

导热高分子复合材料的研究进展

王亮亮 陶国良

(南京工业大学材料学院, 南京 210009)

摘要 概述了国内外导热高分子复合材料的研制和应用情况, 并从理论上介绍了导热高分子复合材料的结构特征、导热机理, 以及导热理论模型。在此基础上探讨了优化导热高分子复合材料综合性能的方法。

关键词 导热高分子 复合材料 导热机理 物理模型

大多数金属材料的导热性较好, 它们在余热回收、迅速散热等需要高导热场合下使用较为广泛。但由于金属材料不耐腐蚀, 使其在某些领域的应用受到限制, 如化工生产和废水处理中使用的热交换器、导热管、太阳能热水器、蓄电池的冷却器等。由于高分子材料具有优良的耐腐蚀性能和力学性能, 因而人们逐渐用高分子材料来代替传统金属材料, 但高分子材料大都为热的不良导体, 热导率较低(几种常用塑料的热导率见表 1^[1]), 所以提高高分子材料的导热性能越来越引起人们的关注。

表 1 几种塑料的热导率

项 目	高密度聚乙烯(HDPE)	聚氯乙烯(PVC)	聚丙烯(PP)	聚四氟乙烯(PTFE)
热导率/ $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$	0.44	0.16	0.24	0.27

为了提高高分子材料的导热性能, 一般采用高导热性的金属如 Al、Cu、Ag, 金属氧化物如 Al_2O_3 、MgO、BeO, 以及其它非金属材料如炭黑、石墨、 Si_3N_4 、AlN 等对高聚物进行填充改性。这样制得的导热高分子复合材料价格低廉, 易加工成型, 经过适当的工艺处理或配方调整可以应用于某些特殊领域, 如化工生产中的酸化抽水过程, 因冷凝的蒸汽中有酸性介质, 若用钛冷凝器, 使用 2 年后就开始漏水, 若改用石墨填充改性 PP 冷凝器, 其价格仅为钛冷凝器的 36%, 而且使用寿命超过钛冷凝器; 类似的制品还有酯化反应中含有少量 HCl 气体水蒸汽的冷凝器; 制药厂中使用的三氯乙醛冷凝器等。

1 导热高分子复合材料的技术研究与应用

1.1 金属(包括金属氧化物和金属氮化物)填充型导热高分子复合材料

金属材料的热导率较高, 如 Cu 和 Al 的热导率分别为 380、190 $W/(m \cdot K)$, 在 高分子材料中加入金属材料易形成导热性较高的复合材料。在环氧树脂(EP)中分别加入 Cu 粉、Sn 粉及 EP 固化剂, 混合均匀后放入模具中进行固化。结果发现, 当两者各自的体积分数大于 30% 时, 热导率较高的 Cu 粉所制成的复合材料比 Sn 粉所制材料的热导率高得多, 而且当 Cu 粉的体积分数为 40%、且直径为 40~60 μm 时复合材料的热导率最高, 可达 0.95 $W/(m \cdot K)$, 若 Cu 粉过粗或过细都会影响其热导率^[2]。汪雨荻等^[3]将超高分子

量聚乙烯(UHMWPE)粉料先过 124 μm 的筛, 然后分别加入粉体、纤维和晶须 3 种形态的 AlN 作为填料, 在平板硫化机上进行模压成型, 在 200 $^{\circ}C$ 、9 MPa 下保温 30 min 固化、脱模。结果表明, 复合板材的热导率随 AlN 含量的增加最初变化很小, 当填充量达到临界值 15% 时, 热导率迅速提高, 随后增长速度又逐渐降低; 在 PE/AlN 纤维复合材料中, 当 AlN 纤维填充量为 30.2% 时, 其热导率可达 2.44 $W/(m \cdot K)$; 在相同的添加量下, AlN 以晶须形态添加, 对提高复合材料的热导率最为有利, 纤维次之, 粉体最差。类似的还有氮化硼(BN)^[4]。将 Al 粉、低熔点无机粉末及 PTFE 以 4 3 3 的比例在球磨机中进行研磨共混, 在 5 MPa 下进行模压成型, 然后在 380 $^{\circ}C$ 下烧结, 制得内含金属粉的氟树脂与无机物组成的互穿网络结构。该材料可以广泛用作涂层、过滤器、热传导器及滑动材料等^[5]。在 PTFE 中加入 Cu 粉、石墨粉和固体 MoS_2 , 不但可以减轻冷流性, 而且还能提高其热导率, 避免局部过热, 因而大量应用于轴承、轴套和无油润滑压缩机的涨圈。美国戈尔公司采用特殊的发泡工艺和拉伸工艺形成无数纤维状微孔体, 加入导热性能良好的石墨, 制成名为 GFO 的密封件, 拉伸强度比普通 PTFE 密封件提高 1 倍^[6]。

D. M. Sundatron 等^[7]用玻璃、MgO、CaO 分别填充 PE 和 PS; A. Yamada 等^[8]用 Al 和 TiO_2 填充聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA), 所得材料的导热性能均得到提高。

1.2 无机非金属粉填充型导热高分子复合材料

在无机非金属材料中石墨的热导率较高, 一般为 116~235 $W/(m \cdot K)$, 与金属较为接近。石家庄聚丙烯厂采用熔体流动速率(MFR)为 7.96 g/10 min、等规度为 96% 的 PP 粉料与粒径为 46 μm 的石墨粉制备导热塑料, 其方法是先在高速混合机中加入 40 份石墨粉, 然后加入用 1:1 工业酒精稀释过的偶联剂 TPM, 在 60~70 $^{\circ}C$ 下高速搅拌混合 10 min, 再加入 PP 粉和其它助剂, 混合 10 min 后出料, 然后将物料在双螺杆挤出机中挤出造粒, 温度控制在 225~238 $^{\circ}C$, 再挤出成型为所需的改性 PP 管。结果表明, PP/石墨复合材料管材的热导率明显提高, 拉伸强度、弯曲强度变化较小; 同时还发现石墨粒径对材料热导率、拉伸强度的影响不大^[9]。李士贤等^[10]采用牌号为 1300 或 1330、MFR 不大于 1 g/10 min 的

PP 粉与牌号为 299(含碳量大于 99%)的 75 μm 的鳞片石墨制备了导热塑料,其方法也是先将 PP 粉与石墨粉充分混合,经挤出机挤出造粒后再挤出成型为管材。测试表明,当石墨含量为 30% 时,材料的热导率达 2.4 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。钱欣等^[11]将改性酚醛树脂与石墨按配方称量后,放入搅拌机中混合,将混合后的物料装入挤出机中初聚,再将挤出物粉碎后进行模压成型,制得导热塑料。在挤出机中的初聚温度为 100 ~ 120℃;模压成型温度为 200℃,模塑压力为 20 MPa。试验结果表明,当石墨含量为 50% ~ 60% 时,材料的热导率随石墨含量的增加而稍有增大;当石墨含量为 60% ~ 80% 时,材料的热导率随石墨含量的增加而大幅度提高;当石墨含量大于 80% 时,材料的热导率又趋于平缓。这是由于当石墨含量在 50% ~ 60% 时树脂含量仍较多,此时石墨含量的增加只能使石墨颗粒粘接面的树脂层厚度减薄,而不能使树脂粘接面网络密度下降,故材料的热导率变化小;当石墨含量增至 60% ~ 80% 时,导致树脂粘接面网络密度减小,石墨与石墨接触面积增大,故而使材料的热导率大幅度提高;当石墨含量超过 80% 时,一方面由于树脂粘接面网络受到进一步破坏而使材料的热导率升高,而另一方面一些无树脂粘接的石墨间隙被空气填充而使得热导率下降。综合这两种矛盾的影响因素,故材料的热导率变化又趋于平缓。而且石墨粒径越小,弯曲强度和压缩强度越大。钱欣等^[12]研究了偶联剂对 PP/石墨复合材料导热性的影响,结果发现钛酸酯偶联剂效果最好,而且在其含量为石墨用量的 0.8% 时,导热塑料的力学性能最佳。王琪等^[13]先将一定量高导热性填料如粒径为 63.5 ~ 127 μm 的 CaO、石墨和硅酸钙等在磨盘型力化学反应器中处理活化后,于 80 ~ 100℃ 下烘干。然后在 3 ~ 9.5 份 MFR 为 0.08 ~ 0.16 g/10min 的 HDPE 中加入 0.5 ~ 7 份经表面处理的填料及 0.0025 ~ 0.02 份抗氧剂[可用硫代二丙酸二月桂酯(DLTP)和(或) β (3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八酯(1076)],在双螺杆混炼机中混炼、挤出,经牵伸冷却、干燥,压制成片材。该片材的热导率为 0.45 ~ 3.5 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,拉伸屈服强度为 21 ~ 30 MPa,断裂伸长率为 10% ~ 1200%,冲击强度为 50 ~ 200 J/m 。刘刚等^[14]采用高导热性的人造石墨作为填料,用耐腐蚀性能优良且便于成型加工的氟树脂作为粘接材料,并用具有极高拉伸强度的碳纤维作为增强材料,制造出石墨填充氟树脂板式换热器。该制品的拉伸强度 28.34 MPa,压缩强度 75.85 MPa,弯曲强度 58.74 MPa,最高使用温度 240℃,最高使用压力 1.0 MPa。

李良波等^[15]采用含氯量 65% 的 PVC-C 和 PE-C 及 47 μm 的石墨粉制备了导热塑料。他们先用偶联剂对石墨进行表面处理后,按配方把各组分加入到高速混合机中,再加入处理过的石墨粉高速捏合 15 min 后出料。然后把混合均匀的物料加入密炼机,使其初步塑化呈团状,再移入双辊开炼机内,在 180℃ 塑化 5 ~ 6 min 后下片;把片材叠合放入液压机中压制保压 2 h,制得板材;来自高速混合机的物料也可

直接进入挤出机内造粒(造粒温度低于 160℃),再用粒料在口模温度 185℃ 下挤出管材。试验结果表明,当石墨填充量为 20 份时,材料的热导率达到 1.9 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,拉伸强度 30 MPa,维卡软化温度达 106℃;PE-C 的加入改善了 PVC-C/石墨共混体系的冲击性能;同时还发现,将铅盐稳定剂与钙锌复合稳定剂并用可发挥协同作用。井新利等^[16]把 EP (CYD128)、固化剂(594⁺)和少量稀释剂在 30 ~ 40℃ 下混合均匀,制得复合材料用基体树脂,将天然鳞片石墨与该树脂在捏合机中混合均匀,即得到半固状的 EP/石墨导热复合材料。将该物料装入涂有脱模剂的钢制模具中压实,然后放入烘箱中以 5℃/min 的速度升温到 120℃,再在 120℃/5h + 140℃/2h + 180℃/2h 的条件下固化,或者将物料预先在 120℃ 下处理 2 h,再装入预热到 170℃ 的模具中,接触压实保持 50 ~ 60 min 后,加压 75 MPa、固化 2 h 后脱模,并在 180℃ 下后处理 1 h。结果表明,前者的导热性能随温度升高而有所降低;而采用模压成型的后者密度高,接近理论值,压缩强度高,当石墨的质量分数为 60% 时,热导率可达到 10 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上,压缩强度为 28 MPa。

1.3 纤维填充型导热高分子复合材料

如果导热性填充剂在高分子材料基体中形成“导热网络”,则复合材料的导热性能将会产生突破性的提高。单就这一点,导热纤维或纤维状填料如晶须比粉状填料有更大的优势。在氟树脂如(三氟乙烯/四氟乙烯)共聚物中添加 3% 的直径小于 1 μm 的石墨晶须、4.5% 的直径小于 7 μm 的碳纤维和 4.5% 的直径小于 2.5 μm 的石墨粉,便可赋予压延片材 0.48 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 的热导率^[17]。数马安南^[18]将规定含量的片状或粉状石墨和适量的碳纤维添加到 PA12 基体中制备了导热有机材料。杨杰辉等^[19]以 PP 为基体,Cu 纤维和石墨为填料制得热导率达 8.65 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 的复合材料,该材料在 -10 ~ 110℃ 范围内力学性能良好。

2 导热高分子复合材料的理论研究

2.1 导热机理和结构特征

普通固体材料内部的导热载体分为电子、声子、光子三种。晶体是通过排列整齐的晶粒的热振动而传热的,通常用声子的概念来描述。非晶体的导热是依靠无规律排列的分子或原子,围绕一固定位置的热振动,将能量依次传递给相邻的分子或原子。由于非晶体可看作晶粒极细的晶体,因此也可用声子的概念来分析其导热。有时在一定温度下光子对导热起明显的作用。由于金属中存在大量的自由电子,其热导率比非金属大得多。晶体中由于微粒的远程有序性,声子起主要作用。在非金属材料中晶体的热导率比非晶体大得多^[20]。

高分子材料的热导率对温度有依赖性^[21]。总的来说,热导率随温度升高而增大。对于非晶高聚物,其热导率随温度升高先迅速提高而后趋于平坦进而再缓慢增大;半晶高聚物随温度升高先迅速提高而后再缓慢增大;而高结晶聚合物的热导率随温度升高先迅速增加,当达到一峰值后又缓慢降

低。到目前为止,有关聚合物导热性变化的内在制约规律尚未完全搞清楚^[22]。另外,高分子材料的热导率也随分子质量、交联度、结晶度和取向度的增加而增高。

当加入的填料量较少时,添加物近似以孤岛的形式分布于聚合物基体中,并为聚合物基体材料所包覆。类似于聚合物共混体系中的“海-岛两相体系”结构^[23],填料为分散相,高分子材料为连续相,当填料的添加量达到一定值以上时,在纤维或晶须填充复合材料中可形成连续的网络连接,而在粉体填充复合材料中基本上观察不到这种现象^[24]。

2.2 导热理论模型

对于填充型导热高分子材料的热导率,许多研究者曾提出用各种模型如 Maxell-Eucken、Bruggeman、Cheng-Vocken、Ziebland、Nielsen 模型等进行预测,但这些理论只讨论了填充量一般集中在体积分数为 0~10% 或 10%~30% 时的情况,而很少提及在高填充量及超高填充量的情况,且二者有较大的差别。后来, A. Yamada 等^[25~27]提出了一种新的模型,并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,则复合材料的热导率最高,若是垂直的,则复合材料的热导率最低。并提出如下计算公式:

$$\log \lambda_c = V_f \cdot C_2 \cdot \log \lambda_f + (1 - V_f) \log(C_1 \cdot \lambda_p)$$

式中: λ_c ——复合材料的热导率, W/(m·K);

λ_f ——填料的热导率, W/(m·K);

V_f ——填料的体积分数, %;

λ_p ——聚合物的热导率, W/(m·K);

C_2 ——填料形成导热链的难易程度因子;

C_1 ——影响聚合物结晶度和结晶尺寸的因子。

V. P. Privalko 等^[28]认为以上模型一般都假设两相界面是无限薄的,并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,并作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方便。Md. R. Isalam 等^[29]利用有限元法计算了碳纤维填充聚合物复合材料的横向(垂直于碳纤维)热导率,并作了合理的解释。

3 对提高填充型导热高分子复合材料综合性能的设想

一般高分子材料本身的导热性较差,是热的不良导体,通过填充高导热性的填料会增加材料的导热性能。由于材料的热阻主要来自热导率较小的树脂,增加填料的用量能显著提高复合材料的热导率,但填料的加入往往会降低材料的力学性能。因此在制备导热高分子复合材料时,笔者有以下几点设想:

(1) 为了提高材料的热导率,可以使高导热性填料在聚合物基体中形成导热链,从而形成导热网络结构。要在复合材料中形成网络结构的导热链,不仅要考虑从复合材料整体设计角度考虑,而且还要涉及到其成型加工工艺过程。如在 PP 基体中加入高导热短纤维,在成型过程中采用适当的方法使

短纤维呈垂直于熔体流动方向均匀分布,从而提高复合材料表面的热导率。

(2) 要提高填充型导热高分子材料的导热性能,也可以根据实际需要提高复合材料某一方向上的导热性能,即复合材料的单向导热性能。采用模压成型的方法较易达到上述效果。

(3) 为了克服高填充导热高分子材料的力学性能降低等问题,可用经表面处理的碳纤维布与填充型导热高分子复合材料进行复合成型。如在制备石墨填充氟塑料过程中,可采用超细石墨粉和 PTFE 先混合、成型坯材,再进行烧结制得板材;再用经表面改性处理的碳纤维布一层层地与板材复合成型。这样不仅材料的导热性能提高、耐腐性能变好,而且力学性能也因碳纤维布的加入而大为改善。

(4) 在众多模型和方程中以 A. Yamada 的公式最具代表性,但其提出的模型假设和方程变换尚有可讨论之处:一是模型假设填料和聚合物聚集成两个连续的、独立的两块,而实际上填料是较均匀分散于聚合物基体中,两者有较大的差别;二是在方程 $\lambda^n = V(\lambda_f)^n + (1 - V)(\lambda_p)^n$ 中,只有当 $n = 1$ 或 $n = -1$ 时才能成立, n 为其它值时不能完全代表复合材料的热导率;三是在简化方程中,用 $1 + n \cdot \log \lambda$ 替换了 λ^n ($n \rightarrow 0$),这对原方程来说,失去了 λ_f 和 λ_p 的物理意义;四是用 A. Yamada 方程计算的热导率与实际复合材料的热导率有差距,尤其填料含量大于 30% 时误差较大;如在 PTFE/石墨复合材料中,若填料含量小于 30% 时,理论值与实测值基本符合;但当填料含量大于 30% 时,误差较大。如含量为 30% 时,热导率的理论计算值为 1.38 W/(m·K),而实测值在 1.1 W/(m·K) 左右,误差超过 20%。

参考文献

- 许健南. 塑料材料. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- 丁峰, 等. 复合材料学报, 1993, 10(3): 19
- 汪雨茨, 等. 无机材料学报, 2000, 15(6): 1030
- Norton F J. Studies of Polymer Composites, 1993 10(3): 2 260
- Nakamura T. JP 01 168 748. 1989-07-04
- 杜少明. 化工之友, 2001(1): 40
- Sundatron D W, et al. J Appl Polym Sci, 1972, 16: 3 159
- Yamada A, et al. J Appl Polym Sci, 1986, 32: 5 705
- 何均敏, 等. 工程塑料应用, 1995, 23(5): 9
- 李士贤, 等. 腐蚀与防护全书——石墨. 北京: 化学工业出版社, 1991. 63
- 钱欣, 等. 工程塑料应用, 1997, 25(3): 10
- 钱欣, 等. 塑料, 1992, 21(3): 20
- 王琪, 等. CN 1 246 495 A. 2000-03-08
- 刘刚, 等. 化工装备技术, 1998, 19(5): 26
- 李良波, 等. 化学建材, 1997(3): 130
- 井新利, 等. 西安交通大学学报, 2000, 34(10): 106
- Hoshiko T. JP 02 102 250. 1990-04-13
- 数马安南. 导热性有机材料. CN 1 281 024. 2001-01-24
- 杨杰辉, 等. 塑料加工, 1994(1): 6
- 屠传经. 热传导. 北京: 高等教育出版社, 1992.

- 21 师昌绪. 材料大辞典. 北京: 化学工业出版社, 1994.
- 22 Poulart B. Thermal Conductivity of Polymers Filled Carbon Black. KGK, 1986.
- 23 吴培熙, 等. 聚合物共混改性. 北京: 中国轻工业出版社, 1996.
- 24 石彤非, 等. 高分子材料科学与工程, 1993(3): 8
- 25 Yanada A, et al. J Appl Polym Sci, 1993, 49: 1625
- 26 Yamada A, et al. J Appl Polym Sci, 1991, 42: 1665
- 27 Yamada A, et al. J Appl Polym Sci, 1991, 43: 1117
- 28 Privalko V P, et al. Advances in Polymer Science, 1995, 119: 33
- 29 Isalam Md R, et al. Journal of Composite Materials, 1999, 33: 1699

ADVANCE IN THE RESEARCH OF THE THERMAL-CONDUCTING POLYMER COMPOSITE

Wang Liangliang, Tao Guoliang

(Materials Science and Engineering College, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

ABSTRACT The development and application of the thermal-conducting polymer composite were summarized. The structure features, thermal-conducting mechanism and theoretical models of the thermal-conducting polymer composite were also introduced. On this basis, the methods of improving comprehensive properties, especially thermal conductivity, of the thermal-conducting polymer composite were discussed.

KEYWORDS thermal-conducting polymer, composite, thermal-conducting mechanism, physical model

格瑞公司开发成功大口径管道

重庆格瑞工业技术有限公司发明的大口径塑料螺旋缠绕管近日在重庆通过专家鉴定。该产品获得多项国家专利, 其最大直径已突破 5 m, 理论上可以加工任意直径、任意长度的管道, 还可以双层、多层缠绕, 以增强管道的强度和刚性。塑料螺旋缠绕管可利用废旧聚丙烯、聚乙烯等再生资源, 不仅成本低、质量轻, 而且环保。格瑞公司研制的独特管

道螺旋缠绕嵌接加工方法实现了管道的板材化生产, 可以按照现场需要进行缠绕, 这种新技术和新结构使管道的生产更加方便、快捷。因这种管道具有施工方便、强度高、刚性好、耐腐蚀、耐老化等优点, 正逐步取代传统的混凝土管道, 成为新型市政引水、排污、农业灌溉用管道。经过近半年试用, 该公司的大口径管道已铺设数十公里, 实现产值 2000 多万元, 具有广阔的市场前景。

(伟国)

广州番禺光耀星瀚塑料有限公司

广州番禺光耀星瀚塑料有限公司、广州番禺光耀塑料有限公司同出一脉, 分别位于广州南沙和番禺大石; 是集研究、开发、生产为一体的塑料专业生产厂家。公司产品主要有两大类: 1. 改性工程塑料(主要进行阻燃、增强、增韧、耐候等方面的改性, 应用于汽车、通讯、家电、家具、仪器仪表等领域); 2. 电缆料(有聚烯烃化学交联绝缘料及屏蔽料、聚乙烯电缆护套料、聚乙烯硅烷交联电缆料及管材料、聚氯乙烯电缆料、低烟无卤阻燃电缆料等)。年总生产能力约 4 万吨。

公司技术力量雄厚, 拥有一支以高级工程师/博士领衔、经验丰富的技术开发队伍; 并与华南理工大学、上海电缆研究所等科研院所密切合作, 紧跟材料技术的发展方向。公司先后被授予民营科技企业、广州市高新技术企业等荣誉。

公司质量管理体系通过 ISO 9001 国际认证, 部分改性工程塑料产品(ABS、HIPS、PA6、PBT、PP 等) 通过美国 UL 认证(认证号 E 237153)。

公司不断发展壮大, 诚邀国内外各路精英加盟; 天高任鸟飞!

诚 聘

在改性工程塑料市场营销、产品开发或技术支持方面有独到见解的专业人士(有两年以上相关工作经验、高分子及相关专业本科以上学历人士优先录用)

有意者请将个人简历邮寄或传真本公司, 合则约见。

地址: 广州番禺南沙西部工业区

邮编: 511458

传真: 020 - 84980096

电话: 020 - 84981855