

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.09.026

填充型导热塑料研究与应用进展^{*}

郭赫楠,温变英
(北京工商大学材料与机械工程学院,北京 100048)

摘要:以导热填料为主线,对金属、金属氧化物、氮化物、碳材料等功能填料改善塑料导热性能的研究状况进行综述。此外,还介绍了填充复合型导热塑料在 LED 灯、管材和换热器等领域的应用进展。

关键词:导热填料;复合材料;应用;进展

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)09-0106-05

Progress on Research and Application for Filled Thermal Conductive Polymeric Composites

Guo Henan, Wen Bianying
(School of Material and Mechanical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract : Research progress of filled thermal conductive polymeric composites was reviewed, the improve effectiveness of metals, metal oxide, nitrides, carbon-based materials on modifying the thermal conductivity of plastics were compared. Besides, the application of the polymer-based thermal conductive materials on LED lamps, tubes, heat exchangers and other areas were introduced.

Keywords : thermal conductive filler ; composite ; application ; progress

导热塑料因具有较好的导热能力和较高的耐高温性能、优异的耐化学药品性、可靠的抗断裂性、质轻、便于成型加工、成本低、环保和安全、能提高产品设计自由度等特点,顺应了复合材料的创新要求,在电子封装、热交换工程、化学工程和太阳能等领域得到了广泛关注和应用^[1]。但是,高分子材料本身的热导率很低,通过改变材料分子和链节结构获得特殊物理结构或具有完整结晶性来制备本征型导热材料的方法工艺复杂、操作难度大,成本高,不适合大规模生产和应用。采用将具有高热导率的填料与聚合物进行填充,制备导热复合材料的方法克服了制备本征型导热材料的缺点,受到产业界的认可并快速发展起来。导热填料是导热塑料开发的基础,笔者以导热填料为主线,综述了填充复合型导热塑料的开发和应用进展。

1 导热填料及其对塑料导热性能的改善效果

对于填充型导热复合材料,填充材料自身的导热性能、填充量及其在聚合物中的分散程度,决定了聚合物基复合材料的导热性能。常用的导热填料主要有金属、金属氧化物、氮化物和碳材料四大类,部分填料的热导率见表 1。

1.1 金属

金属是热的良导体,主要依靠自由电子实现热传导,其声振效应所引起的热传导可忽略。少量金属加入基体中,便可大幅度提高复合材料的导热和导电性能,在非绝缘场合占据重要位置。M. Rusu 等^[2]研究了 Fe 粉填充高密度聚乙烯(PE-HD)复合材料的导热性能,当 Fe 粉的体积分数大于 16%

表 1 常见填料的热导率

填料	热导率 / [W · (m · K) ⁻¹]	填料	热导率 / [W · (m · K) ⁻¹]
Al	200	BeO	219 ~ 272
Cu	380	CaO	15
Fe	63	TiO ₂	13
Ag	417	NiO	12
Mg	103	T-ZnO _w	25.23
Si ₃ N ₄	86 ~ 120	云母	0.43
BN	29 ~ 300	滑石粉	0.38
AlN	150 ~ 320	石墨	100 ~ 400
SiC	25 ~ 100	胶体石墨	0.779
Al ₂ O ₃	25 ~ 42	膨胀石墨	1.59
MgO	25 ~ 50	碳纳米管	3 000 ~ 3 500
SiO ₂	13	石墨烯	4 000 ~ 6 600

时,复合材料的热导率迅速增加。童铭康等^[3]也将不同含量的 Cu 粉填充超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)中制备导热材料。当 Cu 粉的体积分数为 80% 时,复合材料的热导率为 2.45 W/(m · K),热变形温度从原来的 45.1℃增至 92.9℃。

1.2 金属氧化物

金属氧化物绝大多数为绝缘体,主要是靠声子导热机理实现热传导。与金属相比,其氧化物热导率虽然不高,但价格十分低廉,大量填充到聚合物中也可以达到理想的导热

^{*} 国家自然科学基金面上项目(21274007),北京市教委科技创新平台项目(PXM2012-014213-000025)

联系人:温变英,教授,主要从事聚合物基功能复合材料与绿色复合材料研究

收稿日期:2014-06-25

效果。

Al_2O_3 是一种很常用的导热填料,相对于聚合物材料具有较高的热导率,较好的介电性能和相对低廉的价格。M. Kozako 等^[4]制备了 Al_2O_3 填充环氧树脂 (EP) 复合材料,当 Al_2O_3 体积分数为 60% 时,复合材料的热导率达到 $4.3 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。在填充时通常采用大小粒径复合,或包覆某一组分等方法来提高复合材料的热导率。Y. Agari 等^[5]将 $8 \mu\text{m}$ 和 $65 \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 填充到低密度聚乙烯 (PE-LD) 中制备导热复合材料。当 Al_2O_3 体积分数为 70% 时,复合材料热导率为 $4.6 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

相对于 Al_2O_3 , MgO 在空气中易吸潮,增黏性较强,不能大量填充,且耐酸性差,很容易被酸腐蚀,因此限制了其在酸性环境中的应用^[6]。但是,采用与热导率较高的氮化物复配的方式,少量填充 MgO ,可以降低复合材料的成本。蒋智强等^[7]采用氮化硼 (BN) 和 MgO 作为复配导热填料,少量短切玻璃纤维 (GF) 作为增强填料,制备了导热绝缘耐高温聚对苯二甲酰癸二胺 (PA10T) 复合材料,法向热导率达到 $3.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

在高粉体填充时,熔体黏度增大,加工较困难, ZnO 的增黏性较 MgO 低,将其填充到尼龙 (PA)6 中,制得的导热塑料具有更高的热导率和加工流动性。当改性后的 ZnO 的体积分数为 25% 时,复合材料的热导率达到 $1.05 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ^[8]。何兵兵等^[9]制备出 ZnO 包覆 Al_2O_3 的复合粉体,并将其添加到 EP 中。结果表明, Al_2O_3 被包覆后,与 EP 的润湿性好,界面结合更好,复合材料形成的核壳结构更有利于导热通路的形成。

1.3 氮化物

相对于金属氧化物,金属氮化物热导率高、线膨胀系数低、耐高温、电绝缘性好并具有较好的介电性能,广泛用作电子陶瓷基板及导热封装材料,是一类很有潜力的导热填料,但其缺点是价格较贵,这在一定程度上限制了它在导热塑料中的应用。常用的氮化物有氮化铝 (AlN), BN 和氮化硅 (Si_3N_4),它们具有致密的内部结构,少量的添加即可达到较高的热导率。

AlN 具有六方晶系,为白色或灰白色晶体,热导率约为 $200 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。S. Choi^[10]研究了大小粒径对复合材料导热性能的影响。EP/ Al_2O_3 /AlN 复合材料被分为两个体系,一个是填充大粒径的 AlN ($10 \mu\text{m}$) 和小粒径的 Al_2O_3 ($0.5 \mu\text{m}$),另一个是填充大粒径的 Al_2O_3 ($10 \mu\text{m}$) 和小粒径的 AlN ($0.1 \mu\text{m}$)。由于粒子粒径的不同,有利于形成导热通路,从而提高复合材料的热导率。结果表明,当填料的总体积分数为 58.4%,大小粒径粒子的体积比为 7:3 时,两个体系的热导率分别为 $3.402 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 和 $2.842 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

由此可知,大粒径的 AlN 和小粒径的 Al_2O_3 复合效果更好。

BN 同样具有较高的热导率、较低的线膨胀系数和电阻系数,优良的热稳定性,且它抗氧化性能优于 AlN,而且其为白色,填充后的复合材料可以很方便地被赋予各种理想颜色^[11]。工业中最常用的是六方 BN,它结晶较稳定,具有和石墨相近的层状结构,质地较软。近年来,氮化硼纳米管 (BNNTs) 和纳米片引起了研究者的广泛关注。类似于碳纳米管, BNNTs 也是其纳米片形式的卷曲,可以有单片层和多片层厚度之分。BNNTs 和纳米片与传统应用过的 BN 相比具有很大的优势,是一种很有前途的导热填料^[12]。T. Terao 等^[13]用质量分数为 3.0% 的 BNNTs 改性聚乙烯醇 (PVA),得到的复合材料的热导率与基体热导率相比增加了 270%。

多种粒径、多种填料复合和表面改性都可以使复合材料具有较高的热导率。J. P. Hong 等^[14]制备了 EP/AlN/BN 复合材料,当 AlN 和 BN 的体积比为 1:1 时,复合材料的热导率最高,达到了 $8 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,多边形的 AlN 和片层结构的 BN 复合,可以相互填补空隙,搭接成导热通路,对于复合材料热导率的提高有明显作用。K. C. Yung 等^[15]用硅烷偶联剂对 BN 进行表面处理,然后用 2 种不同粒径的六方 BN (h-BN, $0.2 \mu\text{m}$ 和 $0.4 \mu\text{m}$) 和 1 种立方 BN (c-BN, $1 \mu\text{m}$) 混合填充 EP,研究表明, BN 的体积分数为 25.7% 时,复合材料的热导率达 $19 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,和只掺入单一粒径 h-BN 相比提高了 217%。

Si_3N_4 具有 α 和 β 两种晶型,均为六方晶系,热导率为 $86 \sim 120 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。由于 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 中不存在晶格应力,自由能较低,填充后有利于形成通路,因此在实际生产应用中以 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 为主。Zhou Wenying 等^[16]制备了 PE/ Si_3N_4 复合材料,结果表明,当 Si_3N_4 的质量分数为 20% 时,复合材料的热导率是 $1 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$;固定 Si_3N_4 的质量分数为 20%,选用 $0.2, 3, 35 \mu\text{m}$ 的 Si_3N_4 复合,结果热导率依次为 $1.2, 1.05, 0.94 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,在此实验中,小粒径的填料粒子更容易均匀分散到基体中,形成导热通路,提高整体的热导率。

1.4 碳材料

常见的碳材料主要有碳化硅 (SiC) 和石墨,它们的热导率高,价格相对低廉,是制备导热材料的理想填料。SiC 具有良好的热稳定性,硬度高,线膨胀系数低。C. Nathniel 等^[17]研究了 EP/SiC 导热复合材料,研究发现,纳米 SiC 对 EP 的固化具有一定的催化效果,更容易在 EP 中形成导热通路,比微米 SiC 更能提高复合材料的热导率和力学性能。石墨的热传导载体为电子和声子,两者的协同作用使其具有很高的热导率,与金属最为接近。Y. Youngjae 等^[18]先通过双螺杆挤出造粒制备石墨粉与 PA6 复合粒子,再将所得粒子通过单螺杆挤出机与碳纤维混合得到导热复合材料。结果表明,石

墨粉和碳纤维良好地分散在 PA6 中,且各向异性填料沿 3 个主要方向取向。当 PA6/石墨粉/碳纤维质量比为 40/30/30 时,面内热导率达到 $5.03 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,是纯 PA6 的 25 倍。S. R. Kim 等^[19]研究了 PA/石墨插层化合物(GIC)复合材料和 PA/石墨复合材料的热扩散系数。研究发现,PA/GIC 复合材料的热扩散系数相比 PA/石墨复合材料有较大的提高,使用较大鳞片尺寸和较高膨胀比的 GIC,更容易得到高热导率的材料。

近几年发展起来的碳材料如碳纤维、石墨碳膜、碳纳米管和石墨烯等受到研究者的高度重视。它们具有高的力学性能和热导率,但它们的价格昂贵,难以实现规模化的生产,只能应用于航空航天、核工业、军用以及体育用品等高端民用工业中。

碳纤维是含碳量高于 90% 的无机高分子纤维。它密度低、轴向强度和模量高、线膨胀系数小,导热性能优异。目前应用最广泛的是沥青基碳纤维,由于中间相沥青易于石墨化,得到的微晶尺寸较大,且沿纤维轴向高度取向,晶界热阻较小,因此其具有很高的热导率。美国 Cytec 公司生产的高导热中间相沥青基碳纤维(MPCF)具有很高的热导率,达 $900 \sim 1100 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[20]。H. Tadokoro 等^[21]采用高中间相含量的沥青原料,经过一系列热处理得到超级导热的沥青基碳纤维,其热导率为 $1080 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,拉伸强度为 3.4 GPa,拉伸弹性模量为 931 GPa。

石墨碳膜主要由聚酰亚胺(PI)等具有高定向度的高分子膜,在惰性气氛下压制碳化,并经 $2800 \sim 3200^\circ\text{C}$ 高温石墨化处理制得,试样具有高结晶度和沿膜表面的高度择优取向。M. Murakami 等^[22]采用高度取向的 PI 薄膜为原料,经过裁切、层叠、压制、碳化及石墨化制得了热导率高达 $1800 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的材料。

碳纳米管(CNTs)具有较高的长径比,因而沿着长度方向其具有较好的热传导能力。F. H. Gojny 等^[23]比较了不同种类的 CNTs[单壁 CNTs(SWNTs)、多壁 CNTs(MWNTs)、双壁 CNTs(DWCNTs)]对 EP 导热性能的影响。结果表明,MWNTs 的比表面积最小,与 EP 复合得到的复合材料的相界面最少,声子散射作用最小,因此热导率最高。

石墨烯的导热性能优于碳纳米管,优异的导热性能使其有望成为未来超大规模纳米集成电路的散热材料。它可以堆垛成三维的石墨,也可以卷成一维的 CNTs,当石墨烯的晶格中存在五元环的晶格时,石墨烯会翘曲成零维的富勒烯球,如图 1 所示。Yu Aiping 等^[25]制备 EP/石墨烯片复合材料,当石墨烯片的体积分数为 25% 时,复合材料热导率达到 $6.44 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。但石墨烯团聚后,石墨烯层数增加,热导率降低。

可见,不同种类的导热填料各有优缺点,对塑料导热性能的改善效果也不尽相同。这就要求研究者充分了解各种填料的性能,并且根据自己的研究方向,选择合适的导热填料与基体进行填充,最终使导热复合材料具有良好的综合性能。

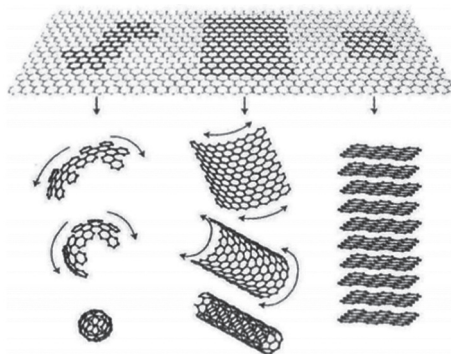


图1 单层石墨烯及其衍生物示意图

2 导热塑料的应用

2.1 LED

发光二极管 LED 因为具有安全可靠性强、体积小、寿命长(使用寿命可达 $3 \sim 5$ 万 h,是普通灯泡的 30 倍,相当于不间断照明三年时间)、耗电量低、启动时间快、发光效率高、适应性强、稳定性好、节能(比荧光灯和白炽灯节能 30%~80%)、安装灵活方便、环保、颜色可变化等优点,顺应了国家节能减排的宏观政策,在照明领域迅速发展起来。目前,LED 已在广告媒体视频屏幕、汽车车灯、景观照明、室内照明等领域得到了广泛应用^[26]。但是 LED 在工作时只有 15%~20% 的电能转化为光能,其余的电能都转换为非辐射的热能,这些热能聚集在微小的芯片处,导致 LED 的光输出效率降低,影响工作效率,甚至缩短 LED 的使用寿命,造成巨大损失。

导热塑料可以替代金属部件应用到 LED 中,例如:灯座、冷却散热灯杯、外壳、散热器、基板、反射器、插件等,这不仅可以避免金属在恶劣环境中容易发生腐蚀和结垢,使灯具过重、成型困难等问题,而且可使 LED 的散热均匀,减少零件因高温造成变形,从而延长灯具的使用寿命,还能降低运输、安装的成本。LED 散热基板的中间层为高分子绝缘介质层,绝缘层热导率的大小成为 LED 基板散热的关键部分。马振辉等^[27]通过浇注工艺制备 EP/ Si_3N_4 复合材料,结果表明,当 Si_3N_4 体积分数为 25% 时,热导率达到 $0.511 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,平均线膨胀系数为 $49.18 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$,这不仅提高了 LED 基板的散热能力,也提高了其与铝基板以及同线路层的匹配性,在一定程度上提高了它的抗开裂能力。

目前,帝斯曼公司推出的新型导热塑料的热导率达到一般塑料的 10~50 倍。飞利浦 MASTER LED MR16 新式

灯具利用这种导热塑料开发出全球首例大功率 LED,其铝质外壳被导热塑料 Stanyl TC551 所取代,同样可以达到散热的目的。MASTER LED MR16 是一款 4 W 的 LED 灯,光输出量与 20 W 的卤素 MR16 灯相当,可以节约高达 80% 的能源,而且使用寿命是卤素灯的 40 倍。Therma-Tech[®] 导热塑料也是专门为应用在 LED 灯具上开发的。以 Therma-Tech[®] 导热塑料取代铝合金制造 LED 灯具散热杯,可提高灯具使用性能。

由此可见,应用在 LED 零部件上的导热塑料对 LED 的使用安全、寿命有着重要的影响。开发出更多性能更优异的导热塑料对 LED 的发展起着重要作用。

2.2 导热管材

相对于钢制、铁制等金属管材,塑料管材具有耐腐蚀性强、质轻、卫生安全、水流阻力小、对水质 pH 值无要求等优点,在上下水管道、燃气管道、地板采暖管道和地源热泵等产业中广泛应用。但是,塑料的热导率低,通过降低管道壁厚或增大管道长度和表面积的方法来提高导热效率,会导致管道强度降低且增加成本。计算知:若塑料管的热导率 $\geq 1 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 时,在地源热泵系统中,导热管比普通管单位管长的换热能力在冬夏季制冷制热工作下提高幅度均大于 15%。因此,在换热工程中,采用导热塑料管具有更明显的经济效益和社会效益。所以,提高塑料管材的热导率,是节约树脂、节约能源、降低成本的有效措施。

目前,常用的塑料管材有无规共聚聚丙烯 (PP-R) 管、耐热聚乙烯 (PE-RT) 管、交联铝塑复合管、聚丁烯 (PB) 管等。在这些管道中,PE-RT 管材具有较强的耐热性能、持久的耐静压强度、优良的冲击强度、稳定的加工性能、可回收利用、可熔接、导热性好等特点,是较理想的地板辐射采暖管材。Dow 化学、韩国 SK、LG 生产的 PE-RT 管材性能都很优异。PP-R 管材主要应用于工作温度为 30~70℃ 的地板采暖系统,或工作温度为 60~70℃ 的冷热水供应系统等领域,是适用于现代民用建筑管道 (尤其是热水输送管) 和工、农业用管道系统的绿色环保产品,因此得到了政府部门和用户的重视。但将这些管做成导热管的研究还相对较少。

天津市军星管材制造有限公司^[28] 制备一种导热塑料管,它是由耐腐蚀性好的管道级热塑性树脂 (如 PP-R, PE, PE-HD, PE-RT, PP, PB) 与耐腐蚀性好的热导率高的导热材料的微粉 (如石墨粉、AlN 陶瓷粉、SiC 粉),通过熔融共混改性后挤出成型的管材,其热导率为管道级热塑性树脂的 150%~300%。该管材可直接用于土壤源热泵、水源热泵系统和地面辐射供暖系统作热交换管,提高系统的传热能力。

综上,应用导热塑料管材可以更有效地传导热量,并且降低成本、节约能源。研究和开发出热导率大于 $1 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$

且满足管材力学性能的导热塑料管是未来导热塑料发展的一个重要方向。

2.3 换热器

换热器是能源动力、石油化工、食品加工等行业的核心设备,在工业生产中占有重要的地位。传统的换热器都是由纯金属和合金加工而成,它们易被腐蚀而加重了工业生产的危险性,也造成了严重的经济损失。聚合物换热器是用聚合物材料代替传统金属来制备的换热器,受到越来越多研究者的重视。

聚合物换热器耐腐蚀、抗氧化、抗结垢,可用于各种严苛的工业环境 (如盐溶液换热)。随着换热器中热流密度的增大,换热器的使用寿命降低,出现危险的概率增加,因此,提高散热效率是解决问题的关键。在新能源汽车、军事等领域动力电池应用广泛,如果不将其产生的热量及时导出,电池会因为过热而失效,甚至发生爆炸,造成危险。吴志祥等^[29] 的专利中采用 PP 45~60 份,石墨粉 45~55 份,并加入增容剂、抗氧化剂、防霉剂等制备 PP 换热器,制得的换热器耐腐蚀、质轻、成本低,且压缩强度高、热稳定性好、环境适应能力强,主要应用方向为水煤采暖用换热器。

石墨散热片是一种新材料,它是通过石墨热分解在高分子薄膜上形成一层石墨结晶层,既具有高的热导率,又具有良好的柔软性。实验表明,石墨散热片可以将热量快速传递和散热,散热效果是金属 Cu 和 Al 的 2 倍以上。

2.4 其它

导热塑料不仅可以应用在 LED、导热管材和换热器中,因其具有优异的力学性能和导热性能更是航空航天领域必不可少的关键部件。特别是碳导热材料更是最近几年最具有前景的材料之一。高超声速飞行器长时间飞行驻点温度高,需要高导热材料及时对热量进行转移,从而增加飞行器的稳定性;空间飞行器的大面积薄板结构、固体火箭发动机喷管等部位,也要求材料具有质轻、热导率高、力学性能良好等优异的综合性能;另外,在大型计算机、笔记本电脑的 CPU 及随着民用电装置性能的不提高,元件密集度不断提高,会使系统产生的热量骤增。这些热量若不能及时导出,电子器件的正常工作及系统的稳定性就会受到严重影响。

3 结语

填充型导热塑料的研究和应用很多,传统的金属填料已经被金属氧化物、氮化物和碳材料所取代,采用不同的方法与不同基体复配后在一定程度上都发挥了各自的优势,取得了一些成果。在 LED 灯、导热管材和换热器以及其它应用中,导热塑料起到了重要的作用。

目前,导热塑料应用的行业越来越多,市场对于具有优良力学性能和高导热材料的需求也越来越大。因此,开发新

型导热填料,探索不同种类填料对改善复合材料导热性能以及应用领域应受到高度重视,并应及时解决,以满足现代科学技术和国民发展的需要。

参考文献

- [1] Shen M, et al. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2011, 18(5):623-631.
- [2] Rusu M, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 21:469-487.
- [3] 童铭康,等. 工程塑料应用, 2010, 38(7):8-11.
Tong Mingkang, et al. Engineering Plastics Application, 2010, 38(7):8-11.
- [4] Kozako M, et al. Preparation and evaluation of epoxy composite insulating materials toward high thermal conductivity[C] // 2010 10th IEEE International Conference on IEEE.Postadam:Solid Dielectrics (ICSD), 2010:1-4.
- [5] Agari Y, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1990, 40(5):929-941.
- [6] 李俊明,等. 绝缘材料, 2013, 46(2):25-28.
Li Junming, et al. Insulating Materials, 2013, 46(2):25-28.
- [7] 蒋智强,等. 中国塑料, 2012, 26(10):46-49.
Jiang Zhiqiang, et al. China Plastics, 2012, 26(10):46-49.
- [8] 林俊辉,等. 绝缘材料, 2013, 46(4):30-34.
Lin Junhui, et al. Insulating Materials, 2013, 46(4):30-34.
- [9] 何兵兵,等. 现代塑料加工应用, 2011, 23(2):14-16.
He Bingbing, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2011, 23(2):14-16.
- [10] Choi S, et al. Composites Part B:Engineering, 2013, 51:140-147.
- [11] Sato K, et al. J Mater Chem, 2010, 20(14):2749-2752.
- [12] 步真松. SiC 填充 PA6 导热复合材料的制备和研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2013.
Bu Zhensong. Preparation and properties of PA6 / SiC thermal conductive composites[D]. Zhengzhou:Zhengzhou University, 2013.
- [13] Terao T, et al. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(31):13605-13609.
- [14] Hong J P, et al. Thermochimica Acta, 2012, 537:70-75.
- [15] Yung K C, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(6):3587-3591.
- [16] Zhou Wenying, et al. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2009, 40(6):830-836.
- [17] Nathaniel C, et al. Composites Structures, 2004(10):1.
- [18] Youngjae Y, et al. Research Article, 2013(3):1-7.
- [19] Kim S R, et al. Express Polymer Letters, 2012, 6(6):476-484.
- [20] 赵稼祥. 炭素, 2000(4):6-10.
Zhao Jiaxiang. Carbon, 2000(4):6-10.
- [21] Tadokoro H, et al. Production of high-thermal conductivity carbon fiber:JP, 8-41730[P]. 1996--.
- [22] Murakami M, et al. Carbon, 1992, 30(2):255-262.
- [23] Gojny F H, et al. Polymer, 2006, 47:2036.
- [24] 朱宏伟,等. 石墨烯:结构,制备方法与性能表征[M]. 北京:清华大学出版社, 2011.
Zhu Hongwei, et al. Graphene:Structure, preparation and characterization[M]. Beijing:Tsinghua University Press, 2011.
- [25] Yu Aiping, et al. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2007, 11:7565-7569.
- [26] 金荣福,等. 工程塑料应用, 2011, 39(10):100-102.
Jin Rongfu, et al. Engineering Plastics Application, 2011, 39(10):100-102.
- [27] 马振辉,等. 工程塑料应用, 2011, 39(12):50-53.
Ma Zhenhui, et al. Engineering Plastics Application, 2011, 39(12):50-53.
- [28] 夏成文,等. 导热塑料管:中国, 200910181024.0[P]. 2010-03-10.
Xia Chengwen, et al. Thermal Conductive Plastic Tubes:CN, 200910181024.0[P]. 2010-03-10.
- [29] 吴志祥,等. 高分子复合导热材料及其制备方法和应用:中国, 201110047425.4[P]. 2012-01-11.
Wu Zhixiang, et al. The preparation and application of thermal conductive polymeric composites :CN, 201110047425.4[P]. 2012-01-11.

硬质塑料包装在食品行业将保持强劲增长

据 BCC Research 发布的最新报告称, 2014 年开始, 硬质塑料食品包装全球市场将以 3.7% 的复合年增长率上涨, 至 2019 年需求升至约 169 亿 kg。

未来五年内, 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 在硬质塑料食品包装中仍将占主导地位, 其复合年增长率预计将达 4.1%。2013 年全球硬质塑料食品包装市场需求为 136 亿 kg。2014 年预计全球硬质塑料食品包装市场将超过 140 亿 kg。

硬质塑料食品包装是一个非常巨大、但已经成熟的市场。其中居主导地位的树脂有 4 种: PET、高密度聚乙烯、聚苯乙烯和聚丙烯, 占据 96% 的市场份额。

在包装容器方面, 原先包装饮料的容器是玻璃瓶, 其次纸质复合罐, 而后才是 PET 瓶, 而现在 PET 瓶已经是碳酸饮

料及非碳酸饮料的最大包装材料。即使塑料包装在环保等方面存在许多问题, 但塑料仍将以比其它包装材料快得多的速度继续发展, 因为塑料的不少特性是其它任何一种包装材料所不能替代的。

软饮料、矿泉水以及果汁在未来五年内的包装形式仍以 PET 瓶为主, 因此 PET 在硬质塑料食品包装中的统治地位不会改变。

BCC Research 分析师 Melvin Schlechter 说道, 尽管就全球来看, 美国仍是最大的需求市场, 但亚洲对硬质塑料食品包装的需求增长率将保持最高, 几乎是美国和欧洲年增长率的 2 倍, 其中我国将是亚洲地区增长最快的国家, 我国在硬质塑料食品包装的需求约占亚洲需求的 50% 左右。

(中聚网)