

高分子导热复合材料结构的设计及性能分析

刘正龙

江苏中迪新材料技术有限公司

DOI:10.32629/pe.v4i1.18992

[摘要] 研究针对高分子材料热导率低、无法满足电子器件高功率密度散热需求等问题,制备了一种三维网络结构的高分子导热复合材料,以丁腈橡胶(NBR)、聚丙烯(PP)为基体,采用氧化铝(Al_2O_3)与氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)为复合导热填料,通过填料复配、粒径优化、表面改性及工艺调控,制备了高效导热复合材料。通过试验分析了填料比例、粒径组合、表面改性剂用量及填充量对复合材料微观结构、热导率、力学性能及电绝缘性的影响。结果表明,当 Al_2O_3 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 质量比为7:3,大粒径与小粒径 Al_2O_3 比例为6:4,经1.5wt% 硅烷偶联剂KH-550改性,总填充量为45wt% 时,NBR基复合材料热导率达 $1.86 \text{ W/m}\cdot\text{K}$,拉伸强度13.5MPa; PP基复合材料热导率达 $1.72 \text{ W/m}\cdot\text{K}$,拉伸强度15.2 MPa,两种材料均表现出优异的电绝缘性与热稳定性,可满足电子封装、新能源器件等领域的散热需求。

[关键词] 高分子导热复合材料; 三维网络结构; 氧化铝; 氢氧化铝; 热导率

中图分类号: TB33 **文献标识码:** A

Structural Design and Performance Analysis of Polymer-Based Thermally Conductive Composite Materials

Zhenglong Liu

Jiangsu ZOND Materials Technology Co., LTD

[Abstract] To address issues such as the low thermal conductivity efficiency of polymer materials and their inability to meet the heat dissipation demands of high-power-density electronic devices, a three-dimensional network-structured polymer-based thermally conductive composite material was prepared. Using nitrile butadiene rubber (NBR) and polypropylene (PP) as the matrix, and aluminum oxide (Al_2O_3) and aluminum hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$) as composite thermal conductive fillers, an efficient thermally conductive composite material was fabricated through filler compounding, particle size optimization, surface modification, and process control. Experiments were conducted to analyze the effects of filler ratio, particle size combination, surface modifier dosage, and filler loading on the microstructure, thermal conductivity, mechanical properties, and electrical insulation of the composite material. The results indicate that when the mass ratio of Al_2O_3 to $\text{Al}(\text{OH})_3$ is 7:3, the ratio of large to small particle size Al_2O_3 is 6:4, modified with 1.5wt% silane coupling agent KH-550, and a total filler loading of 45wt%, the NBR-based composite achieves a thermal conductivity of $1.86 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ and a tensile strength of 13.5 MPa, while the PP-based composite achieves a thermal conductivity of $1.72 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ and a tensile strength of 15.2 MPa. Both materials exhibit excellent electrical insulation and thermal stability, meeting the heat dissipation requirements for applications such as electronic packaging and new energy devices.

[Key words] polymer-based thermally conductive composite material; three-dimensional network structure; aluminum oxide; aluminum hydroxide; thermal conductivity

近年来,电子电力行业发展迅速,诸如电子集成电路、电子设备等器件逐渐朝着高功率、高密度方向发展,其在为高性能运行提供支持的同时,也面临着一系列散热问题,设备运行期间产生的热量不仅会导致工作温度急剧升高,还可能引发材

料热失效与器件性能退化等问题,甚至影响设备使用寿命与安全性^[1]。以往柔性导热绝缘复合材料多依赖二维填料分散体系,存在填料含量低、导热通路不连续等缺陷,难以满足高功率器件高效散热的需求。在这一背景下,研究具有良好导热性能与力学

稳定性的高分子复合材料成为热点。本研究选择NBR橡胶与PP塑料两种基体,对其结构设计、性能进行分析,旨在开发兼具高效导热性与稳定力学性能的复合材料,为规模化生产提供技术参考。

1 实验材料与仪器

1.1 实验材料

丁腈橡胶(NBR, 牌号N41, 丙烯腈含量29%~31%), 中国石油化工股份有限公司; 聚丙烯(PP, 牌号T30S, 熔体流动速率2.8 g/10min), 中国石化茂名分公司; α -氧化铝(Al_2O_3 , 粒径 $5\mu m$, 纯度 $\geq 99\%$), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 氢氧化铝($Al(OH)_3$, 粒径 $3\mu m$, 纯度 $\geq 99\%$), 上海麦克林生化科技有限公司; 硅烷偶联剂KH-550(纯度 $\geq 97\%$), 南京曙光化工集团有限公司; 过氧化二异丙苯(DCP, 硫化剂, 纯度 $\geq 98\%$), 上海试四赫维化工有限公司; 硬脂酸(纯度 $\geq 98\%$), 国药集团化学试剂有限公司; 抗氧化剂1010, 北京化学试剂公司; 无水乙醇, 天津科密欧化学试剂有限公司。

1.2 实验仪器

扫描电子显微镜(SEM, SU8010), 日本日立公司; 热导率测试仪(TC3000, 热线法), 西安夏溪电子科技有限公司; 万能试验机(CMT6104), 美特斯工业系统(中国)有限公司; 高阻计(ZC36), 上海精密仪器仪表有限公司; 热重分析仪(TGA Q500), 美国TA仪器公司; 开炼机(XK-160), 青岛环球集团股份有限公司; 双螺杆挤出机(SHJ-35), 南京科尔特机械制造有限公司; 平板硫化机(XLB-D), 宁波东方机械制造有限公司。

2 高分子导热复合材料制备工艺

2.1 填料表面改性

采用硅烷偶联剂KH-550对 Al_2O_3 、 $Al(OH)_3$ 进行表面改性, 首先进行干燥预处理, 将 Al_2O_3 、 $Al(OH)_3$ 分别置于鼓风干燥箱中, $110^\circ C$ 恒温干燥2 h, 去除填料表面吸附的水分, 按偶联剂用量为填料总质量1.0%的比例, 将KH-550用无水乙醇稀释, 置于烧杯中搅拌均匀, 获得稳定的改性液。称取干燥后的 Al_2O_3 、 $Al(OH)_3$ 置于高速混合机中, 转速调至1000 r/min, 预热至 $80^\circ C$ 后, 将改性液通过喷雾装置均匀喷洒在填料表面, 持续混合30 min, 偶联剂分子充分接枝到填料表面^[2]。将改性后的复合填料置于 $110^\circ C$ 鼓风干燥箱中二次干燥2 h, 去除乙醇溶剂, 冷却至室温后密封保存备用。

2.2 NBR基复合材料制备

采用开炼混炼、硫化成型工艺制备NBR基复合材料, 开炼混炼阶段, 将NBR橡胶置于开炼机中塑炼5min, 控制辊温 $50^\circ C$ 、辊距1mm, 待橡胶塑化均匀后, 依次加入氧化锌、硬脂酸、促进剂CZ等配合剂, 混炼3min确保助剂分散, 之后分批添加改性复合填料, 过程中逐步将辊距调至3mm, 延长混炼时间至10min, 最后加入硫磺, 混炼5min后出片得到均匀混炼胶^[3]。硫化成型阶段, 将所得混炼胶放入平板硫化机, 在 $160^\circ C$ 、15MPa的工艺条件下硫化20min, 待制品自然冷却后, 按相关标准裁切成所需规格的试样, 用于后续性能测试。制备过程严格控制温度、压力及时间参数^[4]。

2.3 PP基复合材料制备

将PP树脂、改性复合填料、抗氧化剂1010按比例加入双螺杆挤出机, 设定螺杆转速180r/min, 机筒温度 $160\text{--}190^\circ C$, 挤出造粒。将复合材料颗粒放入平板硫化机, 在 $180^\circ C$ 、20MPa条件下热压10min, 冷却至室温后脱模, 裁切成标准试样。

2.4 微观结构表征与性能测试

采用SEM观察复合材料断面形貌, 加速电压10kV, 试样经喷金处理。热导率测试按照GB/T22588-2008标准, 采用热线法在 $25^\circ C$ 下测试, 试样尺寸 $50mm \times 50mm \times 3mm$ 。力学性能测试按照GB/T 528-2009与GB/T 1040.2-2006标准, 采用万能试验机测试拉伸强度和断裂伸长率, 拉伸速率50mm/min。电绝缘性能测试按照GB/T 1410-2006标准, 采用高阻计测试体积电阻率, 试样尺寸 $50mm \times 50mm \times 2mm$ 。热稳定性测试采用TGA在氮气氛围下测试, 升温速率 $10^\circ C/min$, 测试范围 $30\text{--}600^\circ C$ 。加工流动性测试采用熔体流动速率仪(MFR)测试PP基复合材料的熔体流动速率, 温度 $230^\circ C$, 载荷2.16kg。

3 结果分析

3.1 填料复配比例对复合材料性能的影响

3.1.1 导热性能

固定填料总填充量40wt%, 大粒径规格为 $50\mu m$, 小粒径为 $5\mu m$, Al_2O_3 比例6:4, 调整 Al_2O_3 与 $Al(OH)_3$ 复配比例, 测试NBR基与PP基复合材料的热导率, 结果发现, 两种基体复合材料的热导率均随 Al_2O_3 比例增加呈先升后稳的趋势。当 Al_2O_3 与 $Al(OH)_3$ 质量比为7:3时, NBR基复合材料热导率达 $1.68 W/m \cdot K$, PP基复合材料热导率达 $1.55 W/m \cdot K$, 继续增加 Al_2O_3 比例, 热导率提升幅度 $< 5\%$, 见图1。这是因为 Al_2O_3 热导率远高于 $Al(OH)_3$, 增加 Al_2O_3 比例可构建高效导热通路, 但过量 Al_2O_3 会导致填料团聚, 界面热阻增大^[5]; 而 $Al(OH)_3$ 颗粒较小, 可填充于 Al_2O_3 颗粒间隙, 降低接触热阻。当二者比例为7:3时, 能够实现导热效率与网络致密性的平衡。

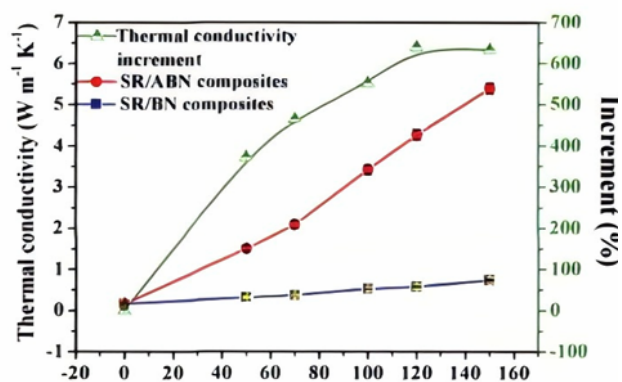


图1 复合材料垂直方向的导热性能

3.1.2 力学性能

填料复配比例对复合材料力学性能的影响如表1所示。随着 $Al(OH)_3$ 比例增加, 复合材料拉伸强度呈先升后降趋势, 断裂伸

长率持续下降。当 Al_2O_3 与 $Al(OH)_3$ 质量比为7:3时,NBR基复合材料拉伸强度达12.8 MPa,断裂伸长率为320%,PP基复合材料拉伸强度达14.5 MPa,断裂伸长率为150%。 $Al(OH)_3$ 具有一定韧性,可减轻填料对基体的刚性破坏,而过量 Al_2O_3 会使填料团聚体成为应力集中点,导致材料易断裂。当复配比例适宜时,两种填料协同分散,在保证界面结合力的同时,避免了团聚缺陷,力学性能达到最佳。

表1 填料复配比例对复合材料力学性能的影响

| 基体类型 | $Al_2O_3 : Al(OH)_3$ | 拉伸强度 (MPa) | 断裂伸长率 (%) |
|------|----------------------|------------|-----------|
| NBR | 5:5 | 10.2 | 380 |
| NBR | 6:4 | 11.5 | 350 |
| NBR | 7:3 | 12.8 | 320 |
| NBR | 8:2 | 12.1 | 280 |
| PP | 5:5 | 12.3 | 180 |
| PP | 6:4 | 13.8 | 160 |
| PP | 7:3 | 14.5 | 150 |
| PP | 8:2 | 13.6 | 120 |

3.2 填料粒径组合对复合材料结构与性能的影响

固定填料总含量及复配比例($Al_2O_3:Al(OH)_3=7:3$),总填充量40wt%,改变 $Al(OH)_3$ 大粒径与小粒径的组合比例。

微观结构分析发现,当单一使用大粒径 $Al(OH)_3$ 时,填料颗粒间隙较大,形成不连续的导热通路;单一使用小粒径 Al_2O_3 时,填料易团聚,导致局部导热网络致密但整体分散不均。当大粒径与小粒径比例为6:4时,小粒径 $Al(OH)_3$ 均匀填充于大粒径颗粒间隙,形成连续致密的大颗粒骨架、小颗粒填充导热网络,填料与基体界面结合紧密,无明显空隙,该结构可减少热传导过程中的界面热阻,为声子传输提供高效通道。复合材料断面示意图如图2所示。

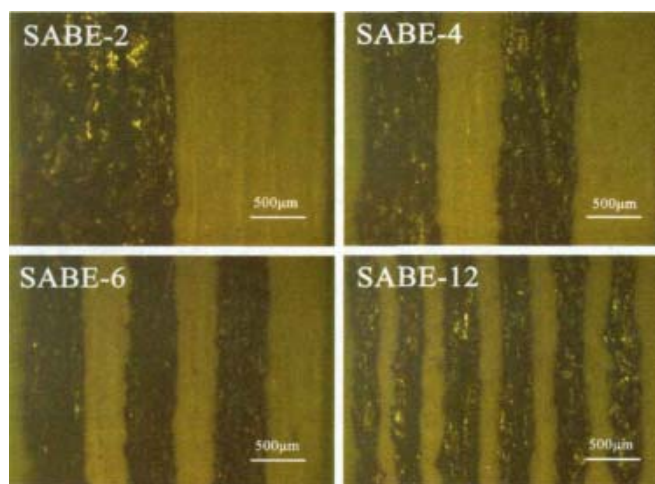


图2 复合材料光学显微镜示意图

不同粒径组合对复合材料热导率和加工流动性的影响分析发现,随着大粒径 Al_2O_3 比例增加,复合材料热导率先升后降,在6:4时达到峰值,NBR基、PP基复合材料热导率分别为 $1.72 W/m \cdot K$ 、 $1.60 W/m \cdot K$;而熔体流动速率、门尼粘度则随大粒径比例增加逐渐改善,当大粒径比例超过6:4后,加工流动性提升幅度减缓,可同时实现高导热性与良好加工性的平衡。

3.3 表面改性对复合材料性能的影响

改性处理对复合材料力学性能的影响如表2所示。改性后NBR基复合材料拉伸强度提升至13.5 MPa,断裂伸长率提升至340%;PP基复合材料拉伸强度提升至15.2 MPa,断裂伸长率提升至165%。改性后的填料与基体界面结合力增强,应力传递更加均匀,避免了未改性填料因界面结合薄弱导致的应力集中现象^[6]。热重分析结果显示,改性前后复合材料的热分解温度均超过320℃,但改性后复合材料在400℃时的残炭率提升约3%,表明界面结合力的增强可抑制聚合物分子链的热降解速率,提升材料的热稳定性。

表2 表面改性对复合材料力学性能的影响

| 基体类型 | 填料处理方式 | 拉伸强度 (MPa) | 断裂伸长率 (%) | 体积电阻率 ($10^4 \Omega \cdot cm$) |
|------|-----------|------------|-----------|----------------------------------|
| NBR | 未改性 | 12.8 | 320 | 2.3 |
| NBR | KH-550 改性 | 13.5 | 340 | 3.1 |
| PP | 未改性 | 14.5 | 150 | 2.8 |
| PP | KH-550 改性 | 15.2 | 165 | 3.5 |

3.4 填充量对复合材料性能的影响

随着填充量增加,复合材料热导率持续提升,当填充量从30wt%增加至45wt%时,NBR基复合材料热导率从 $1.35 W/m \cdot K$ 提升至 $1.86 W/m \cdot K$,PP基从 $1.28 W/m \cdot K$ 提升至 $1.72 W/m \cdot K$ 。当填充量超过45wt%后,热导率提升3%,但力学性能下降。填充量达到45wt%时,填料已形成连续完整的导热网络,继续增加填充量会导致填料团聚加剧,界面缺陷增多,同时破坏基体的连续性。因此,最优填料总填充量为45wt%。

4 结束语

综上,研究通过填料复配、粒径优化及表面改性,制备的三维网络结构的NBR基与PP基导热复合材料,在热导率、力学性能及电绝缘性方面表现优异,热稳定性良好,能够解决传统复合材料导热通路不连续、填料易团聚等问题,可为电子封装、新能源器件等领域应用提供参考。

[参考文献]

- [1]柯雪,董姍,刘婵玉,等.氮化硼功能化改性高分子导热复合材料的制备及性能研究进展[J].高分子材料科学与工程,2024,40(3):180-190.
- [2]杜元开,董姍,柯雪,等.高分子导热复合材料结构设计及性能研究进展[J].化学通报(印刷版),2023,86(9):1026-1034.
- [3]王筹莹,杨航,赵中国,等.具有取向导热结构柔性相变复合材料的制备及导热性能[J].复合材料学报,2025,42(2):812-824.

[4]陈晓杰,马舸,孟慧迪,等.混合溶剂分散法制备耐高温、高导热六方氮化硼/半芳香聚酰胺12T复合材料及其性能[J].复合材料学报,2023,40(2):825-835.

[5]富慧,种宁,邱继善.形状记忆聚偏氟乙烯/丙烯酸酯/碳纳米管纳米复合材料的导电及导热性能[J].应用化学,2014,31(1):25-28.

[6]姚正高,曹政,张磊,等.三维导热高分子复合材料制备方

法研究进展[J].工程塑料应用,2022,50(5):159-164.

作者简介:

刘正龙(1989--),男,汉族,上海市奉贤区人,单位(学校具体到二级学院):江苏中迪新材料技术有限公司,地址:江苏省常州市金坛区华业路139号,本科,工程师,研究方向:橡胶、塑料等导热高分子材料。