

导热高分子复合材料的研究与应用进展

范伟 冯刚

赵加伟

(浙江工业职业技术学院, 绍兴 312000) (浙江省岱山县职业技术学校, 舟山 316200)

摘要 总结了导热高分子复合材料的导热理论研究,综述了近年来国内外几种常用的导热高分子复合材料的研究进展,并对未来发展方向进行了展望。

关键词 导热高分子复合材料 环氧树脂 硅橡胶 聚乙烯

自1940年初出现了能在常温常压下成型的玻璃纤维(GF)增强不饱和聚酯树脂以来,高分子复合材料至今已有70年历史,目前作为一种主要的工业材料被广泛应用^[1]。随着社会发展和工业进步,人们对于导热材料提出了新的要求,希望其具有优良的综合性能,如在电气电子领域由于组装技术与集成技术的迅速发展,逻辑电路、电子元件的体积不断地缩小,因而需要高导热性的绝缘材料;用于废水处理和化工生产的热交换器既需要具有导热能力,又要求耐高温、耐化学腐蚀。然而传统的导热材料多为导热性较好的金属材料,由于金属材料不耐腐蚀,使其在某些领域的应用受到限制,目前采用的防腐涂层技术和合金技术虽然提高了金属的耐腐蚀能力,却大大降低了其导热性。在复合材料科学领域,越来越多的高性能功能化材料应用于工业生产中。导热高分子复合材料具有优良的综合性能,如耐化学腐蚀、耐高温、优异的电绝缘性等,因而人们逐渐用其来代替传统金属材料,导热高分子复合材料的研究与开发已经成为功能性复合材料的研究热点之一^[2-3]。

1 导热高分子复合材料的理论研究

1.1 导热高分子复合材料的导热机理

固体内部的导热载体分别为电子、光子、声子三种。对于聚合物而言,通常为饱和体系,没有自由电子,导热载体为声子,热传导则主要是依靠晶格振动。聚合物的相对分子质量很大,具有多分散性,分子链则以无规则缠结方式存在,难以完全结晶,再加上分子链的振动对声子有散射作用^[4-6],使聚合物材料的热导率很小。为了使聚合物具有更好的热导率,可通过以下两种方式进行改性:第一,合成具有高热导率的聚合物。如采用良好导热性能的聚苯胺等,通过电子导热机制实现导热;或者合成具有完整结晶性的聚合物,通过声子实现导热。第二,采用高热导率物质填充聚合物,制备聚合物基导热复合材料。如氮化铝(AlN)、碳纤维填充环氧树脂(EP)导热复合材料。

在生产实践中通常是采用添加高热导率填料的方式来提高高分子材料的热导率,得到导热高分子复合材料^[2]。在聚合物中填充高导热性的填料是制备高导热材料的常用途

径。导热填料种类、温度、结晶度、分子链取向密度和湿度都会影响导热高分子复合材料的热导率。

导热高分子复合材料的导热性能最终取决于填料及其在聚合物基体中的分布情况。当填料含量过多时,复合材料的力学性能会受到影响;当填料含量较少时,则会对材料导热性能的作用不大。当填料含量增加到某一值时,填料之间相互作用并在体系中形成类似链条与网状的导热网链,当导热网链的方向与热流方向一致的时候,热阻最小、导热性能最好;反之则最差^[7]。

1.2 导热高分子复合材料的导热理论模型

许多研究者对于填充型导热高分子材料的热导率曾提出用各种模型进行预测,如Bruggeman、Maxell-Eucken、Ziebland、Cheng-Vocken、Nielsen模型等,但是,这些理论只讨论了填充量一般在体积分数为0~10%或者10%~30%时的情况,而很少提及在高填充量及其超高填充量的情况,且二者有较大的差别。后来,Y.Agar等^[8-10]提出了一种新的模型,认为在那些填充体系中,若所有填充粒子聚集形成的传导块与聚合物传导块在热流方向上是平行的,则材料的热导率最高,若是垂直的,则材料的热导率最低。并提出如下计算公式:

$$\lg \lambda_c = V_f C_2 \lg \lambda_c + (1 - V_f) \lg (C_1 \lambda_p)$$

式中: λ_c ——复合材料的热导率, W/(m·K);

V_f ——填料的体积分数, %;

C_2 ——填料形成导热链的难易程度因子;

λ_p ——聚合物的热导率, W/(m·K);

C_1 ——影响聚合物结晶度和结晶尺寸的因子。

王亮亮等^[11]认为以上模型一般都假设两相界面是无限薄的,并且没有考虑相界面区对导热性能的影响,因而预测结果必然会产生偏差。据此,他提出了一种“计算型”模型——逐步平均法,同时做出了较为理想的预测。把有限元法引入热传导,给计算复合材料的热导率带来了许多方便。随后利用有限元法计算了碳纤维填充导热高分子材料的横向热导率,并且作了合理的解释。

2 几种常用的导热高分子复合材料研究进展

2.1 环氧树脂(EP)导热复合材料

EP具有优异的粘接性、电绝缘性、力学性能、化学稳定性,成型加工容易,应力传递性较好和成本低廉,已在包括电子电气和航空航天等许多领域得到广泛应用^[12-15]。由于EP属于热的不良导体[热导率为 $0.20\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$],而且其散热性较差,已难以适应微电子技术和封装技术的快速发展。因此,有关EP导热性研究已成为电子与材料等学科共同关注的热点。目前通过结构性制备导热EP难度较大,通常采用的方法是在EP中填充高导热性填料,借助其原子晶体和致密结构,以声子为载流子,提高EP的导热性能^[16]。

在填充型EP导热复合材料中,影响复合材料导热性能的因素很多,有填料的导热性能,树脂基体的导热性能,填料的用量、形状及填料粒子的表面特性等。但是,最关键的是所选的填料要具有良好的导热性,并且能在树脂中形成有效的导热网络。比较常见的导热填料有:金属、金属氧化物、无机非金属、金属氮化物和碳化物等^[17]。

目前,有关填充型EP导热复合材料的研究已有较多报道,但由于材料导热性能受聚合物的结构、导热填料的种类及导热粒子在聚合物中的分散情况等众多因素影响,有关研究还不够系统与深入,EP导热复合材料在应用中还存在一些技术瓶颈有待突破。近年来国内外有关研究进展如下:

(1)金属氧化物填充的EP导热复合材料。赵斌等^[18]以纳米和超细 Al_2O_3 为导热填料制备EP/ Al_2O_3 复合材料。结果表明,随着 Al_2O_3 含量的增加,复合材料的热导率增大。万正国等^[19]的研究表明,纳米MgO可提高EP固化物的导热性,且随MgO用量的增加,固化物的热导率相应增加。但EP固化物的透光性受MgO用量的影响。当MgO质量分数为0.2%时,固化物的透光性和导热性同时增强。

(2)金属粉末填充的EP导热复合材料。由于金属具有优良的导热和导电性,较早被用于制备高导热非绝缘性高分子材料。A.Bjorneklett等^[20]将银粉作为导热填料制备了导热EP胶粘剂,由于在胶粘剂中形成了银颗粒延长形聚集体,为导热提供了网络通路。因此,含银胶粘剂的热导率明显高于理论预测值。丁峰等^[21]制备了EP/铜粉(或锡粉)导热复合材料,研究了填料的种类、粒径对复合材料热导率的影响,并提出了新的导热模型。

(3)碳化物填充的EP基导热复合材料。Zhou Tianle等^[22]用硅烷处理的微米级SiC改善EP的导热性,当加入质量分数为71.7%的SiC时,复合材料的热导率比纯EP提高了19.7倍。张晓辉等^[23]制备了EP/SiC导热复合材料,发现SiC填充的临界体积分数为35%,当SiC粉末的体积分数增加到53.9%时,EP的热导率达到 $4.234\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,此时

复合材料的力学性能仍保持在较好的水平。

(4)氮化物填充的EP导热复合材料。E.S.Lee等^[24]制备高固体含量的EP/ AlN 导热复合材料, AlN 的体积分数最高可达57%。复合材料的热导率最高为 $3.39\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,约为EP的15倍。徐任信等^[25]通过浇注法制备了EP/短切碳纤维/ AlN 复合材料,研究了复合材料的热、电和力学性能。结果表明,复合材料的热导率、介电常数、弯曲强度和模量随短切碳纤维含量的增加而上升,其电阻率则下降。

(5)多元导热填料改性EP导热复合材料。M.J.Assae等^[26]的研究表明,分别采用GF、多壁碳纳米管(MWNTs)及二者组合物均能改善EP的导热性能。与纯EP相比,质量分数为47%的GF的复合材料的热导率提高27%;含1.2%的MWNTs的复合材料热导率可提高20%;1.2%的MWNTs和适量的GF组合可使复合材料的热导率提高约60%。

(6)无机碳材料填充的EP导热复合材料。目前,具有极高热导率的纳米石墨片和MWNTs正受到国内外科研人员的高度关注。曾勤等^[27]用MWNTs/甲苯二异氰酸酯(TDI)的反应生成物与EP复合制备了EP/MWNTs/TDI导热复合材料。扫描电子显微镜(SEM)显示,MWNTs很好地分散在EP中。S.Ganguli等^[28]采用功能化的剥离纳米石墨片填充EP制备了导热复合材料。随着石墨的加入,材料的热导率显著提高。当其质量分数达到20%时,复合材料的热导率为 $5.8\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,是纯EP的29倍。

2.2 硅橡胶复合导热材料

由于目前对导热硅橡胶的研究多集中在填充型硅橡胶方面,因而硅橡胶材料导热性能的优劣主要取决于硅橡胶基体、加工工艺与填料3个因素。填料自身的导热性能及其在基体中的分散情况对硅橡胶的导热性能有很大的影响;材料成型过程中的加工工艺也会在一定程度上影响硅橡胶的导热性能。

作为绝缘和减震性能优异的硅橡胶基体而言,其热导率虽仅为 $0.2\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 左右,但是,在硅橡胶基体中加入高性能导热填料(AlN 、SiC、BN等)后,其导热性能却可以得到十倍乃至几十倍的提高。填料自身的导热性能及其在基体中的分布情况,很大程度上决定了硅橡胶的导热性能。当导热填料的填充量比较小时,填料能够均匀地分散在基体中,但粒子之间的接触很少,此时填料对导热性贡献不大。但当填充量达到一个临界体积时,填料粒子之间开始有很多的接触和相互作用,从而在体系中形成类似链状和网络的结构,称为导热网链,当这些导热网链的取向与热流方向垂直时,就会限制体系导热性能的提高。因此,如何使体系中的导热网链最大程度地形成,并具有最大有效热传导的能力,

是制备高性能导热硅橡胶材料需要解决的问题^[29]。

潘大海等^[30]以 SiN 作为导热填料,粒径控制在 5~20 μm ,用量为 150~250 份,制得导热性优异、物理性能及加工性能良好的绝缘室温硫化橡胶(RTV)。

朱毅^[31]将预处理过的铜粉(抗氧化、抗团簇处理)加入到硅橡胶中制得高性能片状热接口材料,该材料的热导率达到 1.6~1.7 W/($\text{m}\cdot\text{K}$),拉伸强度达到 3~4 MPa,可以很好地满足计算机和电源供应等电子应用的市场需求。

章文捷等^[32]以 Al_2O_3 为导热填料,制得热导率为 0.55 W/($\text{m}\cdot\text{K}$)的绝缘导热灌封硅橡胶,并对雷达发射机电源组件进行了灌封防护及敷型裹覆。测试表明,与传统的 EP 类灌封材料相比,该新型导热灌封材料具有良好的防护、导热、抗震及可维修性,能够满足使用要求。

Wang Qian 等^[33]用不同粒径的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 SiC 并用,在室温下填充硅橡胶,填料总量为 55 份时,混炼胶具有较低的黏度,硫化后硅橡胶的热导率为 1.48 W/($\text{m}\cdot\text{K}$)。另外加大填料的填充量且控制填料的粒径分布,最终可制得热导率为 2 W/($\text{m}\cdot\text{K}$)的室温硫化硅橡胶。

导热硅橡胶材料具有良好的减震、绝缘和散热的特性,使其在电子元器件领域有着不可替代的作用,导热硅橡胶材料研究成果的产业化为电子产品向智能化与微型化方向发展做出了巨大的贡献。目前,提高硅橡胶导热性能的研究主要集中在填料的表面处理和改性及填料粒径分布等方面,从而导致了目前开发的导热硅橡胶材料普遍具有热导率低的缺点。因此使用新型导热填料、新型填料复合技术及探索结构型导热硅橡胶复合材料,大幅度提高材料的导热性、抗热疲劳性及使用稳定性是今后导热硅橡胶研究和开发的主要趋势。

2.3 聚乙烯(PE)复合导热材料

PE 综合性能好、价格低廉,是我国合成树脂中产能最大、进口量最多和应用最广的塑料品种^[34]。近年来,一些对材料导热性有较高要求的领域也提出了用 PE 作导热基材。线性低密度聚乙烯(PE-LLD)具有较好的导热性能,热导率为 0.4033 W/($\text{m}\cdot\text{K}$),具有优良的耐环境应力开裂能力、韧性、较高的冲击强度、撕裂强度、拉伸强度,很好的刚性、抗蠕变能力和脱模容易、优良的成膜性及较好的热封性能,正在逐渐取代传统的 PE 品种。

汪雨荻等^[35]在 PE 中填充 AlN 并考察其导热性能。在 SEM 下观察到 AlN 与 PE 结合处存在间隙,表明 AlN 不浸润 PE。在 AlN 体积分数小于 12%,复合材料热导率基本保持不变;当 AlN 体积分数在 12%~24%时,热导率增长较快;而 AlN 体积分数大于 24%后,热导率增长变慢;当 AlN 体积分数达 30.2%时,复合材料的热导率达到了 2.44 W/

($\text{m}\cdot\text{K}$)。此外,AlN 的结晶形态对热导率有较大的影响,AlN 以晶须形态添加,对提高热导率最有利,纤维次之,粉体最差。

张兴军等^[36]为提高 PE-LLD 材料的导热性能,利用钛酸酯偶联剂(NDZ-105)对 AlN 粉进行表面处理后,用粉末共混法制备了 PE-LLD / AlN 导热复合材料;探讨了 AlN 和 NDZ-105 含量对复合材料导热性能的影响,并对其进行了差示扫描量热(DSC)分析。结果表明,AlN 的加入能促使复合材料结晶度提高;复合材料的导热性能随着 AlN 含量的增加而增加,当 AlN 质量分数为 50%时,材料的热导率为 0.8834 W/($\text{m}\cdot\text{K}$),约为纯 PE-LLD 的 3 倍;经 NDZ-105 表面处理后,复合材料的导热性能得到进一步改善。

L.Geon-woong 等^[37]研究了各种填料填充 PE 复合材料的热导率。用的填料有粒径为 4 μm 的 AlN、粒径为 20~25 μm 的 AlN、BN、AlN/针尖状硅灰石复合填料、AlN/SiC 晶须复合填料。其中 AlN 为球形,热导率为 150~220 W/($\text{m}\cdot\text{K}$)。BN 为片状,热导率为 29 W/($\text{m}\cdot\text{K}$)。当仅使用一种填料,体积分数都是 60%时,AlN(A-100)填充的复合材料的热导率是 2.01 W/($\text{m}\cdot\text{K}$);AlN(A-500)是 2.42 W/($\text{m}\cdot\text{K}$);表面处理过的 AlN(A-100)填充的复合材料的热导率是 2.14 W/($\text{m}\cdot\text{K}$)。从这些数据可以看出,高填充量时,粒径大的粒子填充的复合材料具有更高的热导率,这是因为粒径大的粒子能够形成厚的导热通路。表面处理后的粒子填充的复合材料的热导率有一定的提高,这是因为表面处理后改善了粒子与聚合物基体的作用,使两者结合得更紧密。

Y.Agari 等^[38]以低密度聚乙烯(PE-LD)为基材,以 65 μm 和 8 μm 的 Al_2O_3 的混合物为填料,通过粉体混合(Al_2O_3 体积分数为 70%)、熔体浇铸成型制得热导率为 4.60 W/($\text{m}\cdot\text{K}$)的导热高分子复合材料。

3 导热高分子复合材料应用与发展前景

导热高分子复合材料目前主要应用于导热管、太阳能热水器、绝缘导热材料、潜艇蓄电池的冷凝器等器件。在军事、航空航天、电子电器和化工生产等领域发挥了重要作用。导热高分子复合材料不仅具有良好的导热性,而且还有金属等传统材料不可比拟的特性,将会越来越受到人们的关注,市场前景相当可观。随着导热机理的深入研究,导热高分子复合材料热导率预测数学模型的研究与完善,以及纳米复合技术的发展,导热高分子复合材料必将能满足更高的性能要求,在更广泛的领域中发挥作用。

导热高分子复合材料从基础理论到产品开发等各方面都是高分子材料研究的重要内容之一。特别是 20 世纪 90 年代以来,导热高分子复合材料热导率预测的数学模型研究取得了一定进展,纳米复合技术的引入为导热高分子复合材

料研究提供了新的机遇和挑战。但是,导热高分子复合材料的研究仅局限于简单的共混复合,所得复合材料的热导率还不高,高导热聚合物本体材料和复合材料在导热机理、应用开发等方面的研究远不如导电材料研究深入,热导率预测理论局限于复合材料各组分热导率的经验模拟,缺乏导热机理的理论支持。所以,纳米导热填料的研究和开发、聚合物基体与导热填料复合新技术的研究和开发、聚合物树脂基体的物理化学改性、聚合物复合材料导热模型的建立、导热机理的研究、探索高导热本体聚合物材料的制备途径等将成为导热高分子复合材料研究的方向^[3]。导热高分子复合材料研究将为高新技术的发展奠定重要基础^[39]。

参考文献

- [1] 徐燎原,等.中国自行车,1992(3):27-29.
- [2] 孔娇月,等.中国塑料,2010,25(3):7-12.
- [3] 肖琰,等.中国塑料,2005,19(4):12-16.
- [4] 韩雄炜.导热硅橡胶的制备及性能[D].杭州:浙江大学,2006.
- [5] 储九荣,等.高分子材料科学与工程,2000,16(4):17-21.
- [6] 周文英,等.材料导报,2005,19(5):26-33.
- [7] 齐海元,等.中国胶粘剂,2009,18(9):57-61.
- [8] Agari Y, et al. Appl Polym Sci, 1993, 49(9): 1 625-1 634.
- [9] Agari Y, et al. Appl Polym Sci, 1991, 42(6): 665-669.
- [10] Agari Y, et al. Appl Polym Sci, 1991, 43(6): 117-124.
- [11] 王亮亮,等.工程塑料应用,2003,31(9):70-73.
- [12] 陈平,等.环氧树脂[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [13] 孙曼灵.环氧树脂应用原理与技术[M].北京:机械工业出版社,2002.
- [14] Kaynak C, et al. Polymer International, 2002, 51(9): 749-756.
- [15] 张小华,等.高分子通报,2005,12(6):100-104.
- [16] 王明明,等.研究报告及专论,2010:49.
- [17] 金鸿,等.塑料科技,2010,38(5):95-97.
- [18] 赵斌,等.塑料,2009,38(1):62-64.
- [19] 万正国,等.太原理工大学学报,2008,39(s1):5-7.
- [20] Bjornekleit A, et al. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1992, 12(2): 99-104.
- [21] 丁峰,等.复合材料学报,1993,10(3):19-24.
- [22] Zhou Tianle, et al. Carbon, 2010, 48(4): 1 171-1 176.
- [23] 张晓辉,等.电力电子技术,1999(5):61-62.
- [24] Lee E S, et al. J Am Ceram Soc, 2008, 91(4): 1 169-1 174.
- [25] 徐任信,等.绝缘材料,2008,41(3):33-36.
- [26] Assael M J, et al. Journal of Chemical & Engineering Data, 2009, 54(9): 2 365-2 370.
- [27] 曾勤,等.功能材料,2009,40(8):1 346-1 348.
- [28] Ganguli S, et al. Carbon, 2008, 46(5): 806-817.
- [29] 孔丽芬,等.粘接,2009(6):64-65.
- [30] 潘大海,等.橡胶工业,2004,51(9):534-536.
- [31] 朱毅.特种橡胶制品,2004,25(6):24-26.
- [32] 章文捷,等.电子工艺技术,2004,25(1):30-32.
- [33] Wang Qian, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89(9): 2 397-2 399.
- [34] 马传国,等.材料工程,2002(7):40-45.
- [35] 汪雨荻,等.无机材料学报,2000,15(6):1 030-1 036.
- [36] 张兴军,等.机械工程材料,2008,32(10):56-59.
- [37] Geon-Woong L, et al. Composites (Part A), 2006, 37(5): 727-734.
- [38] Agari Y, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1990, 40: 929-941.
- [39] 李侃社,等.功能材料,2002,32(2):136-141.

RESEARCH AND APPLICATION DEVELOPMENT OF THERMAL CONDUCTIVITY POLYMER COMPOSITES

Fan Wei Feng Gang

(Zhejiang Industry Polytechnic College, Shaoxing 312000, China)

Zhao Jiawei

(Daishan Vocational School Zhejiang Province, Zhoushan 316200, China)

ABSTRACT The thermal conductivity theory researches of thermal conductivity polymer composites were summarized, and the research developments of several common kinds of thermal conductivity polymer composites at home and abroad were overviewed also. Then the future development direction was forecasted.

KEYWORDS thermal conductivity polymer composites, epoxy, silicone rubber, polyethylene

新型 ECOTEX 热塑性复合材料夹芯板

美国 Liner 公司是一家制造车辆用复合材料的厂商,其最新产品是 ECOTEX,这是一种以玻璃纤维增强聚丙烯片材为蒙皮,以长短切玻璃纤维和聚丙烯为芯材的夹芯板。

ECOTEX 的制造方法是把该公司自产的名为 Versitex 的玻璃纤维增强聚丙烯片材层合到芯材上。芯材所用的材料是该公司工厂中的废料。

据该公司介绍,有了这种 ECOTEX 新产品,公司就能在内部利用自己的所有材料,把废料回收回到芯材之中,做到了工厂零废料。而新产品性能与 Versitex 相同,只不过制造过程不同而已。当这种新产品获得市场承认之后,公司将推出“回购”计划,从用户那里购买废料,并申明这是用作芯材。

ECOTEX 的耐冲击性能是普通玻璃纤维增强塑料板的 2 倍,而其质量更小,成本更低。(中聚网)