

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.04.023

# AgNPs/BNNSs 杂化填料增强 PI 导热性能有限元模拟

吴新健,胡晓丹,张海黔,张晓红,常树全

(南京航空航天大学材料科学与技术学院,南京 211100)

**摘要:** 基于随机添加算法和均匀化理论,通过有限元方法,建立纳米银/氮化硼纳米片(AgNPs/BNNSs)杂化填料填充聚酰亚胺(PI)的三维随机代表体积单元RVE模型,并选用Abaqus软件对复合材料的导热性能进行模拟,研究了填料不同填充含量及AgNPs粒径对PI热导率的影响。结果显示,随着杂化填料含量的增加,PI/AgNPs/BNNSs复合材料的热导率不断增加,而且明显高于PI/BNNSs复合材料的热导率;当AgNPs的粒径减小时,PI/AgNPs/BNNSs复合材料的导热性能有所增加,并在AgNPs粒径为10 nm,质量分数为20%时达到最大热导率2.189 W/(m·K);且随着填料质量分数的增加,PI/AgNPs/BNNSs复合材料的导热性能逐渐趋于各向同性。

**关键词:** 氮化硼纳米片;纳米银;热导率;有限元模拟;聚酰亚胺

**中图分类号:** TB24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)04-0112-05

## Finite Element Simulation of Thermal Conductivity for PI Enhanced by AgNPs/BNNSs Hybrid Filler

Wu Xinjian, Hu Xiaodan, Zhang Haiqian, Zhang Xiaohong, Chang Shuquan

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211100, China)

**Abstract:** Based on random addition algorithm and homogenization theory, hybrid fillers made of boron nitride nanosheets (BNNSs) and silver nanoparticles (AgNPs) was added in polyimide matrix, a three-dimensional random representative volume element (RVE) model of AgNPs/BNNSs hybrid filler filled with polyimide was established, Abaqus software was used to simulate the thermal conductivity of composite materials through the finite element method. The influence of filling content and the diameter of AgNPs on the thermal conductivity of the composite were studied. The results show that the thermal conductivity of the PI/AgNPs/BNNSs composites increases with the increase of the filling content of the hybrid filler, and is significantly higher than the PI/BNNSs composites using single BNNSs as filler. With the decrease of the diameter of AgNPs, the thermal conductivity of the PI/AgNPs/BNNSs composites is increased and reaches a maximum value of 2.189 W/(m·K) when the AgNPs diameter is 10 nm. In addition, with the increase of filler mass fraction, the thermal conductivity of PI/AgNPs/BNNSs composites tended to be isotropic.

**Keywords:** boron nitride nanosheets; silver nanoparticles; thermal conductivity; finite element simulation; polyimide

随着近年来微电子产业的迅猛发展,电路器件的小型化与集成化迅速增加,在运行过程中产生的热量急剧增加,为改善电子设施散热能力,保证其在使用温度下的可靠运行,综合性能优异并且具有良好导热性能的高分子复合材料在电子封装领域中有着日益增长的需求<sup>[1-3]</sup>。

导热高分子复合材料通常是在高分子聚合物中填充导热颗粒以提高其导热性能。例如将金属颗

粒<sup>[4]</sup>(铜、银等)、碳基材料<sup>[5-6]</sup>(石墨烯、碳纳米管、碳纤维等)或一些陶瓷材料<sup>[7-8]</sup>(氧化铝、二氧化硅、氮化硼等)掺混到具有特定要求的树脂中。由于目前解释导热高分子复合材料导热机理最盛行的理论是导热通路学说<sup>[9]</sup>,即在聚合物基体内形成了由导热粒子相互接触而构成的通路,而且构成导热通路的临界体积分数随着导热粒子的纵横比的增大而减小<sup>[10]</sup>,因此,具有高纵横比的二维导热粒子在导热

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(11775115,11575086),南京航空航天大学基本科研业务费项目(NP2015207),江苏高校优势学科建设工程资助项目,江苏省高校优秀中青年骨干教师和校长境外研修项目

**通讯作者:** 胡晓丹,副教授,博士,主要从事导热绝缘复合材料研究 E-mail: huxiaodan@nuaa.edu.cn

**收稿日期:** 2019-01-17

**引用格式:** 吴新健,胡晓丹,张海黔,等. AgNPs/BNNSs 杂化填料增强 PI 导热性能有限元模拟[J]. 工程塑料应用,2019,47(4): 112-116.

Wu Xinjian, Hu Xiaodan, Zhang Haiqian, et al. Finite element simulation of thermal conductivity for PI enhanced by AgNPs/BNNSs hybrid filler[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(4): 112-116.

高分子复合材料中具有明显的优势。氮化硼纳米片 (BNNSs) 是一种类石墨烯结构的二维片状材料, 具有优异的导热性能, 理论热导率甚至能达到  $3000 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ , 并且具有良好的电绝缘性和力学性能, 目前已经成为最具应用前景的导热填料<sup>[11-12]</sup>。此外, 为降低导热粒子间的接触热阻, 增加导热通路构建的效率, 近年来采用不同形状导热粒子所制备的杂化填料也受到了人们的广泛关注<sup>[13-14]</sup>。

除了通过实验的方式研究高分子复合材料的热导率, 众多学者也提出了诸多预测复合材料热导率的数学模型, 如 Maxwell-Eucken 模型<sup>[15]</sup>、Bruggenman 模型<sup>[16]</sup> 和 Fricke 模型等<sup>[17]</sup>, 但这些模型均有一定的适用条件, 难以运用于复杂情况。随着计算机软件的不开发应用, 有限元分析法被广泛应用于导热粒子增强复合材料导热性能的模拟研究之中。有限元模拟是将复杂空间结构划分成三维代表体积单元 (RVE) 结构, 由于单元之间相互连接, 通过计算基本单元的数值即可实现对整个复杂空间体的模拟。W. Kaddouri 等<sup>[18]</sup> 设计了一种二维两相的非均匀模型, 研究了填料形状对于复合材料热导率的影响, 并且模拟结果与 Maxwell 经典模型的结果一致。康志鹏<sup>[19]</sup> 基于均匀化理论, 使用 Abaqus 软件研究了碳化硅体积分数及随机分布对于复合体系热导率的影响, 结果表明, 碳化硅的随机分布更有助于复合材料热导率的升高, 并当填料的含量增大时, 随机分布对材料导热性能提升的促进作用随之增大。

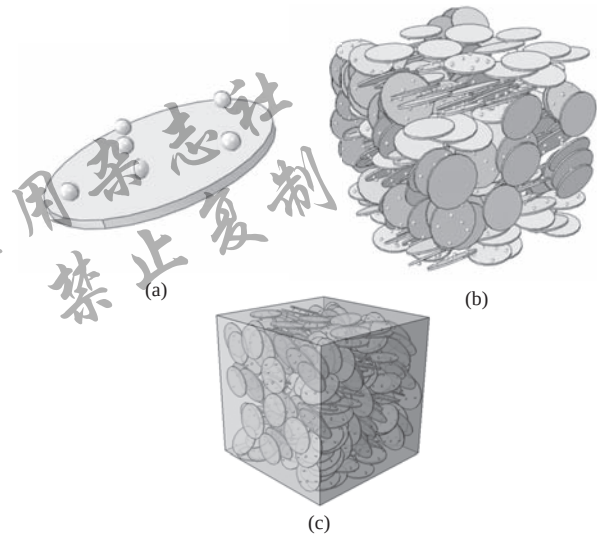
主要采用有限元模拟方法, 研究纳米银 (AgNPs)/BNNSs 杂化填料对聚酰亚胺 (PI) 导热性能的增强作用。选用 Abaqus 软件得到导热高分子复合材料的 RVE 模型, 并对所得到的 RVE 模型进行数值模拟, 通过傅里叶定律计算出复合材料的热导率。在研究过程中, 探讨了杂化填料用量和 AgNPs 粒径对材料导热性能的影响。此外, 为研究 AgNPs 对于增强体系导热性能的作用, 在此过程中同样研究了单一 BNNSs 填充 PI 复合材料的导热性能。

## 1 有限元模型的建立

### 1.1 模型建立

为研究 PI 复合材料的导热性能, 在建立模型时, 基于均匀化理论和随机添加算法建立三维代表体积单元结构, 进而预测复合材料整体导热性能<sup>[20]</sup>。笔者建模中 PI 基体为简单三维可拉伸立

体模型, 尺寸大小为  $600 \text{ nm} \times 600 \text{ nm} \times 600 \text{ nm}$ ; BNNSs 设定为二维圆柱片状结构, 直径  $200 \text{ nm}$ , 厚度为  $5 \text{ nm}$ ; AgNPs 为大小均匀的球体, 分别采用  $10, 30, 50 \text{ nm}$  三种不同直径; AgNPs 颗粒随机负载在 BNNSs 上, 且占杂化填料的质量分数为  $15\%$ 。依据已知数据计算出 RVE 模型中 BNNSs 与 AgNPs 间数量比及填料所占体积分数, 具体数据如表 1、表 2 所示。杂化填料在 PI 基体内的分布方式为三维随机分布。具体实例如图 1 所示。采取稳态导热模型, 且由于计算过程中的温度变化较小, 假设过程中热导率不随温度的改变而改变。因此, 假设 PI 基体、BNNSs, AgNPs 的热导率为常数。几种材料的物理性能参数如表 3 所示。



a—杂化填料模型; b—杂化填料在复合材料内部填充模型;  
c—复合材料有限元模型

图 1 AgNPs 直径为  $10 \text{ nm}$  时 AgNPs/BNNSs 杂化填料填充模型

表 1 AgNPs 不同直径下模型中氮化硼纳米片与纳米银间数量比

| 项目            | 纳米银直径 / nm |      |       |
|---------------|------------|------|-------|
|               | 10         | 30   | 50    |
| BNNSs / AgNPs | 0.18       | 5.56 | 22.21 |

表 2 不同质量分数下杂化填料所占体积分数

| 填料类型          | 杂化填料质量分数 / % |      |      |       |
|---------------|--------------|------|------|-------|
|               | 5            | 10   | 15   | 20    |
| AgNPs / BNNSs | 2.83         | 5.80 | 8.92 | 12.17 |
| BNNSs         | 3.20         | 6.52 | 9.97 | 13.51 |

表 3 各个材料的物理性能

| 材料    | 密度 / $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ | 热导率 / $[\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}]$ | 25℃下比热容 / $[\text{J} \cdot (\text{g} \cdot \text{K})^{-1}]$ |
|-------|----------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| PI    | 1.4                                    | 0.23                                                    | 1.09                                                        |
| BNNSs | 2.23                                   | 面外: 30, 面内: 400                                         | 0.85                                                        |
| AgNPs | 10.49                                  | 429                                                     | 0.24                                                        |

### 1.2 网格划分与边界条件

建模后, 采用的是自由四面体网格划分技术

将模型进行独立网格划分。网格的尺寸设置为 20 nm, 网格单元类型为 DC3D4。以 AgNPs 粒径为 10 nm、杂化填料质量分数为 20% 为例, 杂化填料的网格划分结果如图 2 所示。

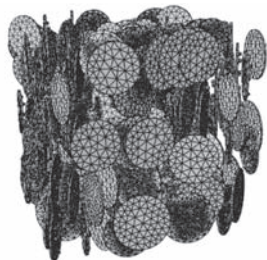


图 2 杂化填料网格划分示意图

在 Abaqus 软件中, 在正方体模型沿 Z 方向的两端分别加载 40℃ 及 20℃, 而其它四个表面均为绝热面, 与外界无热流交换, 有限元模型边界条件示意图如图 3 所示。

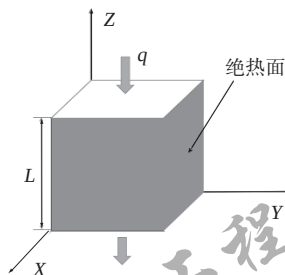


图 3 有限元模型边界条件示意图

在 Abaqus 中对 RVE 模型温度场进行求解, 根据傅里叶定律, 沿 Z 方向上的热导率 ( $\lambda_z$ ) 可以表示为式 (1):

$$\lambda_z = \frac{qL}{T_z} \quad (1)$$

式中:  $q$ ——热流密度;

$L$ ——模型的边长;

$T_z$ ——沿 Z 方向下降的温度。

材料的平均热导率 ( $\lambda_c$ ) 表示为式 (2):

$$\lambda_c = \frac{\lambda_x + \lambda_y + \lambda_z}{3} \quad (2)$$

计算的模型热导率均为此方法计算的平均热导率。此外, 为避免模拟过程中的偶然性, 每种条件下, 计算了 3 组 RVE 模型的热导率, 并取其平均大小为某种情况下的最终结果。

## 2 有限元计算结果及分析

### 2.1 RVE 模型温度云图

模拟研究计算了质量分数为 5%, 10%, 15% 及 20% 的 AgNPs/BNNs 杂化填料及 BNNs 单一填料增强 PI 的热导率。AgNPs/BNNs 杂化填料质

量分数为 20% 时, PI/AgNPs/BNNs 复合材料温度分布云图如图 4 所示。从图 4 可以看出, 复合材料内部已经形成了稳定的热流。

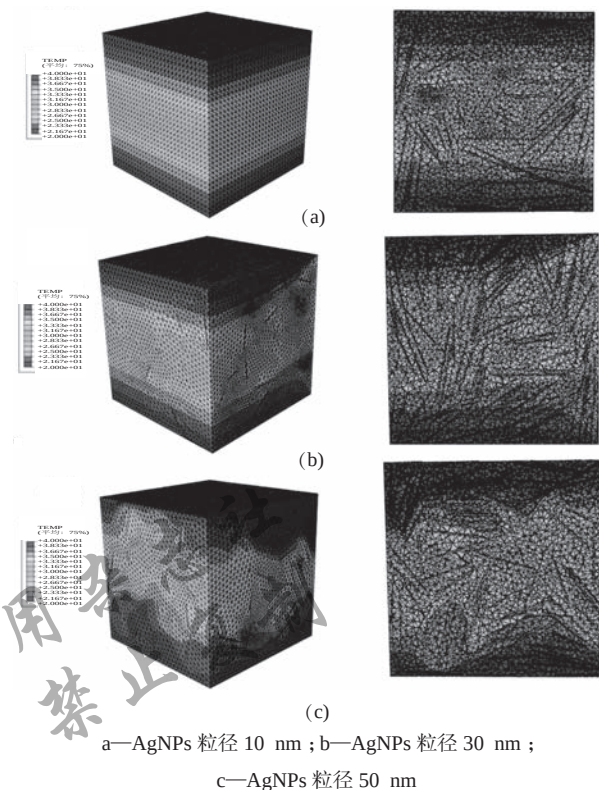


图 4 PI/AgNPs/BNNs 复合材料的温度分布云图

### 2.2 不同条件下复合材料的热导率

依据傅里叶定律将各个 RVE 模型的温度分布进行处理, 可以得到 AgNPs/BNNs 杂化填料在 AgNPs 粒径分别为 10, 30, 50 nm 时以及单一 BNNs 作为填料时, 复合材料在不同填充含量下的热导率。图 5 为 PI/BNNs, PI/AgNPs/BNNs 复合材料的热导率。从图 5 可以看出, 随着填料质量分数的增加, PI 复合材料的热导率逐渐升高, 并且当 AgNPs/BNNs 杂化填料填充时, PI/AgNPs/BNNs 复合材料热导率明显高于单独填充 BNNs 时 PI/BNNs 复合材料的热导率, 这说明含有 AgNPs 的杂化填料在增加复合材料导热性能时更有效率。对于 AgNPs/BNNs 杂化填料, 当填料质量分数相同时, 随着 AgNPs 粒径的增加, PI/AgNPs/BNNs 复合材料的热导率逐渐减小。当填料质量分数为 20% 时, AgNPs 粒径增加到 50 nm 时, 复合材料的热导率为 1.801 W/(m·K), 相比 AgNPs 粒径为 10 nm 时的 2.189 W/(m·K) 下降了 15.44%。这可能是由于在杂化填料中银的质量分数一定时, 随着 AgNPs 粒径的增大, PI 复合材料

中 BNNSs 与 AgNPs 间数量比逐渐增大,导致最后 BNNSs 数量远高于 AgNPs 颗粒,从而导致 AgNPs 在增强复合材料导热性能时效率有所下降,此种情况类似于 AgNPs 在复合材料内部发生团聚所导致材料导热性能的降低。当填料质量分数为 5% 时,4 种 PI 复合材料的热导率之间相差不大,而且明显低于填料在高填充量时热导率的增长率。这是由于填料在低的填充量时,填料之间相距较远,难以产生协同作用,随着填料质量分数的增加,填料之间可以形成良好的导热网链,有利于复合材料导热性能的提高<sup>[21]</sup>。

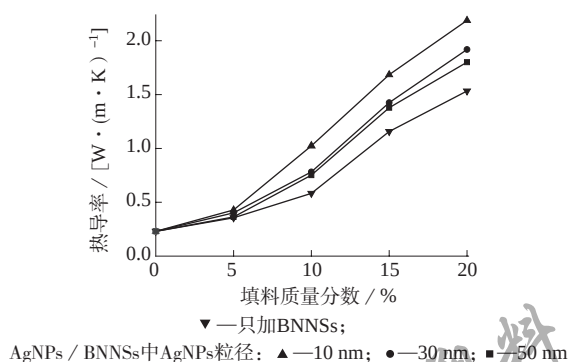


图 5 PI/BNNSs, PI/AgNPs/BNNSs 复合材料的热导率

### 2.3 复合材料不同方向上热导率的差异

由于 BNNSs 为二维片状填料,而且其热导率具有各向异性,故当其作为填料时,复合材料导热性能可能呈现各向异性。图 6 为 PI/BNNSs, PI/AgNPs/BNNSs 复合材料在杂化填料不同质量分数下沿 X, Y, Z 三个方向热导率的最大值 ( $\lambda_{\max}$ ) 与最小值 ( $\lambda_{\min}$ ) 差值与三者平均数 ( $\lambda_{\text{avg}}$ ) 间的偏差程度 ( $\delta$ ),具体计算方式如公式 (3) 所示。

$$\delta = \frac{\lambda_{\max} - \lambda_{\min}}{\lambda_{\text{avg}}} \times 100\% \quad (3)$$

从图中可以看出,随着填料质量分数的增加,复

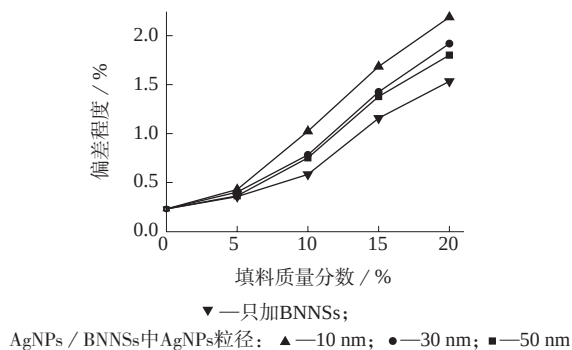


图 6 PI/BNNSs, PI/AgNPs/BNNSs 复合材料 X, Y, Z 三个方向热导率间的偏差程度

合材料沿 X, Y, Z 方向的热导率间的偏差程度逐渐减小,说明随着填料含量的增加,复合材料热导率越来越趋于各向同性。这是由于 BNNSs 在复合材料内部采取三维随机分布,随着填料质量分数的提高,填料在复合材料内部沿三个方向的分布差异不断减小,故复合材料导热性能在高填充量时逐渐表现为各向同性。然而随着 AgNPs 粒径的增加,复合材料三个方向上热导率的偏差程度却逐渐增大,这是由于随着 AgNPs 粒径的增大, RVE 模型中的 AgNPs 颗粒的数量呈倍数地递减, AgNPs 的分布位置对于复合材料各个方向上的热导率影响较大。

### 3 结论

通过有限元方法,基于随机添加算法和均匀化理论,建立 AgNPs/BNNSs 杂化填料填充 PI 的三维随机代表体积单元 RVE 模型,选用 Abaqus 软件对 AgNPs/BNNSs 杂化填料填充 PI 复合材料导热性能进行数值模拟,并研究了填料在不同含量及不同 AgNPs 粒径等条件下复合材料的导热性能。具体结论如下:

(1) 无论对于不同条件下的杂化填料或是单一 BNNSs 填料,随着填料质量分数的提高,复合材料的热导率逐渐升高。

(2) 对于 AgNPs/BNNSs 杂化填料,当填料质量分数相同时,复合材料热导率随着 AgNPs 直径的降低而逐渐升高,并在 AgNPs 粒径为 10 nm、填料质量分数为 20% 时达到最大值 2.189 W/(m · K)。

(3) 随着填料质量分数的增加, PI/AgNPs/BNNSs 复合材料导热性能逐渐趋于各向同性。

### 参考文献

- [1] Wang Xuebin, Pakdel A, Zhang Jun, et al. Large-surface-area BN nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and dielectric properties[J]. Nanoscale Research Letters, 2012, 7(1):1-7.
- [2] Huang Xingyi. Guest Editorial: Thermally conductive but electrically insulating materials for high voltage applications[J]. High Voltage, 2017, 2(3):137-138.
- [3] 石路晶,贾长明. 导热高分子材料在电子封装领域应用研究 [J]. 包装工程, 2014(17):127-130.
- [4] Shi Lujing, Jia Changming. Research advances in application of thermally conductive polymer material in electronic packaging[J]. Packaging Engineering, 2014(17):127-130.
- [5] Huang Xingyi, Jiang Pingkai, Xie Liyuan. Ferroelectric polymer/silver nanocomposites with high dielectric constant and high thermal conductivity[J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(24). DOI:10.1063/1.3273368.

- [5] Jiang Jin, Liu Feixiang, Zhuang Kunyi, et al. Composites of epoxy / graphene-modified-diamond filler show enhanced thermal conductivity and high electrical insulation[J]. Rsc Advances, 2017, 7(65):40 761–40 766.
- [6] 勾昱君,刘中良,张广孟,等. 多壁碳纳米管长度对导热硅脂导热性能的影响 [J]. 工程热物理学报, 2014, 35(6):1 185–1 188.  
Gou Yujun, Liu Zhongliang, Zhang Guangmeng, et al. Influences of multi-walled carbon nanotubes length on thermal properties of thermal grease[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2014, 35(6):1 185–1 188.
- [7] Qian Rong, Yu Jinhong, Wu Chao, et al. Alumina-coated graphene sheet hybrids for electrically insulating polymer composites with high thermal conductivity[J]. Rsc Advances, 2013, 3(38):17 373–17 379.
- [8] Lee H L, Kwon O H, Ha S M, et al. Thermal conductivity improvement of surface-enhanced polyetherimide (PEI) composites using polyimide-coated h-BN particles[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(37):20 041–20 046.
- [9] Shen Xi, Wang Zhenyu, Wu Ying, et al. Multi-Layer graphene enables higher efficiency in improving thermal conductivities of graphene / epoxy composites[J]. Nano Letters, 2016, 16(6):3 585–3 593.
- [10] Foygel M, Morris R D, Anez D, et al. Theoretical and computational studies of carbon nanotube composites and suspensions:Electrical and thermal conductivity[J]. Physical Review B, 2005, 71(10).DOI:10.1103 / PhysRevB.71.104201.
- [11] 侯君. 氮化硼 / 环氧树脂导热复合材料的制备与性能研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2015.  
Hou Jun. Preparation and properties of thermally conductive boron nitride / epoxy composites[D]. Tianjin:Hebei University of Technology, 2015.
- [12] Ahmad P, Khandaker M U, Amin Y M. Synthesis of boron nitride nanotubes by Argon supported Thermal Chemical Vapor Deposition[J]. Physica E:Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2015, 67:33–37.
- [13] 徐昉,薛杰,李响,等. SiC-BN 填料杂化柔性电绝缘高导热材料 [J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(9):156–159.  
Xu Fang, Xue Jie, Li Xiang, et al. SiC-BN hybrid highly elastic and electrical insulated thermal conductive material[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(9):156–159.
- [14] Tabkhpaz M, Shajari S, Mahmoodi M, et al. Thermal conductivity of carbon nanotube and hexagonal boron nitride polymer composites[J]. Composites Part B, 2016, 100:19–30.
- [15] 董其伍,刘琳琳,刘敏珊. 预测聚合物基复合材料热导率方法研究进展 [J]. 材料工程, 2009(3):78–81.  
Dong Qiwu, Liu Linlin, Liu Minshan. Advancement of the prediction methods of effective thermal conductivity of polymer-based composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2009 (3):78–81.
- [16] Plast O H. Thermal conductive of composite materials[J]. Rubber Process, 1981(1):9–11.
- [17] Every A G, Tzou Y, Hassehnem D P H. The effect of particle size on the thermal conductivity of ZnS / diamond composites[J]. Acta Metall Mater, 1992, 40(4):123–125.
- [18] Kaddouri W, Moumen A E, Kanit T, et al. On the effect of inclusion shape on effective thermal conductivity of heterogeneous materials[J]. Mechanics of Materials, 2016, 92:28–41.
- [19] 康志鹏. 环氧树脂 / 碳化硅复合材料导热性能的多尺度模拟研究 [D]. 太原: 中北大学, 2017.  
Kang Zhipeng. Multiscale modeling of thermal properties of silicon carbide and epoxy resin composites[J]. Taiyuan:North University of China, 2017.
- [20] 孙颖颖,陈林,杜小泽,等. 混合填充复合材料热导率方程的推导 [J]. 化工学报, 2015, 66(S1):359–364.  
Sun Yingying, Chen Lin, Du Xiaozhe, et al. Derivation of thermal conductive equation of hybrid filled composite[J]. Ciesc J, 2015, 66(S1):359–364.
- [21] 张晓光,盖鹏兴,张宝库,等. AlN / 碳纤维混合填充橡胶复合材料的导热性能 [J]. 科学通报, 2018, 63(23):2 403–2 410.  
Zhang Xiaoguang, Gai Pengxing, Zhang Baoku, et al. Thermal conductivity of rubber composite materials with a hybrid AlN / carbon fiber filler[J]. Chin Sci Bull, 2018, 63:2 403–2 410.

## Polyscope 玻纤填充热塑性复合材料荣获 JEC 创新大奖

Polyscope Polymers B.V. 公司最近获得了 JEC 创新大奖汽车应用类别的奖项。Polyscope 公司研发的 Xiran SGH30EB 玻纤填充热塑性复合材料由 Webasto France 和雷诺集团指定用于安装全景天窗模块上的卷帘式导轨。自 2016 年起,该材料就应用于雷诺风景系列车型以及雷诺大风系列 MPV 车型。对汽车工业是一项重大的创新,这是热塑性复合材料第一次在大规模生产的乘用车中成功地替代了常用于天窗设计的铝。

从传统的阳极氧化铝挤压型材导轨转向热塑性复合导轨,雷诺集团对汽车造型进行了改进设计:为乘客腾出

13 mm 的顶空空间,并通过玻璃面板(即采光口)增加了观景视野。Xiran SGH30EB 复合导轨简化了景观车和大量景观车装配线上天窗的建造和安装。该项目明显降低了全景天窗的安装成本和改进设计成本。

这一项目由 Polyscope 团队、汽车制造商雷诺集团、汽车天窗系统一级供应商 Webasto SC 以及专业的工具制作和模具制造商 AARK-Shapers 共同合作。Polyscope Polymers B.V. 的业务部门总监说,非常高兴能够获得 JEC 创新大奖。这款材料的研发对 Polyscope 团队来说挑战重重,非常高兴与 Webasto France 公司和雷诺公司卓越的技术、设计和工程团队合作。  
(环球聚氨酯网)