prepared by extruding PA66 with MgO particles of large particle size with twin-screw extruder, the relationship between thermal conductivity and MgO content was researched. The results showed that the thermal conductivity and thermal diffusivity of the material increased with the increase of MgO content. The material remained preferable mechanical properties and some insulating properties when the MgO content was 70% and thermal conductivity was 1.9 W/(m·K). Thermal gravimetric analysis results showed that the degradation temperature of the material infected with the MgO content, and a variation of 10℃ was observed. When MgO being at low content, the PA66 in the material almost degraded and evaporated entirely for the good thermal conductivity of MgO in the material.

KEYWORDS insulating thermal conductivity plastics, thermal diffusivity, thermal conductivity, thermal gravimetric analysis, PA66

北京星贝达化工材料有限公司

美国大湖化学公司指定经销商: 十溴联苯醚、十溴二苯乙烷(环保阻燃剂)、四溴双酚 A(适于 ABS)、聚溴化苯乙烯(PBS-64HW)(适于尼龙、聚酯,热稳定性好,不析出)、苯氧基四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物(BC-58、BC-52)(适于 PC、PBT、PET、PC/ABS 合金,且热稳定性好)、磷酸酯(无卤阻燃 PC 用)系列阻燃剂; 抗氧剂: 1010、168、DSTP、330、GP-45(245)、TBM6(300)。

湖南嘉星铋业公司专售商: 三氧化二铋、铋酸钠(塑料用)、硫化铋(粉/块)、铋锭。

阿托菲纳(阿科玛)指定经销商: 核-壳增韧剂 MBS(E-920, C223)/ACR(D440, D320)和三元共聚增韧剂(聚酯或尼龙专用)(AX8900, LOTADER4700, LOTADER3210), EMA, EBA 等。

本公司还销售: POE、乙丙胶、SBS、SEBS、EAA、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS 合金相容剂、接枝 PP、接枝 PE。

总公司地址: 北京上地信息路 1 号国科创业园 1-802(100085)

电话: 010-82895069 82895074

http://www.starbetter.com

E-mail: sales@starbetter.com, info@starbetter.com

广州办事处: 东圃商业大厦 A-802(510660)

电话: 020-82580538 82580439

上海湖盟化工公司: 中山北路 2918 号 1-1415(200063)

电话: 021-62164991 51272622