

# 聚合物基复合材料导热模型及其应用\*

马传国<sup>1</sup> 容敏智<sup>2</sup> 章明秋<sup>2</sup>

(1 中山大学教育部聚合物复合材料与功能材料重点实验室,广州 510275)

(2 中山大学材料科学研究所,广州 510275)

**摘 要** 将有许多理论性和经验性的模型用于预测高分子复合材料的热导率,并详细总结了各种高分子复合材料导热模型的特点,给出了几种最常用模型的应用建议。

**关键词** 聚合物基复合材料,热导率,模型

## Thermal Conductivity Models of Polymer Matrix Composites and Their Application

Ma Chuanguo<sup>1</sup> Rong Minzhi<sup>2</sup> Zhang Mingqiu<sup>2</sup>

(1 Key Laboratory for Polymeric Composite & Functional Materials of Ministry of Education of China, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

(2 Materials Science Institute of Zhongshan University, Guangzhou 510275)

**Abstract** Many theoretical and empirical models have been proposed to predict the effective thermal conductivity of polymer composites, and comprehensive reviews about them are given. Some of the most frequently used models are recommended with the proper conditions of applicability.

**Key words** Polymer matrix composite, Thermal conductivity, Model

传统的导热材料一般为金属材料,随着工业生产和科学技术的发展,许多情况下金属材料已不能满足使用要求。如在化工生产和废水处理中使用的热交换器既需要所用材料具有导热能力,又要求其耐化学腐蚀、耐高温;在电气电子领域由于集成技术和组装技术的迅速发展,电子元件、逻辑电路的体积成千成万倍地缩小,则需要高导热性的导热绝缘材料,因此人们在过去的几十年里对聚合物基复合材料开展了许多理论和应用的研究<sup>[1~5]</sup>。绝大多数高分子材料本身属于绝热性材料,要想赋予高分子材

料以导热性,主要通过共混(熔体共混和溶液共混等)方法在高分子材料中填充导热性好的填料,从而可获得高导热性的高分子材料,并且具有价格低廉、易加工成型等优点。本文主要对聚合物基复合材料导热理论模型作了详细的介绍,并对它们的应用提出了几点建议。

### 1 粒子填料模型

#### 1.1 Maxwell-Eucken 模型

Maxwell-Eucken 模型<sup>[4]</sup>简单地表征了没有相互作用的均一球体无规分散在均一基体中所形成的复

收稿日期:2001-11-07;修回日期:2003-03-11

\*广东省“十五”重大专项,广东省自然科学基金团队项目和广东省自然科学基金项目资助:990277

马传国,1978年出生,硕士研究生,主要从事导热功能高分子复合材料的研究工作

宇航材料工艺 2003年 第3期

— 1 —

合材料的热传导性。在体系的填料量比较低时,这个模型能够很好地预测其热传导性,然而在高填充量时,粒子开始相互作用,并在热流方向形成了导热链,此时该模型就低估了体系的热传导性,该模型的数学表达式如下:

$$\frac{1}{\lambda_c} = \frac{2}{\lambda_1 + \lambda_2 + 2V(\lambda_2 - \lambda_1)} \quad (1)$$

式中,  $\lambda_1$  为聚合物的热导率;  $\lambda_2$  为粒子的热导率;  $\lambda_c$  为复合材料的热导率;  $V$  为粒子的填充体积分数。

### 1.2 Bruggeman 模型

$$\frac{1}{\lambda_c} = \frac{1-B}{\lambda_1} + \frac{1}{\{C(\lambda_2 - \lambda_1)[\lambda_1 + B(\lambda_2 - \lambda_1)]\}^{1/2} \ln \frac{[\lambda_1 + B(\lambda_2 - \lambda_1)]^{1/2} + B/2[C(\lambda_2 - \lambda_1)]^{1/2}}{[\lambda_1 + B(\lambda_2 - \lambda_1)]^{1/2} - B/2[C(\lambda_2 - \lambda_1)]^{1/2}}} \quad (3)$$

其中,  $B = \left(\frac{3V}{2}\right)^{1/2}$ ,  $C = \left(\frac{2}{3V}\right)^{1/2}$

对于两相复合材料,当连续相的热导率远小于非连续相的热导率时,即  $\lambda_2 \gg \lambda_1$ ,只要  $V < 0.667$ ,则复合体系的热导率可以用下面这一简化式来估算:

$$\frac{1}{\lambda_c} = \frac{1}{1-B} \quad (4)$$

### 1.4 Russell 模型<sup>[8]</sup>

Russell 根据热传导与电导的相似性,早期推导出的一种模型,他假定分散相是分散在基体材料中的具有相同尺寸、相互之间没有作用的立方体。该模型的数学表达式如下:

$$\frac{1}{\lambda_c} = \frac{1}{\lambda_1} \left[ \frac{V^{2/3} + \frac{1}{2}(1 - V^{2/3})}{V^{2/3} - V + \frac{1}{2}(1 - V^{2/3})} \right] \quad (5)$$

### 1.5 Baschirow Selenew 模型<sup>[4]</sup>

Baschirow 和 Selenew 在假定粒子是球形的,并且复合体系的两相是各向同性的前提下推导出了下列的预测公式:

$$\frac{1}{\lambda_c} = 1 - \frac{a^2}{4} + \frac{a}{2} P \left[ 1 - \frac{P}{a} \ln \left( 1 + \frac{a}{P} \right) \right] \quad (6)$$

其中,  $P = \frac{2}{1 - \lambda_2}$ ,  $a = \left(\frac{6V}{\lambda_2}\right)^{1/3}$

### 1.6 Nielsen-Lewis 模型

Nielsen 和 Lewis<sup>[9]</sup>通过对 Halpin-Tsai 公式的修正而得到了一个半理论的模型,模型中他们考虑了

基于不同的假设,Bruggeman<sup>[5]</sup>对填充型复合材料给出了如下关系式:

$$1 - V = \frac{1 - \lambda_c}{\lambda_2 - \lambda_1} \left( \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^{1/3} \quad (2)$$

### 1.3 Cheng-Vachon 模型

基于 Tsao 的概率模型<sup>[6]</sup>,Cheng 和 Vachon<sup>[7]</sup>假定非连续相服从一个抛物线分布,抛物线分布常数是而非连续相体积分数的函数,这样体系的热传导性可以根据该分布函数而预测,该模型的数学表达式如下:

粒子形状以及粒子在体系中聚集类型和取向方式。该模型的数学表达式如下:

$$\frac{1}{\lambda_c} = \frac{1 + ABV}{1 - B - V} \quad (7)$$

其中,  $B = \frac{2/\lambda_1 - 1}{2/\lambda_1 + A}$ ,  $A = 1 + \frac{V^2(1 - V_m)}{V_m^2}$

式中,  $A, V_m$  是与粒子的大小和形状有关的常数。

Nielsen-Lewis 模型中:  $A = K_E - 1$ ;  $K_E$  为爱因斯坦常数,  $A$  值依赖于分散粒子的形态和取向方式,  $V_m$  是分散粒子的最大堆积体积分数。一些粒子的  $A$  和  $V_m$  值在文献[8]中有列出。对于无规堆积的球状粒子,  $A = 1.5$ ,  $V_m = 0.637$ ; 而对于无规堆积无规形状的粒子,  $A, V_m$  的建议值分别是 3 和 0.640, 另外对于各种类型的纤维填料也有许多建议值,因此该模型不仅可以应用于粒子填充型复合体系,也可以用于纤维填充型复合体系。

### 1.7 Y. Agari 模型

Y. Agari 等分析了前几个模型中存在的不足,主要是当体系的填充量较高时,它们不能够很好地预测结果,原因是高填充量的体系内,粒子彼此有了接触而发生了团聚现象甚至形成了导热链,另外填充粒子对聚合物形态的影响也应有所考虑;因此 Y. Agari 提出了一种新的模型<sup>[4]</sup>,引入了垂直和平行传导机理,并很好地解决了前述模型的此类缺陷。该

模型的表达式为：

$$\lg = VC_2 \lg 2 + (1 - V) \lg(C_1 - 1) \quad (8)$$

式中,  $C_1$  为影响结晶度和聚合物结晶尺寸的因子;  $C_2$  为形成粒子导热链的自由因子; 这里  $C_2$  体现了形成导热链的难易程度,  $1 < C_2 < 0$ 。粒子越容易形成导热链, 粒子对复合材料导热性的影响越大,  $C_2$  就越接近 1。

$$= 1 \left[ 1 - 2 \sqrt{\frac{V}{1 + B}} + \frac{1}{B} \left( - \frac{4}{\sqrt{1 - (B^2 V /)}} \tan^{-1} \left[ \frac{\sqrt{1 - (B^2 V /)}}{1 + B \sqrt{V /}} \right] \right) \right] \quad (9)$$

其中,  $B = 2 \left[ \frac{1}{2} - 1 \right]$

## 2.2 Rayleigh 模型

Rayleigh 分析了垂直于纤维方向上的热障对体系导热性的影响, 推导出了纤维填充量与体系热导率关系, 如下所示:

$$= 1 \left[ 1 - \frac{2V}{+ V - \frac{C_1 V^2 - C_2 V^2}{}} \right] \quad (10)$$

其中,  $C_1 = 0.3058$ ,  $C_2 = 0.0134$ ,  $= \frac{(\sqrt{1 - 2}) + 1}{(\sqrt{1 - 2}) - 1}$

## 2.3 Cheng-Vachon 模型

Cheng-Vachon 模型适用于球形粒子的两相体系热导率的预测, 同时它也可以应用于纤维填充复合材料的热导率; 其公式部分同公式(3)。

## 2.4 Halpin-Tsai 模型

Halpin-Tsai 利用了平面场方程和边界条件来模拟导热情况, 对板状复合材料的横截面方向上热导率预测推导了一种理论模型, 具体方程如下:

$$= 1 \left[ \frac{1 + \sqrt{3} \lg(a/b) - V}{1 - V} \right] \quad (11)$$

其中,  $= \frac{\sqrt{1 - 1}}{\sqrt{1 + \sqrt{3} \lg(a/b)}}$

式中,  $a$  为板的宽度,  $b$  为板的厚度; 对于圆形或方形的纤维  $\sqrt{3} \lg(a/b) = 1$ 。

## 2.5 Y. Agari 模型

由 Y. Agari 模型推导出的公式能够很好地预测粒子填充复合材料的热导率。Y. Agari 在研究对碳纤维填充聚乙烯复合材料的热导率时<sup>[11]</sup>, 又将公式

## 2 纤维填料模型<sup>[10]</sup>

### 2.1 Springer-Tasi 模型

Springer-Tasi 模型是一个半经验模型, 它假设圆柱状纤维在基体材料中呈直角分布, 基于复合材料对剪切负荷的响应与对热传导的响应之间的相似性, Springer 推导出了复合体系垂直于纤维方向的热导率预测公式:

进一步地完善使得其也能够应用于各种长径比纤维填充复合材料热导率的预测。公式如下:

$$\lg = V [ C \lg(L/D) + E ] \lg 2 + (1 - V) \lg(C_1 - 1) \quad (12)$$

式中,  $L/D$  为纤维长径比;  $C, E$  是与纤维种类以及分散体系种类有关的常数。

### 3 片状填料预测模型

预测片状填料复合材料的导热性时, 可用 Hatta 等提出的模型<sup>[12]</sup>:

$$/ 1 = 1 + V / [ S(1 - V) + \sqrt{1 - 2} ] \quad (13)$$

式中,  $S$  依赖于热导率测量的方向, 当沿平面测量材料的热导率时,  $S = L/4X$ ; 当测量厚度方向上的热导率时,  $S = 1 - L/2X$  ( $L$  为片状填料的有效直径,  $X$  为片状填料的厚度)。

## 4 其他

### 4.1 填充多种粒子的高分子复合材料的热导模型

前述各理论模型都是用于预测两相复合材料的热导性, 而对于填充多种粒子的聚合物复合材料的热导模型报道的很少。Agari 等人<sup>[13]</sup>在其研究的基础上讨论了一种新的模型, 其能够适用于多相体系的聚合物复合材料。实验中它设计了四种体系, 它们分别是: PE 填充石墨和铜粉, PE 填充石墨和  $Al_2O_3$ , PE 填充 Cu 和  $Al_2O_3$ , PE 填充石墨、 $Al_2O_3$  和铜粉。实验结果发现, 把体系热导率的对数与混和粒子的体积比作图后看到实验数据大约都在一条直线上, 这一点证明了其讨论的新模型是能够解释多相体系的。该模型的数学表达式如下:

$$\lg = V ( X_2 C_2 \lg 2 + X_3 C_3 \lg 3 + \dots ) + (1 - V) \lg(C_1 - 1) \quad (14)$$

式中,  $\lambda_1$  为聚合物的热导率;  $\lambda_2, \lambda_3, \dots$  为粒子的热导率;  $\lambda_c$  为复合材料的热导率;  $V$  为混和填料在整个体系中占有的体积分数;  $X_2, X_3, \dots$  分别为混和填料中各种粒子占总混和粒子的统计分数, 它们的加和等于 1。

#### 4.2 Privalko 模型

Privalko 等<sup>[14]</sup>认为, 以往绝大多数模型属于“实用型”模型, 它们一般假设两相界面是无限薄的, 没有考虑相界面区对导热性能的影响; 并且还假设分散相是完美的孤立状态。事实上, 随着填料含量的增加, 填料在基体中形成聚集体的可能性也越大, 当达到临界体积分数时, 两相形成了互穿网络状态, 因而预测结果发生了偏差, 据此, 他提出了一种“计算型”模型逐步平均法, 并对一些体系作出了很好的预测。

I. H. Tavman<sup>[2]</sup>、I. H. Tavman<sup>[10,15]</sup>、Sundstrom Lee<sup>[16]</sup>和 F. Lin 等人<sup>[3]</sup>具体研究了几种体系, 将实验结果和用上述一些模型作出的理论预测加以比较, 发现他们对于这些模型的适用性有着基本相似的结论。

#### 5 结语

我们总结了上述前人的工作, 建议当应用这些模型对填充型两相复合体系进行热导率预测时, 根据体系的不同, 如填料种类、填料含量等, 应按具体情况进行选择。当体系的粒子填充量  $V < 10\%$  时, 可以选用 Maxwell-Eucken、Bruggeman 模型; 当  $10\% < V < 20\%$  时可选用 Cheng-Vachon 模型; 当  $V > 20\%$  时, 可以选择 Y. Agari 或者 Nielsen 模型, 虽然说二者在整个范围内都有很好的适用性, 尤其是 Y. Agari 模型[式(8)], 但是它们二者都是半经验性方程, 其中的参数都必须先由实验确定后才能使用。对于纤维填料, 应用 Springer-Tasi、Rayleigh、Y. Agari [式(12)]、Halpin-Tsai 模型都比较合适。对于片状填料可以用 Hatta 模型。对于多种粒子填充的高分子复合材料可应用 Y. Agari 模型[式(13)]。当然上述建议是经验性的不是绝对的, 而且具体到一个体系应该使用的模型也不是唯一的。

#### 参考文献

- 1 Barta S, Bielek J, Dieska P. Study of thermal physical and mechanical properties of particulate composite polyethylene-CaCO<sub>3</sub>. J. Appl. Polym. Sci., 1977; 64: 1 525
- 2 Tavman I H. Thermal and mechanical properties of aluminum power-filled high-density polyethylene composites. J. Appl. Polym. Sci., 1996; 62: 2 161
- 3 Lin F, Bhatia G S, Ford J D. Thermal conductivities of power-filled epoxy resins. J. Appl. Polym. Sci., 1993; 49: 1 901
- 4 Agari Y, Uno T. Estimation on thermal conductivities of filled polymer. J. Appl. Polym. Sci., 1986; 32: 5 705
- 5 Plast O H. Thermal conductivity of composite materials. Rubber Process, 1981; 1: 9
- 6 Tsao G T N. Thermal conductivity of two-phase materials. Ind. Engng. Chem., 1961; 53: 395
- 7 Cheng S C, Vachon R I. Thermal conductivity of two and three-phase solid heterogeneous mixtures. Int. J. Heat Mass Transfer, 1969; 12: 249
- 8 Russell H W. Heat flow in insulators. J. Am. Ceram. Soc., 1935; 18: 1
- 9 Lewis T, Nielsen L. Dynamic mechanic properties of particulate-filled composites. J. Appl. Polym. Sci., 1970; 14: 1 449
- 10 Tavman I H, Akmet H. Transverse thermal conductivity of fiber reinforced polymer composites. Int. Comm. Heat Mass Transfer, 2000; 27: 253 ~ 261
- 11 Agari Y, Ueda A, Nagai S. Thermal conductivity of polyethylene filled with oriented short-cut carbon fibers. J. Appl. Polym. Sci., 1991; 43: 1 117
- 12 Hatta H, Taya M, Kuriacki F A. Thermal diffusivities of composites with various types of fiber. J. Compos. Mater., 1992; 26: 612
- 13 Agari Y, Tanaka M, Nagai S, Uno T. Thermal conductivity of a polymer composite filled with mixtures of particles. J. Appl. Polym. Sci., 1987; 34: 1 429
- 14 Privalko V P. Model treatments of the heat conductivity of isotropic polymer composites. Advances in Polymer Science, 1995; 119: 33 ~ 74
- 15 Tavman I H. Effective thermal conductivity of isotropic polymer composites. Int. Comm. Heat Mass Transfer., 1998; 25: 723
- 16 Sundstorm D W, Lee Y D. Thermal conductivity of polymers filled with particulate solids. J. Appl. Polym. Sci., 1972; 16: 3 159

(编辑 任涛)