·综述·

粉体填充聚合物材料的热传导理论

邓小艳　饶保林

(桂林工学院有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室,桂林　541004)

文　摘　综述了国内外有代表性的预测粉体填充聚合物材料的热传导理论,应用这些理论公式研究了粉体的含量、形态、复合界面等因素与复合材料热导率的关系,简要介绍了这些热传导理论的特点及其与实验值的偏差。

关键词　热传导理论,热传导模型,粉体填充,复合材料,热导率

Heat-Conduction Theories of Powder-Filled Polymer Composites

Deng Xiaoyan　Rao Baolin

(Key Laboratory of Non-Ferrous Materials and New Processing Technology of Ministry of Education, Guilin University of Technology, Guilin　541004)

Abstract　The representative heat-conduction theories at home and abroad to predict the thermal conductivity of powder-filled polymer composites are summarized in this paper. By means of these theory formulas, the relation of filler concentration, shape, compounding interface, etc and thermal conductivity of powder-filled polymer composites were studied. The characteristics of these theories and deviations to experiment value are also briefly introduced here.

Key words　Heat-Conduction theories, Heat-Conduction models, Powder-Filled, Composite materials, Thermal conductivity

1　前言

高分子材料的电绝缘性优良,但导热性却很差,绝大多数高分子材料的热导率仅为 0.15～0.25 W/(m·K)。近年来随着现代工业技术的发展,微电子、特种电机电器制造、航空航天等领域希望高分子材料能够同时兼备电绝缘性和导热性。在不降低原有电绝缘性能的同时,提高高分子材料的导热性,对于提升我国电子电工产品的制造水平、减小整机体积和质量具有重要意义。

提高高分子材料导热性的途径一般有两种:其一是合成具有高度结晶性或取向度的聚合物[1],如 Kevlar纤维、共聚酯等液晶聚合物以及聚酰亚胺、聚苯并咪唑等高取向度的聚合物,这些聚合物虽然具有优良的导热性能,但价格高昂、成型加工困难,很多场合难以适用;其二是在聚合物材料中填充高导热的无机填料,得到具有一定导热功能的绝缘复合材料,此法成型加工工艺简单,经适当工艺处理后较容易实现工业化生产,是目前最常用的方法。高导热无机填料一般有粉体、纤维、片状等形态,其中以粉体的形态添加到高分子材料中进行复合较为常见。

粉体填充聚合物复合材料的热导率不仅与连续相的热导率有关,还与分散相的热导率、相对含量、形态、粒径分布、复合界面以及粉体之间的相互作用等诸多因素有关。通过对理论模型的探讨,预测聚合物基复合材料的热传导性能,对于研究高导热复合材料具有一定的指导意义。

国内外学者对粉体填充聚合物材料的热传导理论均进行了大量的研究,取得了一定的进展,本文简要介绍了其中比较有代表性的研究成果、相应的热传导模型的特点及其与实测值的偏差。

收稿日期:2007-11-09

基金项目:国家重大基础前期研究专项"聚合物基高导热高绝缘纳米复合材料"(2005CCA00200)

作者简介:邓小艳,1982年出生,硕士研究生,主要从事聚合物基高导热复合材料的研究。E-mail: rainxiaoyu0124@hotmail.com

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2 粉体填充聚合物材料热传导模型

2.1 Russell模型

Russell曾假定分散相是分散在基体材料中的具有相同尺寸、相互没有任何作用的立方体。根据热传导与电导的相似性原理,得到该模型的数学表达式如下[2]:

$$\lambda = \lambda_1 \frac{V^{2/3} + \frac{\lambda_1}{\lambda_2}(1 - V^{2/3})}{V^{2/3} - V + \frac{\lambda_1}{\lambda_2}(1 - V^{2/3})}$$

式中,λ_1、λ_2、λ分别为聚合物、粉体及复合材料的热导率;V为填充粉体的体积分数。

该模型仅考虑到分散相的体积效应,且简单地假设粉体是具有相同尺寸的立方体,与实际情况相差较大,故偏离实测结果较大。

2.2 Maxwell-Eucken模型

Maxwell-Eucken[3]假设粉体为无相互作用的均一球体,无规分散在均一的基体树脂中,当加入的粉体量较少时,粉体近似以孤岛的形式分布在基体中,并为聚合物基体所包覆。Maxwell通过求解电场能量的 Laplace方程得到了基体/粉体复合材料的电导率计算公式,由导热与导电的相似性,将电导率换成热导率得到改进后的数学表达式如下:

$$\lambda = \lambda_1 \frac{2\lambda_1 + \lambda_2 + 2V(\lambda_2 - \lambda_1)}{2\lambda_1 + \lambda_2 - V(\lambda_2 - \lambda_1)}$$

王亮亮、刘方[4]研究了石墨填充聚丙烯复合材料的导热性能,采用准稳态平面热源法测试复合材料热导率,如图 1所示,当石墨体积分数小于 10%时,实验值与 Maxwell-Eucken理论值一致性较好。

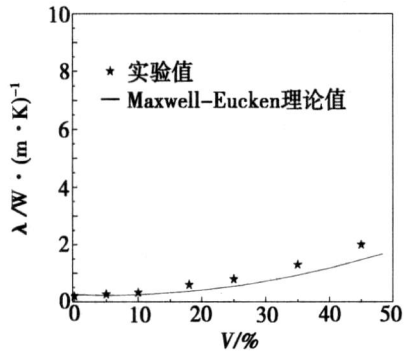


图 1 Maxwel-Eucken理论值与石墨填充复合材料实验值比较

Fig 1 Comparison of Maxwell - Eucken theory value and experiment value of graphite filled composites

王家俊[5]研究了聚酰亚胺/氮化铝复合材料热导率与氮化铝体积分数之间的关系,采用保护热流计法测试复合材料热导率,如图 2所示,当氮化铝体积分数小于 20%时,实验值与 Maxwell-Eucken理论值也有较好的一致性。当复合体系的填料量比较低时,Maxwell-Eucken模型能够很好地预测热传导性,在填料量超过 20%后,粉体颗粒开始相互作用,并在热流方向形成了导热链,实验值明显高于理论值。

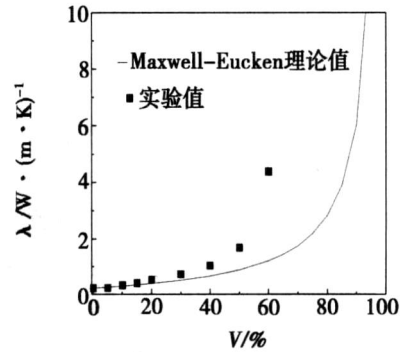


图 2 Maxwel-Eucken理论值与氮化铝填充复合材料实验值比较

Fig 2 Comparison of Maxwell-Eucken theory value and experiment value of AlN filled composites

2.3 Fricke模型

Fricke[5]研究发现,影响复合材料热导率的因素除粉体的填充量之外,其形态也是不容忽视的。他假设填充粉体为椭球体,并且随机分散在连续相中,据此得到的理论公式为:

$$\lambda = \lambda_1 \frac{1 + VF(\lambda_2/\lambda_1 - 1)}{1 + V(F - 1)}$$

式中,$F = \frac{1}{3}\sum_{i=1}^{3}[1 + (\lambda_2/\lambda_1 - 1) f_i]^{-1}$; $\sum_{i=1}^{3} = 1$, f_i是椭球体的半轴长。

$f_1 = f_2 \neq f_3$时,粉体的形状为椭球体。$f_1 = f_2 = f_3$时,粉体的形状为球体,此时 Fricke公式可简化成 Maxwell-Eucken公式。Fricke引入了与粉体形状尺寸、分散相与连续相的温度梯度有关的因子 F,对 Maxwell-Eucken公式有一定的改进。

2.4 Hamilton-Crosser模型

Hamilton-Crosser提出了充分考虑到粉体以各种形态参与复合的热导率计算方程[5]。首先,他们认为复合材料热导率应该写成:

$$\lambda = \frac{\lambda_1 V_1 (\mathrm{d}T/\mathrm{d}x)_1 + \lambda_2 V_2 (\mathrm{d}T/\mathrm{d}x)_2}{V_1 (\mathrm{d}T/\mathrm{d}x)_1 + V_2 (\mathrm{d}T/\mathrm{d}x)_2}$$

式中,$(\mathrm{d}T/\mathrm{d}x)_1$和$(\mathrm{d}T/\mathrm{d}x)_2$分别为基体相和粉体相中的平均温度梯度。根据 Maxwell的理论分析,平均温度梯度比可以写成:

$$\frac{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}x)_2}{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}x)_1} = \frac{n\lambda_1}{\lambda_2 + (n-1)\lambda_1}$$

式中,$n = 3/\psi$, $\psi \leq 1$为粉体颗粒的球形度,球形度下降时 ψ减小 n值增大。将两方程合并,得到充分考虑到粉体以各种形态参与复合的热导率计算方程如下:

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$$\lambda = \lambda_1 \frac{\lambda_2 + (n-1)\lambda_1 + (n-1)V(\lambda_2 - \lambda_1)}{\lambda_2 + (n-1)\lambda_1 - V(\lambda_2 - \lambda_1)}$$

如果粉体形态为球形,则 $\psi = 1$,即 $n = 3$,此时 Hamilton-Crosser方程还原为 Maxwell-Eucken方程。

对于同一粉体/聚合物复合体系,假设 $\lambda_1 = 0.2$, $\lambda_2 = 200$,对 n取四个不同的值进行计算,得到复合材料热导率随 n值的变化趋势如图 3所示。可见随着粉体球形度下降,ψ值减小 n增大,在粉体用量相同的前提下复合材料热导率提高越大。

H. Serkan Tekce等[6]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,结果如图 4所示。粉体用量相同时,纤维形状铜粉提高热导率最大,片状次之,球形效果最差。证实了 Hamilton-Crosser模型得到的结论基本正确。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。

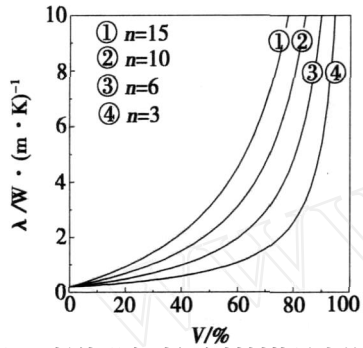


图 3 粉体形态对复合材料热导率的影响

Fig 3 Impact of particle shape on thermal conductivity of composites

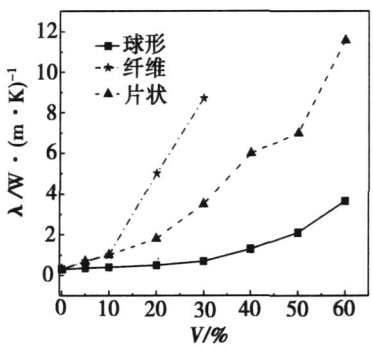


图 4 铜粉形态对复合材料热导率的影响

Fig 4 Impact of copper powders with different shapes on thermal conductivity of composites

2.5 Hasselman模型

一般情况下,高导热粉体填料的加入能有效提高聚合物材料的热导率。然而试验表明,实际并非全然如此。研究发现,产生这种现象的原因是基体树脂与粉体填料之间存在界面热阻。

1987年 Hasselman等人[7]应用 Maxwell方程的方法,考虑了复合界面热阻对复合材料导热性能的影响,推导出了球形粉体随机分布在连续相中、粉体粒子间距离足够远 (填料含量较低)、填料与基体间存在界面热阻的复合材料导热方程:

$$\lambda = \lambda_1 \frac{\lambda_2(1+2\alpha) + 2\lambda_1 + 2V[\lambda_2(1-\alpha) - \lambda_1]}{\lambda_2(1+2\alpha) + 2\lambda_1 - V[\lambda_2(1-\alpha) - \lambda_1]}$$

式中,参数 $\alpha = a_k / a$,反映了界面热阻对复合材料导热性能的影响,a为球形粉体的半径,a_k为 Kapitza半径,其定义是:

$$a_k = R_{Bd}\lambda_1$$

式中,R_{Bd}为界面热阻,a_k代表球形粉体影响基体导热性的转变半径。

图 5为假设 $\lambda_1 = 0.2$, $\lambda_2 = 200$,对 α取不同的值得到复合材料热导率的变化趋势。

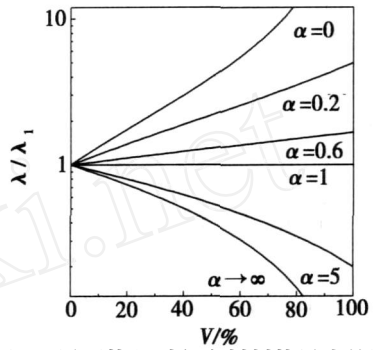


图 5 界面热阻对复合材料热导率的影响

Fig 5 Impact of interfacial thermal resistance on conductivity of compositiones

当 $\alpha = 0$时,无界面热阻,方程还原为 Maxwell方程,复合材料热导率随粉体加入量提高最大;当 $\alpha < 1$时,粉体的加入能提高复合材料的导热性,但与无界面热阻时相比提高趋势变缓慢;当 $\alpha = 1$时,粉体的加入对复合材料热导率不起作用,即粉体对复合材料热导率的提高刚好与界面热阻对复合材料热导率的降低相抵;当 $\alpha > 1$时,粉体对导热性起负面作用,粉体的加入使复合材料的热导率下降。

由于界面热阻 R_{Bd}无法试验测得,Hasselman模型只是定性解释了为什么有时高导热粉体填料的加入并不能提高复合材料热导率原因、复合材料的导热率受复合效果的影响这些实验现象。

2.6 Nielsen模型

Nielsen[8]和 Lewis[9]通过对 Halpin-Tsai公式的修正得到了一个半理论的模型,模型中考虑了粉体形态以及粉体在体系中聚集类型和取向方式。该模型的数学表达式如下:

$$\lambda = \lambda_1 \frac{1 + ABV}{1 - B\Psi V}$$

式中,$B = \dfrac{\lambda_2/\lambda_1 - 1}{\lambda_2/\lambda_1 + A}$, $\Psi = 1 + \dfrac{V(1 - V_m)}{V_m^2}$, A、V_m是与

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

粉体粒子的大小和形态有关的常数。

$A = K_E - 1$; K_E为爱因斯坦常数, A值依赖于粉体的形态和取向方式。V_m是粉体的最大堆积体积分数。一些粉体的 A和 V_m值在文献中列出[2]。对于无规堆积的球状粉体, $A = 1.5$, $V_m = 0.637$;而对于无规堆积、无规则形状的粉体, A、V_m的建议值分别是 3和 0.640。

王家俊[5]研究了聚酰亚胺/氮化铝复合材料热导率与氮化铝体积分数之间的关系,结果如图 6所示。其中 A值取 3, V_m取 0.64,当氮化铝体积分数小于 50%时,实验值(采用保护热流计法测试)与 Nielsen方程的计算值一致性非常好。

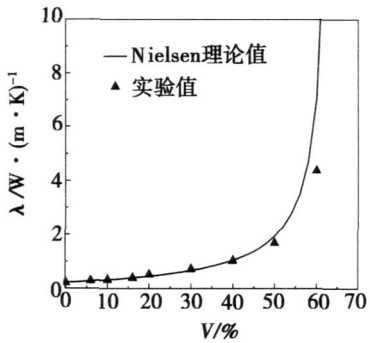


图 6 Nielsen方程计算值与实验值的比较

Fig 6 Comparison of Nielsen equation value and experiment value

2.7 Y. Agari模型

当体系的粉体填充量较高时,很多模型都不能够很好地预测试验结果, Y. Agari认为原因是粉体粒子彼此接触而团聚甚至形成了导热链, Y. Agari同时还考虑到填充粉体对聚合物形态产生的影响,提出了一种新的模型,引入了平行和垂直热传导机理[10],如图 7所示。

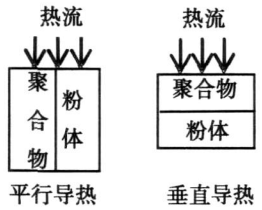


图 7 聚合物基复合材料导热模型

Fig 7 Heat-conduction models of polymer based composites

对于平行导热模型:

$$\lambda_V = V\lambda_2 + (1 - V)\lambda_1$$

对于垂直导热模型:

$$\lambda_h = [V/\lambda_2 + (1 - V)/\lambda_1]^{-1}$$

利用平行导热模型计算复合材料的热导率往往偏大,而用垂直导热模型计算的热导率往往又偏小。对于一般的填充型复合材料,粉体粒子在材料中的分散是均匀的, Y. Agari考虑到填料的加入对聚合物结晶度和结晶尺寸的影响,得到以下计算公式:

$$\lg\lambda = V_2 C_2 \lg\lambda_2 + (1 - V_2)\lg(C_1\lambda_1)$$

式中, C_1为影响聚合物结晶度和结晶尺寸的因子; C_2为形成粉体粒子导热链的自由因子, C_2体现了形成导热链的难易程度, C_2值越大,粉体粒子越容易形成导热链,越有利于提高复合材料导热性。

Y. Agari[11]研究了石英体积分数在 0～80%的石英/聚乙烯复合材料,结果如图 8所示。陶国良[12]研究了石墨/PTFE复合材料的导热性,结果如图 9所示。在填料体积分数 <20%时,实测值(采用准稳态平面热源法)与理论值一致性较好。C_1、C_2的取值依实验值而定。

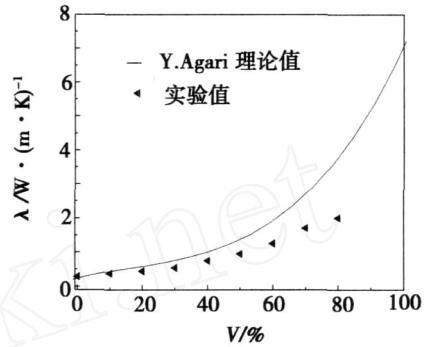


图 8 石英/聚乙烯复合材料热导率的实验值与 Y. Agari计算值的比较

Fig 8 Comparison of Y. Agari value and experiment value of quartz/PP composites

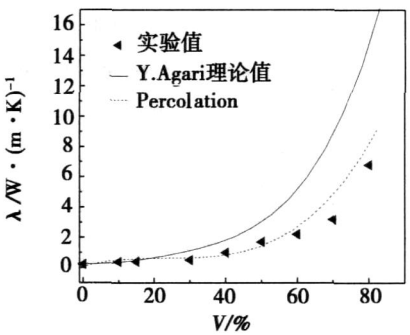


图 9 石墨/PTFE导热复合材料热导率的实验值与 Y. Agari计算值、逾渗网络计算值的比较

Fig 9 Comparison of Y. Agari, percolation meshwork value and experiment value of graphite/PTFE composites

2.8 逾渗导热模型

逾渗理论是处理无序和具有随机几何结构体系的理论方法,它引入了一个明确、清晰、直观的模型来处理无序体系中由于相互联结程度的变化所引起的效应[13],无序体系随着某种联结程度(密度、浓度等)增加到某一程度(称之为逾渗阈值),宏观上表现为某种行为的突然出现(或者从另一角度看是突然消失)[14]。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

对于填充型聚合物基导热材料来说,由于导热填料在聚合物基体内的分布完全是无序的、几何结构是随机的,但与导热填料的体积分数相关。填充型聚合物基导热复合材料的热导率与导电复合材料的导电率都具有逾渗网络结构的特征,因此,填充型导热复合材料的热导率方程结构形式可与 Vysotsky[11]提出的导电率方程的形式相似。陶国良[12]借鉴 Mamunya 等[15]对 Vysotsky[11]提出的导电率公式进行对数变换,将电导率 σ换成对数形式的热导率 lgλ,同时引入与填料体积分数 V和填料临界体积分数 V_c相关的导热逾渗网络因子 $(\frac{1-V}{1-V_c})^n$,获得对数形式的热导率公式,即对数形式的逾渗热导率方程:

$$\lg\lambda = \lg\lambda_f + (\lg\lambda_c - \lg\lambda_f)(\frac{1-V}{1-V_c})^n$$

形变后得到:

$$\lambda = \lambda_f (\lambda_f/\lambda_f)^{(\frac{1-V}{1-V_c})^n}$$

式中:λ为复合材料的热导率;λ_f为填料的热导率;λ_c为填料达到临界体积分数 V_c时复合材料的热导率;n为逾渗网络指数,n与填料粒径大小、形状、在连续相中的分布等因素有关。只要能确定 V_c、λ_c和 n,即可计算或预测填充型聚合物基复合材料的热导率。

陶国良[12]研究了石墨/PTFE 复合材料体系(图 9),得到石墨填料的 V_c为 0.15,对应的 λ_c为 0.44 W/(m·K),n为 0.51;还研究了石墨/PP 复合材料的热导率与石墨含量的关系(图 10),得到在该复合体系中石墨填料的 V_c为 0.16,对应的 λ_c为 0.40 W/(m·K),n为 0.68。代入逾渗热导率方程后得到的计算值与实测值(采用准稳态平面热源法)比较,在石墨体积分数 <60%时两者吻合很好。

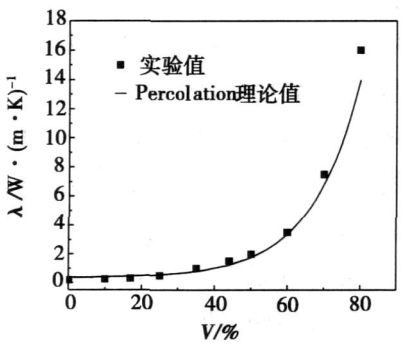


图 10 石墨/PP 导热复合材料热导率的逾渗方程与实验值的比较

Fig 10 Comparison of Percolation meshwork value and experiment value of graphite/PP composites

3 结语

预测复合材料的热导率对研究材料结构与性能的关系不但具有重要的理论参考价值,对于研制高导热复合材料等应用研究也具有一定的实际指导意义。通过对理论模型的分析,不但可以澄清人们对一些实验现象的理解和认识,同时也为提高复合材料热传导性能的研究指出了研究方向。

预测复合材料的性能是一项很复杂的工作,复合材料的性能不仅与连续相的性能有关,还与分散相本身的性能、相对含量、分散状态、聚集形态、粒径和形态分布、复合界面等诸多因素有关。一些理论的正确性、适用范围还需进一步验证,更为合理、适用范围更宽的理论还有待提出。

参考文献

1 李侃社,王琪. 导热高分子材料研究进展. 功能材料, 2002; 33(2): 136～144

2 Russell H W. Heat flow in insulators. Am. Cerem. Soc., 1935; 18: 1

3 Maxwell J C. A treatise on electricity and magnetism. Dover, New York: Dover, 1954

4 王亮亮,刘方. 高导热聚丙烯复合材料导热性能的研究. 广东塑料, 2005; 8(133): 38～42

5 王家俊. 聚酰亚胺/氮化铝复合材料的制备与性能研究. 浙江:浙江大学材料与化工学院, 2001

6 H. Serkan Tekce, Dilek Kumlutas, Iismal H. Tavman. Effect of Particle Shape on Thermal Conductivity of Copper Reinforced Polymer Composites. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2007; 26(1): 113～121

7 Hasselman D P H, Johnson L F. Effective thermal conductivity of composites with interfacial thermal barrier resistance. Journal of Composite Materials, 1987; 21(6): 508～515

8 L Nielsen. Generalized equation for the elastic modul of composite materials. J Appl Phys, 1970; 41: 4 626

9 Lewis T, Nielsen L. Dynamic mechanic properties of particulate-filled composites. Appl Polym. Sci, 1970; 14: 1 449

10 Agari Y, Ueda A, Nagai S. Thermal conductivity of composites in several types of dispersion Systems. Journal of Applied Polymer Science, 1994; 42: 1 665～1 669

11 Vysotshy VV, Roldughin V I. Aggregate structure and percolation properties of metal-filled polymer films. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999; 160: 171～180

12 陶国良. 高导热先进复合材料设计制备及应用技术研究. 江苏:南京工业大学, 2006

13 Zallen R. 非晶态固体物理学. 北京:北京大学出版社, 1988: 52～53

14 刘伯谦,吕太. 逾渗理论应用导论. 北京:科学出版社, 1997: 121～122

15 Mamunya Y P, Davydenko V V, Pissis P. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. European Polymer Journal, 2002; 38: 1 887～1 897

(编辑 任涛)

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net