

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.09.027

复配填料含量对尼龙6导热复合材料性能的影响

李璟, 欧保全, 焦立才, 刘怡

(天津莱尔德电子材料有限公司, 天津 300457)

摘要: 为了提高尼龙6(PA6)的热导率,采用氮化硼与超细金属氧化物复配作为导热填料,制备了PA6导热复合材料,其中超细金属氧化物与氮化硼在高速混合机中混合,研究了复配填料对复合材料力学性能和热导率的影响。结果表明,随氮化硼用量的增加,复合材料的拉伸强度和弯曲强度下降不大,而冲击强度下降明显,弯曲弹性模量明显增加,当复配填料质量分数为50%时,复合材料的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度和弯曲弹性模量分别为68.9 MPa, 106.8 MPa, 14.1 kJ/m², 12.7 GPa。复配填料的加入能够显著提高复合材料的热导率,当复配填料的质量分数为50%时,复合材料的层内热导率和层间热导率分别为4.578 W/(m·K)和0.456 W/(m·K)。

关键词: 尼龙6; 氮化硼; 超细金属氧化物; 力学性能; 热导率

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)09-0134-04

Effects of Compound Filler Contents on Properties of Polyamide 6 Thermally Conductive Composites

Li Jing, Ou Baoquan, Jiao Licai, Liu Yi

(Tianjin Laird Technologies Limited, Tianjin 300457, China)

Abstract: In order to increase the thermal conductivity of nylon 6(PA6), boron nitride and super fine metallic oxide were used as thermal conductive fillers to produce PA6 thermal conductive composites. The super fine metallic oxide was mixed with boron nitride in high speed mixer. Influences of the compound fillers on thermal conductivities and mechanical properties of the composites were investigated. The results indicate that by the increase of the compound fillers, the tensile strength and flexural strength of the composites decrease slightly, but the impact strength decreases obviously and flexural modulus increases significantly. When the mass fraction of the compound fillers is 50%, the tensile strength, flexural strength, impact strength and flexural modulus are 68.9 MPa, 106.8 MPa, 14.1 kJ/m² and 12.7 GPa respectively. The conductivity of the composite can increase obviously by adding the compound fillers. In-plane thermal conductivity and through-plane thermal conductivity are 4.578 W/(m·K) and 0.456 W/(m·K) when the mass fraction of the compound fillers is 50%.

Keywords: nylon 6; boron nitride; super fine metallic oxide; mechanical property; thermal conductivity

填充型聚合物基导热复合材料具有耐腐蚀、质轻及设计简单等优点^[1],被广泛应用于航空航天、电子通讯设备、医疗等行业^[2-5]。尼龙6(PA6)的性能优异,但其本身的热导率只有0.18~0.29 W/(m·K)^[6]。通过填充高导热填料的方法可以提高PA6的导热性能,包括铝、铜等金属,氧化铝、氧化锌等金属氧化物以及氮化硼、氮化硅、氮化铝等陶瓷填料等^[7]。其中氮化硼的热导率达300 W/(m·K),且具有较低的热膨胀系数和介电常数等优点^[8]。因此,氮化硼填充PA6导热复合材料可以应用在要求导热且绝缘的场合。国内众多研究表明,填充氮化硼的PA6基导热复合材料的热导率普遍提高,但伴随着复合材料热导率的提高,其力学性能往往会下降。而多组分填充聚合物基复合材料可以实现低填充比例下的导热性能提升,同时保持力学性能下降

不大。麦伟宗等^[9]使用复配氮化硼和氧化铝填充PA6,当填充质量分数为50%时,复合材料的热导率达到1.869 W/(m·K)。刘涛等^[10]制备了氮化硼体积分数为24.8%的PA66复合材料,其热导率为0.751 W/(m·K)。蒋智强等^[11]用氮化硼和氧化镁复配填充尼龙10T(PA10T),当总填充质量分数为60%及二者比例1:2时,PA10T复合材料的拉伸强度仍保持95 MPa,热导率达3.54 W/(m·K)。

笔者以氮化硼与超细金属氧化物作为复配填料填充PA6,研究了氮化硼与金属氧化物复配填料添加质量分数分别为20%、30%和50%时对PA6导热复合材料热导率和力学性能的影响。

联系人: 李璟,工学硕士,工程师,主要从事高分子材料的加工和应用研究

收稿日期: 2015-06-26

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6 粒料:市售;

氮化硼:粒径为 $20 \sim 50 \mu\text{m}$,市售;

超细金属氧化物:粒径为 $2 \sim 10 \mu\text{m}$,市售。

1.2 主要仪器与设备

平行双螺杆挤出机:TSB-36型,长径比为 48:1,螺杆直径为 36 mm,江苏诚盟机械装备有限公司;

注塑机:EMI 150-V,震雄机械(深圳)有限公司;

热导率测量仪:Hot Disk TPS 2500 型,瑞典 Hotdisk 公司;

电子万能试验机:Z010 型,德国 Zwick 公司;

悬臂梁冲击试验机:9050 型,意大利 Ceast 公司;

高速混合机:SHR100A 型,张家港亿利机械有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):KYKY-EM3200 型,北京中科科仪股份有限公司。

1.3 试样制备

将氮化硼与金属氧化物按质量比 1:1 称量并在高速混合机中混合 20 min,得复配填料。按复配填料质量分数分别为 20%,30%,50%,相应 PA6 质量分数分别为 80%,70%,50%,用平行双螺杆挤出机进行熔融共混和挤出造粒,制备 PA6 复合材料。采用分段式加料法,主喂料口加入 PA6 粒料,复配填料由位于塑化段的侧喂料口强制喂料,PA6 粒料和复配填料均由挤出机自带的失重计量加料器定量控制加料量,精度为 $\pm 0.5\%$ 。挤出机的螺杆转速为 360 r/min,各区和机头的温度分别为 240,245,250,250,245,240,240,240,230,220,220,245 $^{\circ}\text{C}$,熔体温度为 220 $^{\circ}\text{C}$,压力为 1 MPa。

将粒料于 90 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 4~6 h 后,在注塑机上注塑 ISO 测试试样,注塑温度为 240~260 $^{\circ}\text{C}$ 。将测试试样置于干燥皿中放置 24 h 后,进行力学性能测试。同时使用注塑机注塑热导率测试试样。

1.4 性能测试与表征

拉伸强度按 ISO 157-1-2012 测试,拉伸速率为 50 mm/min;

弯曲性能按 ISO 178-2010 测试,弯曲速率为 2 mm/min;

冲击强度按 ISO 180-2000 / AMD 2:2013 测

试;

热导率按 ISO 22007-2-2007 测试,测试温度为 21 $^{\circ}\text{C}$,试样规格 152 mm $\times$ 152 mm $\times$ 4.5 mm;

SEM 分析:将试样在液氮下脆断,在真空下镀金后用 SEM 扫描观察。

2 结果与讨论

2.1 复配填料用量对复合材料力学性能的影响

复配填料用量对复合材料力学性能的影响如图 1~图 4 所示。

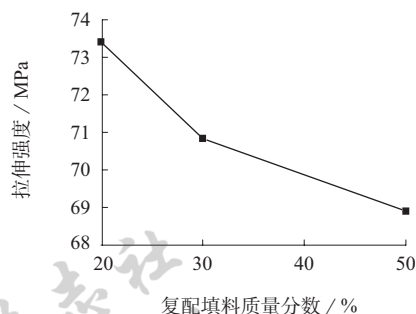


图1 复配填料用量对复合材料拉伸强度的影响

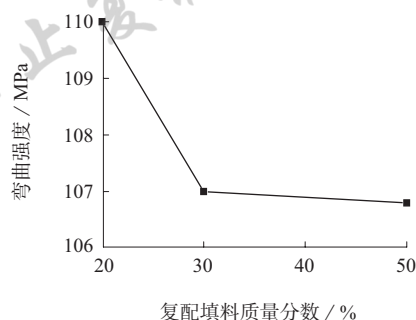


图2 复配填料用量对复合材料弯曲强度的影响

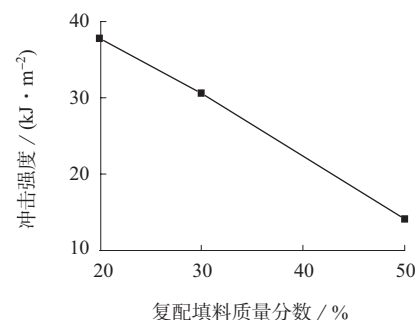


图3 复配填料用量对复合材料冲击强度的影响

由图1、图2可以看出,当复配填料质量分数从 20% 增加到 50% 时,复合材料的拉伸强度、弯曲强度均呈现下降趋势,其中拉伸强度从 73.41 MPa 下降到 68.9 MPa,弯曲强度从 110 MPa 下降到 106.8 MPa,分别下降了 6.15% 和 2.91%。拉伸强度和弯曲强度在研究范围内下降比例不大,均在 10% 以内,说明在此填充量下,复合填料粒子与 PA6 基

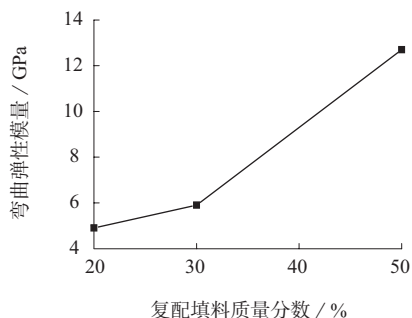


图4 复配填料用量对复合材料弯曲弹性模量的影响

体的相容性好,界面结合力强,而且分散均匀,可以部分吸收复合材料受外力时的能量,尤其是超细金属氧化物在双螺杆挤出机中的分散比较均匀,明显改善复合材料的力学性能。

由图3可以看出,随着复配填料质量分数的增加,复合材料的冲击强度下降明显。当复配填料质量分数从20%增加到30%时,复合材料的冲击强度从 37.8 kJ/m^2 下降到 30.6 kJ/m^2 ,下降了19.05%;当复配填料质量分数从30%增加到50%时,冲击强度从 30.6 kJ/m^2 大幅下降到 14.1 kJ/m^2 ,下降了53.92%。随着复配填料用量的增加,会造成填料粒子间过于接近,产生空洞或缝隙等缺陷,造成应力集中的可能性大大增加,致使复合材料的冲击强度大幅下降。

由图4可以看出,当复配填料质量分数从20%增加到50%时,复合材料的弯曲弹性模量从4.9 GPa增加到12.7 GPa,片状刚性填料的加入提高了复合材料抵抗弯曲变形的能力,尤其是复配填料质量分数从30%增加到50%时,弯曲弹性模量增大更明显。

2.2 复配填料用量对复合材料导热性能的影响

复配填料用量对复合材料热导率的影响如表1所示。

表1 复配填料用量对复合材料热导率的影响

复配填料质量分数 / %	层内热导率 / $[\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}]$	层间热导率 / $[\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}]$
20	1.834	0.161
30	2.633	0.206
50	4.578	0.456

由表1可以看出,当复配填料质量分数从20%增加到50%时,复合材料的层内热导率和层间热导率分别从 $1.834 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 和 $0.161 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 上升到 $4.578 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 和 $0.456 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。随着复配填料用量的增加,导热氮化硼粒子堆积越紧密,相互接触,使热流沿热导率很高的填料通过,而较少

穿过高热阻的基体树脂层,形成导热通路。尤其是小粒径的超细金属氧化物填充了大粒径氮化硼填料的间隙,减少了界面热阻,使复合材料的热导率随复配填料用量的增加显著升高。由于填料的片状形态,在加工成型过程中会沿流动方向取向,导致复合材料在平行于热流方向的层内热导率以及垂直于热流方向的层间热导率差异很大,层内热导率明显高于层间热导率。

2.3 复合材料的 SEM 观察

当复配填料质量分数为50%时,复合材料冲击断面的SEM照片如图5所示。

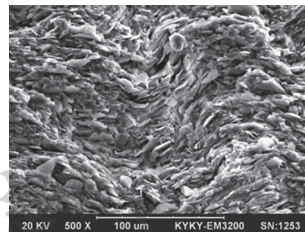


图5 复配填料质量分数为50%时复合材料冲击断面的SEM照片

由图5可以看出,复配填料均匀分散在PA6基体中,没有出现团聚现象。在高填充比例下,复配填料挤压树脂层,片状结构的填料在注塑时沿热流方向形成明显的定向,并且互相接触形成了更加紧密的网络结构,而这种三维网络形成的导热通道是复合材料热导率增加的原因。

3 结论

(1) 随着复配填料用量的增加,复合材料的拉伸强度和弯曲强度下降不大,冲击强度下降明显,而弯曲弹性模量大幅增大。当复配填料质量分数为50%时,复合材料的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度、弯曲弹性模量分别为 68.9 MPa , 106.8 MPa , 14.1 kJ/m^2 , 12.7 GPa 。

(2) 随着复配填料用量的增加,复合材料的层间和层内热导率逐渐增大,当复配填料的质量分数为50%时,复合材料的层内热导率和层间热导率分别达到 $4.578 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 和 $0.456 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

参考文献

- [1] 王文,夏宇. 导热绝缘材料的研究与应用[J]. 绝缘材料,2012,45(1):19-24.
Wang Wen, Xia Yu. Research on heat conductive insulating material and its application[J]. Insulating Materials,2012,45(1):19-24.
- [2] 金钊,金荣福,蔡琼英,等. LED与导热高分子复合材料[J]. 广东化工,2011,38(11):55-57.
Jin Fang, Jin Rongfu, Cai Qiongying, et al. LED and thermal conductive polymer composites[J]. Guangdong Chemical Industry,

- 2011,38(11):55-57.
- [3] 张淑芳,方亮,付光宗,等. 导热涂层对LED散热性能的影响[J]. 半导体光电,2007,28(6):793-796.
- Zhang Shufang, Fang Liang, Fu Guangzong, et al. Effect of thermal conductive coating on thermolysis property of LED[J]. Semiconductor Optoelectronics, 2007, 28(6):793-796.
- [4] 金荣福,蔡琼英,夏玉洁. LED用导热塑料[J]. 工程塑料应用, 2011,39(10):100-102.
- Jin Rongfu, Cai Qiongying, Xia Yujie. Thermally conductive plastics used in LED[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(10):100-102.
- [5] 林晓丹,曾幸荣,张金柱,等. PA66导热绝缘塑料的制备与性能[J]. 工程塑料应用,2006,34(4):7-9.
- Lin Xiaodan, Zeng Xingrong, Zhang Jinzhu, et al. Preparation and properties of insulating thermal conductive PA66[J]. Engineering Plastics Application, 2006, 34(4):7-9.
- [6] Warren M, Rohsenow H. Handbook of heat transfer[M]. Beijing:Science Press, 1985.
- [7] 秦丽丽,王占京,侯君,等. 氮化硼填充导热绝缘复合材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,2013,29(9):175-178.
- Qin Lili, Wang Zhanjing, Hou Jun, et al. Advances in insulating thermal conductive composite filled with BN[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(9):175-178.
- [8] 李名英,周曦亚,王达,等. 聚合物基绝缘导热复合材料的研究进展[J]. 材料导报,2013,27(1):80-84.
- Li Mingying, Zhou Xiya, Wang Da, et al. Research progress of polymer matrix composites with insulating and thermal conductivity[J]. Materials Review, 2013, 27(1):80-84.
- [9] 麦伟宗,王飞,黄李胜,等. 导热PA6复合材料导热性能的研究[J]. 合成材料老化与应用,2013,42(5):14-15,34.
- Mai Weizong, Wang Fei, Huang Lisheng, et al. Studies on the thermal conductivity of PA6 composites[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2013, 42(5):14-15, 34.
- [10] 刘涛,余雪江,芦艾,等. BN/PA66导热复合材料制备与研究[J]. 化工新型材料,2012,40(6):145-147.
- Liu Tao, Yu Xuejiang, Lu Ai, et al. Study on preparation and property of thermal conductive composite of BN/PA66[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(6):145-147.
- [11] 蒋智强,易庆峰,麦杰鸿,等. 氮化硼和氧化镁复配对导热绝缘PA10T复合材料性能的影响[J]. 中国塑料,2012,26(10):46-49.
- Jiang Zhiqiang, Yi Qingfeng, Mai Jiehong, et al. Synergistic effect of boron nitride and magnesia on the properties of thermally conductive and electrically insulative PA10T composite[J]. China Plastics, 2012, 26(10):46-49.

四川石化运用国产PE催化剂生产管道成功

四川石化成功应用国产主催化剂试生产HMC RP 100N管材产品获得成功。这是此国产主催化剂在中国石油同类装置首次成功应用,开创了国内同类装置应用国产主催化剂满负荷生产管材料HMC RP 100N的先例。由此,国外专利商对赫司特(Hostalen)低压淤浆法PE的催化剂技术封锁被打破。

经测试,四川石化采用中国石化北京奥达分公司BCE-SCH100催化剂生产的PE管材料完全满足国家标准(GB/T 13663-2000)对原料的质量要求。实际应用结果显示,BCE-SCH100催化剂各项性能均优于进口催化剂,完全可以替代进口产品。

据介绍,四川石化大力推进化工“三剂”国产化应用工作,在掌握30万t/a高密度聚乙烯(PE-HD)装置聚合反应串联模式生产HM9455F1双峰薄膜工艺技术条件后,采用中国石化北京奥达分公司生产的BCE-SCH100催化剂,解决了国外专利商提供的催化剂在聚合过程中产生细粉过多而造成淤浆泵频繁堵塞的难题,满足了装置长周期运行要求,极大地提高了生产效率。四川石化双峰膜料HM9455F1和管材产品HMC RP 100N的主催化剂和复配添加剂全部实现国产化。

四川石化还进一步优化膜料HM9455F1和管材料HMC RP 100N产品的添加剂配方,减少添加剂使用量,进一步降低成本。试生产过程中,添加剂系统运行平稳,解决了以往单剂添加过程中由于下料不畅引起的产品质量波动,提

高了产品的优品率。

据了解,BCE-SCH100催化剂是将无水 $MgCl_2$ 溶解于有机环氧化物、有机磷化合物以及惰性稀释剂中,形成均匀溶液,在烷烃析出剂存在下加入经脱水处理的多孔惰性载体,再加入过渡金属钛的卤化物或其衍生物共析出制备而成。该催化剂颗粒呈类球形,分布较均匀,颗粒较大,具有较好的共聚性和氢调敏感性,低聚物生成量低,聚合物堆积密度大,聚合物粒子主要集中在 $187.5 \sim 100 \mu m$,约占聚合物总质量的80%。(中国塑料机械网)

拜耳研发出可减轻患者痛苦的热塑性聚氨酯薄膜

就伤口愈合而言,如何缩减治疗时间,使伤口尽快愈合,同时最大程度地减轻患者的痛苦是患者与医疗机构都极为关注的问题。拜耳材料科技(2015年9月1日起将更名为科思创)旗下的Platilon®系列热塑性聚氨酯薄膜可以极好地满足伤口愈合方面的新需求。

Platilon®系列薄膜具有防水性,并能在提供良好的透气性的同时阻挡粉尘及微生物,为快速、顺利地伤口愈合过程创造了极佳的条件,从而使患者可以早日进入流动式及非卧床治疗。此外,热塑性聚氨酯薄膜可让伤口不会过于干透,同时又能防护伤口液体渗出。

不添加任何塑化剂或溶剂的护肤型Platilon®系列薄膜材料可用于日常伤口护理。拜耳材料科技特殊薄膜大中华区总监表示,他们采用了多项欧洲官方认可的测试方法,并可帮助他们很好地满足医疗行业对高品质的要求。

(工程塑料网)