

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.07.030

填充型导热聚对苯二甲酸丁二酯复合材料研究进展

王子君,周炳,白瑜,贾钦,王洪学

(中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院,上海 201208)

摘要:综述了近年来填充型导热聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)复合材料的研究进展,重点讨论了氮化物、碳材料及氧化物等导热填料对PBT复合材料热导率的影响。总结了提高填充型PBT复合材料热导率的途径,包括改变导热填料粒子的形状及分布、不同粒径及不同粒子混杂填充、粒子表面改性及改变复合材料加工成型方式。未来填充型导热PBT复合材料将围绕着导热填料表面处理新方法、导热填料与树脂基体界面优化、新型加工技术对导热填料在基体中的结构和导热通路调控进行研究。

关键词:聚对苯二甲酸丁二酯;热导率;填料

中图分类号: TQ322.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)07-0171-04

Research Progress on Filled Thermally Conductive PBT Composites

Wang Zijun, Zhou Bing, Bai Yu, Jia Qin, Wang Hongxue

(Sinopec Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208, China)

Abstract : The research progress on thermal conductive polybutylene terephthalate (PBT) composites filled with thermally conductive particles was summarized and the effects of thermal conductive fillers such as nitrides, carbon materials and oxides on the thermal conductivity of PBT composites were mainly discussed. The ways to improve the thermal conductivity of filled PBT composites were summarized, including changing the shape and distribution of thermal conductive filler particles, different particle sizes and different particle hybrid filling, particle surface modification and changing the processing method of composites. The future filled thermal conductive PBT composites will focus on the new methods of surface treatment of thermal conductive fillers, the optimization of the interface between thermal conductive fillers and resin matrix, and the new processing technology to study the structure of thermal conductive fillers in the matrix and the control of thermal conductive path.

Keywords : polybutylene terephthalate ; thermal conductivity ; filler

近年来,电子元器件微型化、集成化、功率密度不断提高,元器件所产生的热量越来越多,导致其温度不断升高,严重影响其使用性、可靠性和寿命。因此电子元器件材料的散热问题备受关注。聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)作为一种线型半结晶饱和聚酯,是继聚碳酸酯(PC)、聚苯醚(PPE)、聚酰胺(PA)及聚甲醛(POM)后的第五大通用工程塑料。由于其具有良好的力学性能、优异的电绝缘性、热稳定性和加工性能等优点,广泛应用于LED、电子封装、节能灯、热交换器、汽车零件及机械等诸多领域。笔者综述了当前国内外导热PBT复合材料的最新研究进展情况。

1 填充型导热PBT复合材料

由于本征型导热高分子设计难度大、成本高、工业化放

大困难,目前常通过在聚合物中引入导热填料,制备具有高热导率的填充型聚合物材料。当分散在聚合物中的导热填料达一定用量后,导热粒子开始在基体中形成利于声子传递的导热网络或路径,此时体系的热导率明显升高。制备导热PBT复合材料的常用填料主要有氮化物、碳材料、氧化物等。

1.1 氮化物

氮化硼(BN)是一种具有较宽禁带宽度的导热填料,具有类似于石墨烯的层状结构特征和晶格参数,由于具有高电击穿及绝缘电阻、热导率、低吸湿率、耐高温氧化的优势,是制备低介电常数、低介电损耗和高导热PBT的理想填料^[1-3]。BN热导率与自身结构有关。BN是由氮原子和硼原子所构成的晶体,其中氮原子和硼原子交替定位,可形成二维共轭

通信作者:王洪学,博士,主要从事高性能聚合物功能改性及工业化放大研究

收稿日期:2021-04-21

引用格式:王子君,周炳,白瑜,等.填充型导热聚对苯二甲酸丁二酯复合材料研究进展[J].工程塑料应用,2021,49(7):171-174.

Wang Zijun, Zhou Bing, Bai Yu, et al. Research progress on filled thermally conductive PBT composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(7): 171-174.

层^[4]。从组成上看, BN 具有六方氮化硼(h-BN)、立方氮化硼(c-BN)、菱方氮化硼(r-BN)和纤锌矿氮化硼(w-BN)四种不同变体。BN 的结构、用量、界面热阻、表面处理及分散等对 PBT/BN 复合材料热导率均有影响^[1]。而实际应用主要为 h-BN, 其它三种变体较少见。

获得高热导率填充型聚合物材料的前提是在基体中形成有利于声子传导的导热粒子网络。一般而言, 聚合物复合材料的热导率随导热粒子填充量的增加而增大。在 PBT 复合材料中, h-BN 含量与复合材料的导热性呈非线性增加, 当 h-BN 质量分数 > 25% 后, 复合材料的热导率随填料变化不大^[5]。在 BN 填料含量较低时, 由于 BN 比表面积较大, 界面声子散射导致复合材料的热导率较低。随着 BN 含量的增加, 填料形状和尺寸影响其在树脂基体中形成导热网络节点数目, 高长径比粒子的填料易于在基体中形成沿热流方向的导热通路, 一旦导热网络形成, 材料热导率出现明显增加。由于导热填料与树脂基体的热导率量级差异远不如导体填料与聚合物基体的导电率量级差异大, 一般很难在填充型聚合物体系中观察到逾渗行为。然而与片状 BN 相比, 具有小尺寸、大比表面的类团聚状 BN 在 PBT 基体形成导热网络时, 可观察到逾渗突变。此时渗流阈值附近的热导率不完全受经典渗流理论变化控制^[6]。此外, 由于大比表面的 BN 粒子间更容易接触形成网络, 因此在相同含量下, 具有大比表面的 BN 可大幅提高 PBT 基体的热导率^[5]。

由于 h-BN 层间相互作用及耦合随层数减少而降低, 导致声子散射减少, 因此与 h-BN 粉末的热导率 $400 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 相比, 剥离后具有纳米尺度的氮化硼纳米片(BNNS)具有更高的热导率, 达 $600 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ^[7]。然而, 目前 BNNS 缺乏简便、低成本的方法来规模化制备, 并且 BNNS 填充聚合物复合材料的垂直面内热导率比面内热导率低太多, 限制了其在电子器件方面的应用^[8-10]。

1.2 碳材料

石墨因其优良的导热性能和价格优势成为改善聚合物热导率和力学性能的重要填料。石墨表面羟基、羰基等极性基团含量较少, 惰性大, 与聚合物基体的粘结性较差, 直接影响 PBT 复合材料的力学性能。因此, 改善石墨表面性能尤为关键。由溶胶-凝胶法在石墨表面包覆一层无定形硅(a-Si)绝缘层, 得到 a-Si@石墨, 与软水铝石共同填充 PBT。当 a-Si@石墨体积分数为 22.9% 时, PBT/a-Si@石墨/软水铝石复合材料的热导率达 $3.3 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 可作为 LED 基板散热材料。a-Si 层一方面提高了复合材料的绝缘性, 同时极大降低了材料成本。软水铝石填料的加入阻断了石墨片堆叠, 利于石墨在 PBT 基体中沿平面方向分布, 与传统导热材料相比, 它具有更好的散热性能^[11]。

碳纤维(CF)是一种质轻、强度高、耐热、具有较高热导率和电导率的纤维, 将 CF 加入聚合物中, 能够在一定范围内提高聚合物力学性能的同时, 还能够提高聚合物的导热和导电性能, 是一种理想的导热填料。洪玉琢等^[12]研究了添加 0~50 份 CF 的 PBT/CF 复合材料的热导率。当填充 CF 小于 30 份时, CF 均匀分散在基体中, 彼此接触较少, 当填充 30 份时 CF 粒子趋向于聚集链接, 形成导热通路, 热导率快速升高。Lewis-Nielsen 模型可以预测 PBT/CF 复合材料的导热行为。

碳纳米管(CNTs)是一种具有特殊结构的一维量子材料, 与其它导热粒子相比, 高长径比结构的 CNTs 易在基体中相互接触, 形成导热通路, 较低含量下可提高聚合物的热导率^[13-14]。但 CNTs 和聚合物基体界面处接触热阻很大, 界面声子散射效应使声子传递严重受阻, 体系热导率提高有限, 无法发挥 CNTs 超高热导率优势。相同含量下, 长尺寸多壁碳纳米管(MWCNTs)与 PBT 间由于具有较小界面热阻, 因此具有比短尺寸 MWCNTs 更高的热导率。沿 MWCNTs 方向取向后, MWCNTs 质量分数 10% 填充的 PBT/MWCNTs 复合材料的热导率是未取向的 2 倍。进一步考虑 MWCNTs 在 PBT 基体中的分布状态, 基于微观力学、分子动力学模拟和有限元分析构建了 PBT/MWCNTs 复合材料多尺度导热系数预测模型^[15]。

1.3 氧化物

由于成本相对低廉, 金属氧化物填充聚合物一直是制备导热聚合物复合材料的主要方法之一^[16-18]。纳米 MgO 的热导率仅为 $36 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 左右, 单一填充对提升 PBT 热导率的效果有限, 且在高含量(质量分数 > 50%)填充时, 纳米 MgO 在基体中会团聚, 对导热性能的提升效果并不显著, 而且严重影响材料的加工和力学性能。在 PBT/纳米 MgO 复合材料中, 加入第三相聚合物聚酰胺(PA), 通过调节 PBT 与 PA 的配比控制共混物的双连续相形态, 使纳米 MgO 集中分布在 PA 相中。当纳米 MgO 质量分数为 40%, PBT 与 PA 的质量比为 1:1 时, 复合材料的热导率达到 $0.762 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ^[19]。此外, 通过改变工艺, 采用先由双螺杆制备 PA/纳米 MgO 母粒再与 PBT 熔融共混的两步法, 相比熔融共混一步法可提高 PBT/PA/纳米 MgO 复合材料的热导率约 36%^[19]。吴惠民等^[20]利用球形 ZnO 与片层状鳞片石墨的“插层”和“架桥”作用构建导热通路, 可避免单一导热填料高含量填充对 PBT 复合材料力学性能的影响。将两种导热填料复配使用, 添加 50 份 ZnO/鳞片石墨, 可将复合材料的热导率提升至 PBT 树脂的 5.5 倍。

2 提高填充型 PBT 复合材料热导率的途径

填料在基体中形成有效导热通路是提高材料热导率的

有效途径,填料粒子的形状及分布、不同粒径及不同粒子混杂填充、粒子表面改性和加工成型方式将影响 PBT 基体中导热电料的堆积方式及空间排布,将影响导热通路的形成,进而影响复合材料的导热性能。

2.1 改变粒子形状及分布

获得高热导率填充型聚合物材料的前提是在基体中形成有利于声子传导的导热粒子网络。一般而言,聚合物复合材料的热导率随导热粒子填充量的增加而增大。在 PBT 聚合物基体中, h-BN 含量与复合材料的导热性呈非线性增加,填充型复合材料通常利用导热填料在逾渗附近的热导率突变获得高导热性,但仅在高含量填充下才能提高聚合物的热导率,这将影响聚合物复合材料的力学和加工性能。因此如何获得低逾渗阈值导热填料对提高 PBT 复合材料性能至关重要。陶国良等^[21]用球形炭黑、棒状碳纤维和片状石墨烯微片分别填充 PBT,与其它两种碳材料不同,仅填充质量分数 5% 的石墨烯微片,复合材料就达到逾渗阈值。用阈值模型理论进行拟合,实验数据符合 Y Agari 模型。与球状颗粒和一维线管相比,二维层状材料具有大比表面,更易在基体中互通连接。与相同含量球形 h-BN 微球相比,具有大比表面的片状 h-BN 微米填料可大幅提高 PBT 基体的热导率^[7]。

以共连续聚合物共混为基体,控制功能填料的选择性分布是获得低填充量高性能功能复合材料的有效途径^[22]。在 PBT/PC/石墨烯纳米片(GNPs)复合材料中,通过控制 PBT/PC 的体积比可获得 GNPs 偏析分布于 PBT 相中的三元复合材料。与二元 PBT 或 PC 基复合材料相比,当填充 GNPs 体积分数为 3% 时,三元复合材料的电导率提高 8 个数量级,热导率提高 10%,同时拉伸强度达到 50 MPa,具有较高应用价值^[23]。当 GNPs 体积分数 20% 时,三元复合材料面内和垂直面内热导率分别高达 5.82 W/(m·K) 和 1.06 W/(m·K),是 PBT/PC 共混物基体的 25.3 倍和 4.61 倍^[24]。

2.2 不同粒径及不同粒子混杂填充

不同粒径及不同粒子混杂填充对复合材料的热导率有一定影响。混杂不同粒径的单一导热粒子在粒子间形成最大堆砌度时比单一粒径填料更能提高聚合物热导率。将纳米 h-BN 微片(BNNS)与微米 BN 粉末以 8:2 质量比进行杂化,然后与 PBT/PC/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)合金复合,当杂化填料质量分数为 7.5% 时,复合材料的热导率提高至 0.36 W/(m·K),同时具有优异的力学性能^[25]。Guo Yanting 等^[26]研究了不同几何形状和尺寸分布的 BN 对 PBT 热导率的影响。片层状 BN 与球状 BN 间存在协同效应,可降低 BN 填料在基体内的接触热阻,增加导热通路,在同等用量下,混杂粒子填充复合材料的热导率优于单一粒子填

充的热导率。在 PBT/氮化铝(AIN)复合材料中加入 MgO 粉可以大幅提高其热导率,一方面 MgO 粉可与 AIN 填料复配,另一方面作为成核剂可提高复合材料的结晶度, MgO 粉和 AIN 并用可赋予 PBT 良好的热导率及力学性能^[27]。

2.3 粒子表面改性

对导热填料表面改性是调节填料和聚合物间界面作用力及改善复合材料热导率的一个有效方法。通过表面改性有利于强化填料和基体界面粘结,减少界面缺陷,增强声子传递,从而改善复合材料的热导率。T. Morishita 等^[28]用氯磺酸处理 h-BN,然后通过超声剥离得到具有高溶解性的非共价官能团化氮化硼纳米片(NF-BNNS),再用溶液法与 PBT 复合得到纳米薄膜。扫描电子显微镜分析表明, NF-BNNS 均匀分散于 PBT 基体中。由于 NF-BNNS 与 PBT 间存在强烈界面作用,当填充质量分数 80% 的 BNNS 时, PBT/NF-BNNS 复合膜垂直面内和面内热导率分别高达 11.0 W/(m·K) 和 15.1 W/(m·K)。Cai Xia 等^[29]在玻璃纤维(GF)表面包覆碳化硅(SiC),获得了具有高热导率的 PBT 复合材料,当 GF-SiC 质量分数为 30% 时,复合材料的热导率达到 0.6392 W/(m·K),比纯 PET 的热导率提高了近 160%。

2.4 改变复合材料加工成型方式

加工成型方式及工艺过程控制着填料粒子在 PBT 树脂基体中的分布与分散,从而影响导热通路的形成及数目。采用粉末混合法、流动诱导取向、辅助电磁场加工等均可以在基体内建立导热填料通路,在较低含量下提高复合材料的热导性能。然而,上述加工成型方法对聚合物复合材料热导率的提高有限^[30-31]。作为填料形态控制方法之一,构建偏析结构被广泛用于降低渗流阈值,提高导电率。在这种结构中,填料常以纳米或微米粒径选择性分布在聚合物颗粒间的界面上,从而在相当低含量下触发连续网络的形成。Zhou Hongju 等^[32]利用熔融温差,将含有低温膨胀石墨(LTEG)的商用冲击改性剂(Elvaloy4170)中制备 LTEG-Elvaloy,然后熔融包覆不同直径的 PBT 颗粒,形成以 PBT 为分散相, LTEG-Elvaloy 为连续相的宏观分离网络结构。PBT 粒子的较大尺寸为填料网络提供了较低的比界面面积,减小了声子或电子的界面散射。与相同含量的 PBT/LTEG/Elvaloy 复合材料的热导率 6.2 W/(m·K) 相比,具有分离结构复合材料的热导率提高至 17.8 W/(m·K)。肖文强等^[33]采用熔融共混法制备 PBT/氧化石墨烯(GO)纳米复合材料,然后将其经不同热处理,改变 PBT/GO 复合材料的结晶度,当热处理温度为 200℃、处理时间为 60 min 时,复合材料在 50℃ 时的热导率分别比未处理时提高了 24.1% 和 14.6%。

3 结语

近年来,蓬勃发展的 LED 照明技术和以 5G 为代表的

微电子信息产业为导热高分子材料提供了广阔发展空间。PBT 复合材料以其轻质、易加工、低成本、导热效率高、力学性能好等优势在导热应用领域发挥着重要作用,在电子设备上获得应用,但仍有许多基础问题有待解决。如导热填料在 PBT 基体中分散的改善、对聚合物复合材料导热通路的调控以及填料与基体间界面热阻的降低等。未来填充型导热 PBT 复合材料将围绕着导热填料表面处理新方法、导热填料与树脂基体界面优化、复合材料新型加工技术对导热填料在基体中的结构和导热通路调控进行研究,以提升 PBT 复合材料的导热性能。

参考文献

- [1] 周文英,等. 导热高分子材料[M],北京:国防工业出版社,2014.
Zhou Wenying, et al. Thermal Conductive Polymer Materials[M]. Beijing:National Defense Industry Press,2014.
- [2] 周文英,等. 合成树脂及塑料,2015,32(2):80-84.
Zhou Wenying, et al. China Synthetic Resin and Plastics,2015, 32(2):80-84.
- [3] 王子君,等. 橡胶工业,2015,62(8):505-510.
Wang Zijun, et al. China Rubber Industry,2015,62(8):505-510.
- [4] Yang Nan, et al. RSC Advances,2016,6(22):18 279-18 287.
- [5] Ng H Y, et al. Materials Science Forum,2003,437:239-242.
- [6] Ng H Y, et al. Polymer Composites,2005,26(6):778-790.
- [7] Zhang Kailiang, et al. J Mater Chem C,2017,5:11 992-12 022.
- [8] Wang Xuebin, et al. Nanoscale Research Letters,2012,7.doi: 10.1186/1556-276X-7-662.
- [9] Yu Jinhong, et al. Polym Adv Technol,2015,26:514-520.
- [10] Tsai M H, et al. ACS ACS Applied Materials & Interfaces,2014,6: 8 639-8 645.
- [11] Noma Y, et al. Carbon,2014,78:204-211.
- [12] 洪玉琢,等. 工程塑料应用,2015,43(4):92-97.
Hong Yuzhuo, et al. Engineering Plastics Application,2015,43(4): 92-97.
- [13] 周文英,等. 现代塑料加工应用,2015,27(3):60-63.
Zhou Wenying, et al. Modern Plastics Processing and Applications,2015,27(3):60-63.
- [14] 贺新福,等. 化工进展,2018,37(8):3 038-3 044.
He Xinfu, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018,37(8):3 038-3 044.
- [15] Kim S Y, et al. Composites Science & Technology,2018, 155:169-176.
- [16] 于利媛,等. 橡胶工业,2020,67(11):873-879.
Yu Liyuan, et al. China Rubber Industry,2020,67(11):873-879.
- [17] 侯思雨,等. 合成材料老化与应用,2020,49(6):135-138,83.
Hou Siyu, et al. Synthetic Materials Aging and Application,2020, 49(6):135-138,83.
- [18] 李国林,等. 化工新型材料,2010,38(8):21-23,120.
Li Guolin, et al. New Chemical Materials,2010,38(8):21-23, 120.
- [19] 简浩良,等. 合成材料老化与应用,2012,41(2):15-19,28.
Jian Haoliang, et al. Synthetic Materials Aging and Application, 2012,41(2):15-19,28.
- [20] 吴惠民. 橡塑技术与装备,2018,44(14):26-29.
Wu Huimin. China Rubber / Plastics Technology and Equipment, 2018,44(14):26-29.
- [21] 陶国良,等. 中国塑料,2016,30(5):55-59.
Tao Guoliang, et al. China Plastics,2016,30(5):55-59.
- [22] Cheah K, et al. Journal of Polymer Science Part B:Polymer Physics,2000,38(23):3 106-3 119.
- [23] Wen Bianying, et al. Composites Science and Technology,2019, 174:68-75.
- [24] Zheng Xiaolei, et al. RSC Advances,2019,9(62):36 316-36 323.
- [25] Jin Xing, et al. RSC Advances,2015,5(72):58 171-58 175.
- [26] Guo Yanting, et al. Materials Chemistry and Physics,2018,214: 221-228.
- [27] 葛铁军,等. 塑料科技,2018,46(5):109-114.
Ge Tiejun, et al. Plastics Science and Technology,2018,46(5): 109-114.
- [28] Morishita T, et al. ACS Appl Mater Interfaces,2016,8(40): 27 064-27 073.
- [29] Cai Xia, et al. Journal of Polymer Engineering,2015,35(9):839- 845.
- [30] Lee G W, et al. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing,2006,37(5):727-734.
- [31] Ng H Y, et al. Polymer Composites,2005,26(1):66-73.
- [32] Zhou Hongju, et al. ACS Applied Materials & Interfaces,2017,9: 29 071-29 081.
- [33] 肖文强,等. 材料研究学报,2019,33(2):95-102.
Xiao Wenqiang, et al. Chinese Journal of Materials Research, 2019,33(2):95-102.