

# 填充型聚合物基导热复合材料

徐睿杰 雷彩红 杨志广 刘舜莉 廖敦铨

(广东工业大学材料与能源学院, 广州 510006)

**文 摘** 简述了聚合物基导热复合材料的导热机理,总结了常用的导热模型及最新的模型研究进展,综述了影响聚合物基导热复合材料导热效果的因素,并展望了今后导热复合材料的研究方向。

**关键词** 聚合物,导热复合材料,热导率,导热填料

## Filling Type Polymer-Based Thermal Conductive Composites

Xu Ruijie Lei Caihong Yang Zhiguang Liu Shunli Liao Dunzeng

(Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006)

**Abstract** Thermal conducting mechanism of polymer-based composite is introduced, summarizes the factors that influence the thermal effect is summarized, and the future research direction of thermal conductive composite materials is predicted.

**Key words** Polymer, Thermal conductive composites, Thermal conductivity, Thermal conducting fillers

### 0 引言

金属材料在常见的工业产品中被广泛用来制作导热和散热器件,但其在满足导热需求的同时也存在质量较大、不耐化学腐蚀等缺点。随着工业生产和科学技术的进步,质轻、易加工成型、耐化学腐蚀、具有优良的电绝缘性和化学稳定性等都是人们对导热材料提出的新要求<sup>[1]</sup>。高分子材料具有价格低廉、易成型、力学性能良好的优点,同时能通过注塑的方式制成各种形状的产品且无需二次成型及表面处理,从而大大降低了制品的成本。但是高分子材料大多是热的不良导体,通过填充导热填料提高高分子材料的导热性已成为近年来研究热点之一,本文主要介绍了填充型聚合物基导热复合材料研究进展。

### 1 热传导机理

#### 1.1 固体材料热传导机理

热传导过程是一个复杂的热扩散过程。一般认为在固体内部进行热传导的载体有3种:声子、电子、光子。在晶体中,热量的传递是靠排列整齐的晶粒的热振动来描述的,即常说的声子传递,但是在金属晶体中,对热传导起到主要作用的是自由电子,此时声子起的作用大多可以忽略不计;在非晶体中,热的传

递主要靠无规排列的分子、原子的往复振动实现,在某些晶体或非晶体中(如玻璃),在一定温度下光子也能起到热传递的作用。

#### 1.2 聚合物基复合材料的导热机理

就聚合物基体而言,相比金属和无机材料,高聚物内无自由电子,因此热传导载体主要为声子<sup>[2]</sup>。基体材料的导热性能与是否含有极性基团及极性基团的偶极化程度相关<sup>[3]</sup>。同时,在常温下聚合物基体处于玻璃态,分子链之间相互缠结,分子链不能运动,只能产生链节和基团的振动,因此也难以通过分子振动传递能量,达到传热的效果。因此对于聚合物基导热材料而言,对导热性能起主要作用的是填料而不是基体,导热填料之间能否实现相互连接形成导热网络或网链是能否实现其导热的关键。

#### 1.3 导热模型

诸多研究者将填理想化为粒子或纤维状填料提出了一系列导热模型来预测复合体系的热导率,其中大部分研究集中在两相体系中,如 Maxwell-Eucken、Nielsen、Agari 模型等<sup>[4-5]</sup>。

Wang 等人<sup>[6]</sup>研究了 CNTs/玻璃纤维/不饱和树脂导热复合材料,用 Nielsen 模型对热导率进行了预

收稿日期:2011-05-17;修回日期:2011-07-29

基金项目:2010年广东省大学生创新项目:402102125

作者简介:徐睿杰,1986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。E-mail: xu565786@163.com

测,结果显示预测值远小于实验结果,这样的理论偏差主要由于Nielsen模型忽略了填料的几何形态和粒径对热导率的贡献,忽视了填料取向对热导率的贡献。

Aljaafari<sup>[7]</sup>制备了PVC/SWNT纳米复合材料,研究了填料体积分数对复合材料导热性能的影响,结果发现填充了3.65vol%的SWNT后,热导率由1增至1.5 W/(m·K)。同时研究者利用Nielsen模型拟合了SWMT的热导率,结果显示SWNT的热导率仅为45 W/(m·K),远小于2 kW/(m·K)的理论值,这样的结果与SWMT的长径比有关。长径比大的碳纳米管在复合材料中能更好的体现导热效果。

Dey<sup>[8]</sup>等人研究了HDPE/Si导热复合材料,将实验结果与Maxwell-Eucken、Nielsen、Agari等多个模型进行拟合,结果显示在Si粉<20vol%的范围内,只有Agari模型与实验结果一致,其他模型的预测结果大多低于实验值,Geo Mean模型的实验值高于实验结果。

通过大量实验证明,当填料在0~20vol%时,上述模型预测数据较为准确,随着填料含量的增加,预测值的偏离越来越明显,无法满足实际生产中高导热填料的填充情况。此外,当前杂化填料的使用越来越广泛,使用两相模型预测热导率已不能满足当前的需要,为此,研究者又提出了Agari、逾渗理论、三维热阻模型等新的模型。

Agari<sup>[9]</sup>在其研究的基础上提出了新的多相体系模型,实验中它设计了四种体系,分别是:石墨和铜粉填充PE、石墨和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>填充PE、Cu和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>填充PE、石墨、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和铜粉填充PE。发现把体系热导率的对数与混合粒子的体积比作图后实验数据大约在一条直线上,这一点证明了其讨论的新模型是能够解释多相体系的。

逾渗理论模型最初用于定量的处理强无序和具有随机几何结构的系统方法。当前,宏观的逾渗理论和微观的量子力学理论相结合被广泛应用于高分子材料导电性能的研究中,近年来也有部分学者,将该理论引入导热体系中。王亮亮<sup>[10]</sup>把逾渗理论应用于石墨填充聚四氟乙烯复合材料中,但仅仅是把前人得到的导电方程加以修改变化成导热方程,只是进行了初步的探索。虽然复杂体系的导热模型已经接近现实,但对其具体机理和微观结构的认知尚浅,有待进一步探索。

三维热阻模型是基于简单立方晶格结构建立的预测热导率的模型,该模型类比欧姆定律,将热流和温度梯度对应于电流和电压差而建立的新模型。Kim<sup>[11]</sup>等人研究了银片/热固性树脂复合材料的热

导率,并用三维热阻模型与基于两相介质建立的Es-helby模型进行了预测对比,随着填料填充体积的变化,热导率的预测值与实验数据相符。

近年来,对导热理论模型的建立已不再单一的考虑填料的物性或导热通路的建立,更多的研究者已将目光集中在相界面热阻、三维导热网络的形成等方面,新的导热模型的准确性正在逐步提高。

## 2 复合材料导热性能的影响因素

### 2.1 聚合物基体

由于高分子材料在使用时处于玻璃态,基本不能通过分子振动传递热能,同时由于自身热导率很低,因此在复合材料中对体系热导率的贡献较小,但对复合材料导热性能的影响主要体现在熔体黏度、结晶、分子结构等方面。

研究发现在结晶性和非结晶性聚合物中,实现同等导热效果所需的导热填料量是有差异的,I. Krupa<sup>[12]</sup>研究了填料在半结晶聚合物HDPE和无定形聚合物PS中的分散情况,在HDPE中,实现导热效果所需的填料用量相较PS要少,导热效果更明显,但对填料的粒径要求较高。若实现基体材料的高取向亦可大幅提高基体的导热效果,高取向度的半结晶聚合物在拉伸方向上的热导率会大幅提高,但由于在现实生产中难以实现,近年来研究较少。同时也有研究指出,在聚合物基体内构建类晶结构也是一种有效的提高热导率的方式。类晶结构的分子具有长程有序结构,可提高热导率,将该类树脂与某种陶瓷粉末混合,复合材料的热导率超过10 W/(m·K),具有多种电子用途<sup>[13]</sup>。

### 2.2 导热填料

导热填料的热导率远高于聚合物基体,在实现热传导的过程中主要依靠填料完成,导热填料的种类、形状、形貌、填充的数量与基体的界面性能等极大的影响复合材料的导热性能。

#### 2.2.1 粒径

导热填料的粒径直接影响能否分散在聚合物体系中,也影响导热网链形成的难易程度。苏林<sup>[14]</sup>等通过用高导热性的陶瓷材料对高分子材料进行填充,使其具有导热性。实验考察了不同的基体材料、不同粒径和用量的SiC填充材料、助剂用量、温度对材料导热、力学性能影响。研究表明,热导率随SiC粒径减小和加入量增加而提高,使用助剂能改善SiC和HDPE间的相界面厚度,使得热导率能提高,当SiC达到50wt%时,热导率达到0.56 W/(m·K),但复合材料的力学性能有一定下降。Kemaloglu<sup>[15]</sup>等人制备了SiC/硅橡胶导热复合材料,研究者使用了5种不同的BN,其中三种是微米级的导热BN,两种纳米

级 BN,结果显示在同样的填充比的条件下,长径比约为 20 的片状微米级 BN 的热导率最高,能达到  $2.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。但拉伸强度、线胀系数等其他力学性能要低于纳米填料填充的复合材料。

### 2.2.2 分散状况

填料的分散效果对导热网链形成的稳定性也有重要的影响, Yu<sup>[16]</sup> 等人研究了 PS/AlN 导热复合材料,实验结果显示 AlN 在复合材料内形成连续相,当 AlN 包裹的 PS 颗粒的粒径为 2 mm 左右时,形成导热网络最稳定,AlN 的体积分数为 10% 时,复合材料热导率达到  $326.5 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

### 2.2.3 形态

不同形态的填料在体系内的分散效果不同,对导热网链的形成有重要的影响。H. Serkan 等<sup>[17]</sup> 研究了铜粉形态对铜粉/聚酰胺复合材料导热性的影响,采用瞬变平面热源技术(TPS)测试复合材料热导率。粉体用量相同时,纤维状铜粉提高热导率最大,片状次之,球形效果最差。由此可见,改变粉体形态是提高复合材料导热性的有效方法,粉体的球形度越小,越有利于提高复合材料的热导率。

### 2.2.4 表面处理

导热填料的表面处理是一个新的研究热点,相界面的大小影响复合体系的热阻,对导热效果的影响较大。周文英<sup>[18-19]</sup> 在此方面做了较多的探索,在  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{UHMWPE-LLDPE}$  体系中,选用粒径  $0.2 \mu\text{m}$  的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  能获得最好的导热效果,在填充 20vol% 的填料后,热导率能达到  $1.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,用硅烷偶联剂处理后能达到  $1.8 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,热导率提高了 50%。在 AlN/LLDPE 复合材料制备过程中,用钛酸酯偶联剂对 AlN 进行表面改性,制备了一种新型导热填料。钛酸酯偶联剂分子围绕在 AlN 周围,提升了填料与基体的相容性,减少了填料的填充量。Yang<sup>[20]</sup> 等人通过将 1,3,5-苯三羧酸三甲酯(BTC)接枝到多壁碳纳米管上,制备 BTC-MWCNTs/环氧复合材料,当填料达到 5vol% 时,热导率达到  $0.95 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,是 EP 的 6 倍多,同时有效降低了界面热阻和稳定了导热网链的形成。

### 2.2.5 新填料的开发与使用

金属粉末作为导热填料具有较好的性能,但存在较多问题,在塑料加工温度下金属粉末易氧化,形成金属氧化物,大大降低了填料的热导率。为了避免这样的情况,研究人员开发了碳包金属纳米粉末。这种核壳结构的新型填料,既能满足导热性能不降低,同时还能防止金属粉末氧化、水解,同时能极大的减轻复合材料的质量,有着广阔的应用前景。目前通过电弧放电方法<sup>[21]</sup> 和高温灼烧的方法<sup>[22]</sup>,已经可以制备

出多种碳包金属粉末,但由于成本较高,产率较低,在实际生产中仍没有广泛使用。

## 2.3 导热网链

在导热复合材料中,导热网链是否能形成是能否实现复合材料导热的决定性因素,研究者通过大量添加导热填料,实现在复合体系中填料之间的搭接,以最终实现导热网链的形成。但这也带来复合材料综合性能差的不良后果。现今,研究人员希望实现在聚合物体系中实现三维导热网链以提高导热网链实现的效率,同时降低导热填料的用量以实现维持复合材料力学性能基本不变。

实现三维导热网链的主要方法有使用杂化填料和填料的表面接枝两种手段。K. Sanada<sup>[23]</sup> 等人研究了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 CNTs 混合填充环氧树脂导热材料,研究者着重研究了纳米级和微米级填料的协同作用,在体系中填充一定量的纳米填料可以提高导热通路的建立的稳定性,增加纳米填料的用量可以有效的提高导热性能。当 MWNTs 达到 3vol% 时,复合材料的热导率能达到约  $2.7 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

刘永荣<sup>[24]</sup> 研究了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HDPE}$  复合材料的导热性能,三种不同粒径的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶须复配作为导热填料,SEM 结果显示粒径  $0.5$  和  $4.7 \mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子不能与晶须形成复合导热网络;粒径  $10 \mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可以与晶须以 7/3 的比例混合后形成的导热材料的热导率最高,达到  $0.43 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,球粒状填料与纤维状填料间出现导热协同效应。

Yang<sup>[25]</sup> 等人制备了多壁碳纳米管/纳米碳化硅/环氧树脂导热复合材料,并通过三亚乙基四氨(TE-TA)对碳纳米管表面处理、硅烷偶联剂对 SiC 进行表面处理,增加了填料与基体间的相容性,减小了两者之间的热阻,提高了热导率。当杂化填料达到 30vol% 时,体系的热导率达到  $2.1 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,同时有效减少了填料间的相互团聚。

部分研究者通过在填料表面接上长链分子形成多导热连点的新型填料,以实现三维导热网链的形成。

Kimiyoshi<sup>[26]</sup> 等人在沥青基碳纤维和聚丙烯腈基碳纤维表面生长了碳纳米管,这两种碳纤维的热导率都有较大的改变,其中聚丙烯腈基碳纤维由  $(12.6 \pm 1.0)$  变为  $(18.6 \pm 1.7) \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,沥青基碳纤维由  $(747.0 \pm 16.1)$  增为  $(967.1 \pm 29.7) \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

Chang<sup>[27]</sup> 等人对比了 PP/CNTs,PP/Al 片,PP/Al-CNTs 三种复合材料的热导率,结果显示,使用 Al-CNTs 这种新型填料的复合材料热导率最佳,当填料达到 50wt% 时,热导率能达到  $0.7 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,高于其他两种复合材料的,与 Al-CNTs 新型填料的加入有关。CNTs 的一端连接在 Al 片上,另一端是

自由端,在共混过程中,自由端的 CNTs 在基体中形成 Al 片与基体材料之间的桥,有效的促进了导热网链的形成,使导热性能提高。

### 3 结语

当前,聚合物基导热复合材料的应用日益广泛,使用前景广阔。但对其研究仍不深入,研究的方法多集中在简单共混,对导热机理的研究和导热网链的形成尚不深入。多种导热模型都建立在两相体系中,对杂化体系的摸索还在进行。今后聚合物基导热复合材料的研究重点将集中在降低相界面热阻和低填料含量高导热效果的两个方面。

### 参考文献

[1] 杜茂平,魏伯荣. 导热高分子材料的研究新进展[J]. 塑料工业,2007,35(增刊):54-57,73

[2] Choy C L. Thermal conductivity of polymer[J]. Polymer,1977,18(10):984-1004

[3] 储九荣,张晓辉,徐晓骧. 导热高分子材料的研究与应用[J]. 高分子材料科学与工程,2000,16(4):17-21

[4] 邓小艳,饶宝林. 粉体填充聚合物材料的热传导理论[J]. 宇航材料工艺,2008,38(2):1-5

[5] 马传国,容敏智,章明秋. 聚合物基复合材料导热模型及其应用[J]. 宇航材料工艺,2003,33(3):1-4

[6] Wang S, Qiu J J. Enhancing thermal conductivity of glass fiber/polymer composites through carbon nanotubes incorporation[J]. Composites:Part B,2010,41(7):533-536

[7] Aljaafari A, Ibrahim S, Brolosy T. Thermophysical and electrical characterization of PVC-SWNT nanocomposites[J]. Composite:Part A,2011,42(4):394-399

[8] Dey T K, Tripathi M. Thermal properties of silicon powder filled high-density polyethylene composites[J]. Thermochimica Acta,2010,502(1/2):35-42

[9] Agari Y, Ueda A, Nagai S. Thermal conductivity of polyethylene filled with short-cut carbon fiber[J]. Journal of Applied Polymer Science,1991,43(6):1117-1124

[10] 王亮亮. 高导热聚合物基复合材料的研究[D]. 南京:南京工业大学,2004

[11] Kim W J, Taya M, Nguyen M N. Electrical and thermal conductivities of a silver flake/thermosetting polymer matrix composite[J]. Mechanics of Materials,2009,41(10):1116-1124

[12] Krpa I, Chodak I. Physical properties of thermoplastics/graphite composites [J]. European Polymer Journal,2001,37(11):2159-2168

[13] Brostow W, Souza N A, Bhaskar G, et al. Thermal expansively and thermal conductivity of amorphous thermoplastic polyimide and polymer liquid crystal blends[J]. Poly-

mer Engineering and Science,2000,40(2):490-498

[14] 苏林,李洁涛,项爱民. HDPE/SiC 复合材料导热性能研究[J]. 广东塑料,2004,11(1):2-6

[15] Kemaloglu S, Ozkoc G, Aytac A. Properties of thermally conductive micro and nano size boron nitride reinforced silicon rubber composites[J]. Thermochimica Acta,2010,499(1-2):40-47

[16] Yu S Z, Hing P, Hu X. Thermal conductivity of polystyrene-aluminum nitride composite[J]. Composite:Part A,2002,33(2):289-292

[17] Serkan T, Dilek K, Iisma H T. Effect of particle shape on thermal conductivity of copper reinforced polymer composites[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites,2007,26(1):113-121

[18] Zhou W Y, Wang C F, Ai T et al. A novel Fiber-reinforced polyethylene composite with added silicon nitride particles for enhanced thermal conductivity[J]. Composites:Part A,2009,40(6/7):830-836

[19] Zhou W Y. Thermal and dielectric properties of the AlN particles reinforced linear low-density polyethylene composites[J]. Thermochimica Acta,2011,512(1/2):183-188

[20] Yang S Y, Ma C C, Huang Y W, et al. Effect of functionalized carbon nanotubes on the thermal conductivity of epoxy composites[J]. Carbon,2010,48(3):592-603

[21] 张海燕. 合成碳包裹铁磁性金属纳米粒子的石墨电弧放电方法[P]. 中国专利,01127718,2002-02-06

[22] 何农跃. 水热合成法制备碳包埋磁性纳米复合颗粒[P]. 中国专利,200610041555,2007-05-23

[23] Sanada K, Tada Y, Shindo Y. Thermal conductivity of polymer composites with close-packed structure of nano and micro fillers[J]. Composites:Part A,2009,40(6/7):724-730

[24] 刘永荣. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HDPE 导热复合材料的制备与性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2010

[25] Yang K, Gu M Y. Enhanced thermal conductivity of epoxy nanocomposites filled with hybrid filler system of triethylenetetramine-functionalized multi-walled carbon nanotube/silane-modified nano-sized silicon carbide[J]. Composites:Part A,2010,41(2):215-221

[26] Kimiyoshi N, Yang J M, Xu Y B, et al. Enhancing the thermal conductivity of polyacrylonitrile and pitch-based carbon fibers by grafting carbon nanotubes on them[J]. Carbon,2010,48(6):1849-1857

[27] Chang H K, Kwan H Y, Young B P, et al. Properties of polypropylene composites containing aluminum/multi-walled carbon nanotubes[J]. Composites:Part A,2010,41(7):919-926

(编辑 吴坚)