

双逾渗结构 PVDF/(PA6/BN/AlN) 导热复合材料的制备及性能研究

张振¹ 赵俊¹ 曹明^{1,2} 陈鹏^{1,2} 钱家盛^{1,2} 伍斌^{1,2} 夏茹^{1,2*}

(1.安徽大学化学化工学院,合肥 230601;2.绿色高分子材料安徽省重点实验室,合肥 230601)

摘要 以氮化硼(BN)和氮化铝(AlN)为导热填料,采用溶液超声剥离法将BN和AlN分散在聚酰胺6(PA6)中,再与聚偏氟乙烯(PVDF)熔融共混,制备了具有双逾渗结构的PVDF/(PA6/BN/AlN)导热复合材料,研究了导电填料BN/AlN在两相中的选择性分布以及BN/AlN填充量对复合材料导热性能和介电性能的影响。结果表明,BN/AlN选择性地分布在PA6中,随着BN/AlN填充量的增加,复合材料热导率升高,有利于提高复合材料的吸热和散热能力。BN/AlN填充量为5%(wt,质量分数,下同)时,复合材料的热导率为0.564W/(m·K),与纯PVDF/PA6复合材料相比,热导率提高了164.8%。BN/AlN的加入有利于提高PVDF/PA6复合材料的介电性能,在BN/AlN填充量为5%、频率为100Hz条件下,PVDF/(PA6/BN/AlN)复合材料介电常数达到11923,是纯PVDF/PA6介电常数的917倍。

关键词 聚偏氟乙烯/聚酰胺6,氮化硼/氮化铝,选择性分布,热导率,介电性能

中图分类号 TB332

文献标识码 A

文章编号 1006-3536(2020)07-0060-04

DOI 10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.014

Preparation and property of PVDF/(PA6/BN/AlN) thermal conductive composite with double percolation structure

Zhang Zhen¹ Zhao Jun¹ Cao Ming^{1,2} Chen Peng^{1,2} Qian Jiasheng^{1,2} Wu Bin^{1,2} Xia Ru^{1,2}

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601;

2.Key Laboratory of Environment-Friendly Polymeric Materials of Anhui Province, Hefei 230601)

Abstract Using boron nitride (BN) and aluminum nitride (AlN) as thermally conductive fillers, BN and AlN are dispersed in polyamide 6 (PA6) by solution ultrasonic stripping, and then melt blended with polyvinylidene fluoride (PVDF), PVDF/(PA6/BN/AlN) thermal conductive composites with double percolation structure was prepared. The effect of BN/AlN loading on the thermal conductivity and dielectric properties of PVDF/PA6 composite were investigated. The results showed that BN/AlN selectively distributed in the PA6 phase. With the increase of BN/AlN loading, the thermal conductivity of the composite increases, which are beneficial to improve the heat absorption and heat dissipation ability of the composite. When the BN/AlN loading is 5wt%, the thermal conductivity of the composite is 0.564W/(m·K), and the thermal conductivity is increased by 164.8% compared with the pure PVDF/PA6 composite. The addition of BN/AlN is also beneficial to improve the dielectric properties of PVDF/PA6 composite. When BN/AlN is 5wt% and the frequency is 100Hz, the dielectric constant value is 11923, which was 917 times that of pure PA6/PVDF composite.

Key words PVDF/PA6, BN/AlN, selective distribution, thermal conductivity, dielectric property

随着能源和电子等行业的快速发展,小型化和高度密集化的电子设备在正常工作情况下会聚集大量热量并积累在电子设备中,严重影响了电子设备的工作效率和使用寿命。为保证电子设备的正常运行,需要导热性能高的聚合物材料^[1-3]将热量快速散出。氮化硼(BN)^[4-6]和氮化铝(AlN)^[7]因具有良好的导热性能和电绝缘性能,常被用作导热填料,填充

到高分子基体中制备导热绝缘复合材料。然而,传统导热聚合物复合材料需要高填充量来形成导热网络,这不仅会降低复合材料的机械性能和加工性能,而且还增加了生产成本和复合材料的密度^[8-9]。因此,开发具有高导热率和电绝缘性能,同时填料负载量低的聚合物复合材料显得尤为重要。

近年来,采用双连续相结构制备导热聚合物复

基金项目 国家自然科学基金(51403001)

作者简介 张振(1992-),男,硕士研究生,主要从事聚合物基导热复合材料研究工作。

联系人 夏茹(1974-),女,教授,从事聚合物纳米复合材料的结构与性能、高分子合成及自组装、高性能橡胶材料研究工作。

合材料成为热点^[10]。利用2种聚合物形成共连续结构,如果导热填料选择性地定位并通过一个连续的聚合物相渗透,则被认为是双渗透。双渗透结构复合材料解决了传统填充型导热聚合物复合材料因填充量过大所带来的力学性能下降、加工困难等问题,表现出优于单相聚合物复合材料的优势^[11-12],因为导热填料通过选择性分布在其中一相或者分布在两相界面处,可以在填料含量非常低的条件下显著改善复合材料的导热性和导电性。本研究以 BN/AlN 为导热填料,选用聚偏氟乙烯/聚酰胺 6 (PVDF/PA6) 共混物为基体制备了具有双逾渗结构的复合材料,通过调控填料在两相中的选择性分布构建导热通路,研究了 BN/AlN 填充量对 PVDF/(PA6/BN/AlN) 复合材料导热性能和介电性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

PA6(牌号 1013NW8),日本宇部株式会社;BN(粒径 500nm),丹东日进科技有限公司;AlN(粒径 40nm),合肥开尔纳米能源科技股份有限公司。

平板硫化机(QLB-350 型),上海双翼橡塑机械有限公司;哈克转矩流变仪(Polylab OS 型),美国赛默飞世尔公司;红外热成像仪(T1050SC 型),美国 FLIR 公司;热重分析仪(TG,TCi-3-A 型),法国塞塔拉姆公司;介电测试仪(Concept40 NOVO-CONTROL 型),德国耐驰公司;冷场发射扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型),日本 Hitachi 公司。

1.2 PVDF/(PA6/BN/AlN)复合材料的制备

称取一定量 PA6,在室温下溶于甲酸中,溶解时间 30min。将一定量 BN 和 AlN 按照质量比 4:1 加入甲酸溶液中,超声 6h,在磁子搅拌条件下将混合液倒入 PA6 溶液中,搅拌 1h,超声 2h,取出平铺在白色瓷盘中。在通风橱中自然挥发 12h,然后在鼓风干燥箱中放置 12h,除去残留的溶剂,得到 PA6/BN/AlN 复合材料。将 PA6/BN/AlN 复合材料剪碎(大小与 PVDF 颗粒相似),然后与一定质量 PVDF 在哈克转矩流变仪中熔融混合,共混温度为 250℃,共混时间 10min,得到 BN/AlN 填充量分别为 5%、10%、15%、20%、30%(wt,质量分数,下同)的 PVDF/(PA6/BN/AlN) 复合材料。

在平板硫化机上进行模压,得到厚度为 2mm、直径为 30mm 的圆片,模压条件:温度 250℃、压力 10MPa,保温 5min。

1.3 分析与测试

采用热重分析仪测量复合材料的导热系数,每个样品测 3 次取平均值;采用红外热成像仪对复合材料的表面温度进行记录成像,加热板温度 70℃,每隔 15s 记录一次升温 and 降温图像;采用冷场发射扫描电子显微镜观察复合材料的微观形貌;采用介电测试仪测试复合材料的介电性能,频率范围 $10^0 \sim 10^7$ Hz,温度 25℃。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

图 1 为 BN/AlN 填充量不同的 PVDF/(PA6/BN/AlN) 复合材料的脆断面 SEM 图。从图 1(a) 可以清楚地看出 PVDF/PA6 没有明显的相界面,这可能归因于 PA6 和 PVDF 之间的界面氢键和偶极分子间相互作用,与其他不混溶的聚合物共混物相比,PA6 中的极性酰胺基团与 PVDF 分子链中的 C—F 键具有有利的分子相互作用^[13]。从图 1(b) 和图 1(c) 可以看出,BN/AlN 填充量为 5% 和 10% 时,PVDF/(PA6/BN/AlN) 复合材料脆断面较为平整,填料 BN/AlN 被基体包裹在里面,分散较为均匀。从图 1(d)、1(e) 和 1(f) 可以看出,随着 BN/

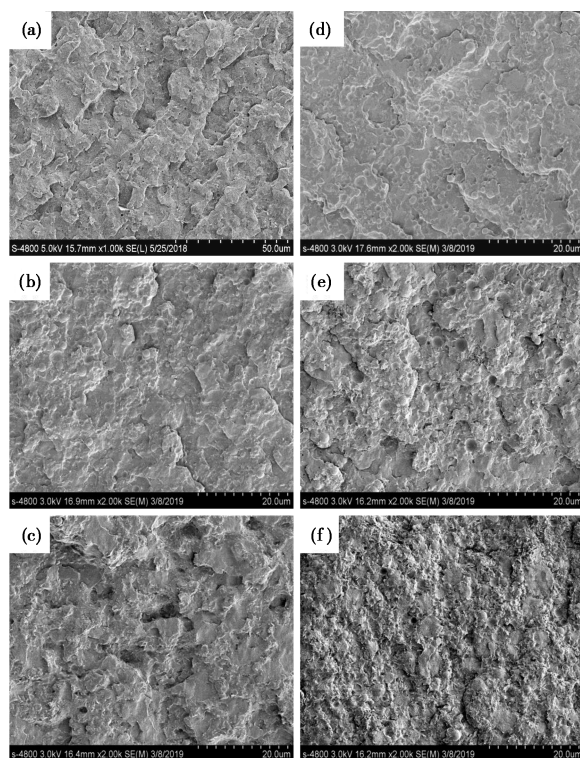


图1 BN/AlN 填充量不同的 PVDF/(PA6/BN/AlN) 复合材料的脆断面 SEM 图

[(a)0%;(b)5%;(c)10%;(d)15%;(e)20%;(f)30%]

AlN 填充量的增加, PVDF/(PA6/BN/AlN) 复合材料脆断面的粗糙度增加, 且填料暴露在断面表面, 2 种填料相互接触, 形成了连续的通路。

填料 BN 和 AlN 含有特殊元素 B 和 Al, 聚合物基体 PVDF 和 PA6 含有特殊元素 F 和 N, 为了研究填料 BN/AlN 在 PVDF/(PA6/BN/AlN) 复合材料中的分布, 采用能谱分析仪测试了复合材料中的元素分布。图 2 为 BN/AlN 填充量为 10% 的 PVDF/(PA6/BN/AlN) 复合材料的 SEM 图及元素分布映射图。从图 2(b) 可以清楚地观察到 C、B、F、N、Al 五种元素分布在 PVDF/(PA6/BN/AlN) 复合材料的脆断面。图 2(d) 中的 B 元素以及图 2(g) 中的 Al 元素能与图 2(f) 中的 N 元素很好地重合在一起, 说明 BN/AlN 选择性地分布在 PA6 基体中, 2 种填料相互协同接触, 能够形成畅通的导热通路。

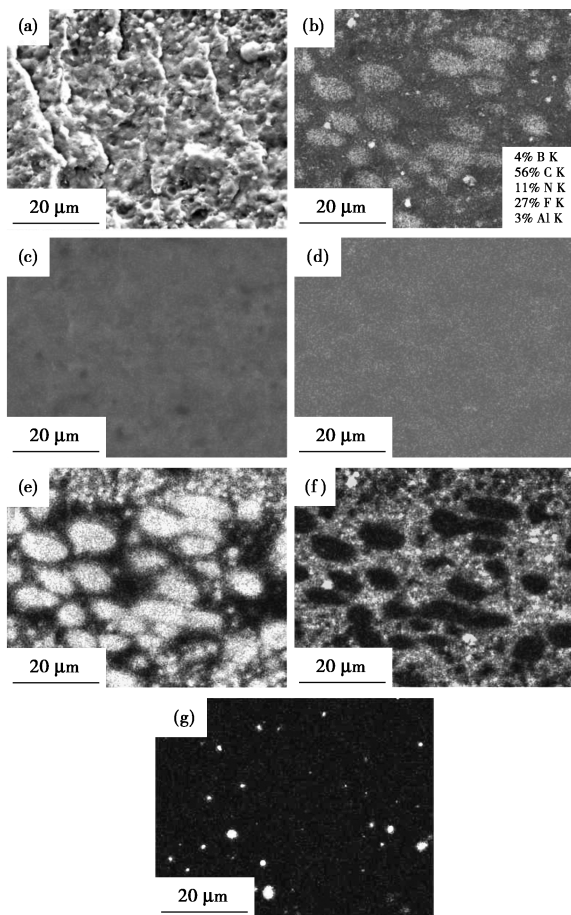


图 2 BN/AlN 填充量为 10% 的 PVDF/(PA6/BN/AlN)

复合材料的 SEM 图及元素分布映射图

[(a) 复合材料 SEM 图; (b) C、B、F、N、Al 五种元素;

(c) C 元素; (d) B 元素; (e) F 元素; (f) N 元素; (g) Al 元素]

2.2 导热性能分析

图 3 为 BN/AlN 填充量对 PVDF/(PA6/BN/AlN) 复合材料热导率的影响。由图可以看出: 随着

BN/AlN 填充量的增加, 复合材料的热导率提高; BN/AlN 填充量为 5% 时, 复合材料的热导率为 $0.564 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 与纯 PVDF/PA6 复合材料相比, 热导率提高了 164.8%。该结果表明 BN/AlN 的加入有效改善了 PVDF/PA6 复合材料的导热性能。原因: 一方面填料 BN/AlN 选择性地分布在 PA6 基体中, 在 PA6 中的局部填充量达到 10%, 有效地构建了局域化的导热网络; 另一方面, 零维的球形 AlN 和二维片状 BN 双填料体系的协同作用有效改善了复合材料的导热性能。BN/AlN 填充量增加到 30% 时, PVDF/(PA6/BN/AlN) 复合材料的热导率为 $1.15 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 是纯 PVDF/PA6 的 5.4 倍。

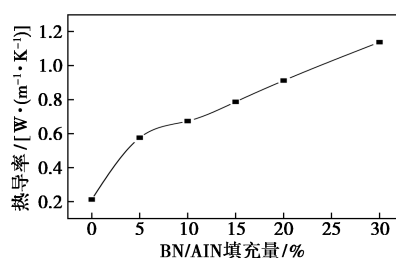


图 3 BN/AlN 填充量对 PVDF/(PA6/BN/AlN) 复合材料热导率的影响

2.3 红外热成像分析

为了研究 BN/AlN 填充量不同的 PVDF/(PA6/BN/AlN) 复合材料的热导率, 使用红外热成像仪测量 PVDF/(PA6/BN/AlN) 复合材料在吸热和放热过程中随时间变化的表面温度。

图 4 为吸热过程中 BN/AlN 填充量不同的 PVDF/(PA6/BN/AlN) 复合材料表面温度随时间变化的曲线图。由图可以看出: BN/AlN 填充量不同的复合材料, 其表面温度均随吸热时间的延长不断提高, 其中 BN/AlN 填充量为 30% 的复合材料温度增长速度更快; 吸热 90s 后, 该复合材料的表面平均温度由于其高导热性而非常接近金属加热板的表面温度, 达到 70°C 左右, 此时 BN/AlN 填充量为 0%、5%、10%、15% 和 20% 的复合材料表面温度分

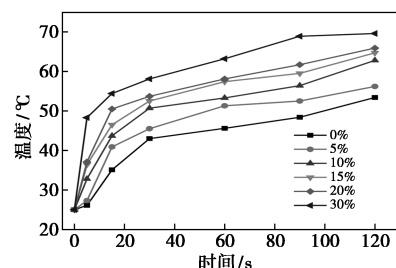


图 4 吸热过程中 BN/AlN 填充量不同的 PVDF/(PA6/BN/AlN) 复合材料表面温度随时间变化的曲线图

别达到 47.3℃、51.2℃、54.6℃、58.2℃和 61.5℃。

图 5 为散热过程中 BN/AlN 填充量不同的 PVDF/(PA6/BN/AlN)复合材料表面温度随时间变化的曲线图。由图可以看出:散热过程中, BN/AlN 填充量为 30% 的复合材料其表面温度随着散热时间的延长大幅度下降,原因是该复合材料的导热系数高于其他填充量的复合材料。散热 120s 后, BN/AlN 填充量为 30% 的复合材料表面温度接近 25℃,而其他填充量的复合材料表面温度始终高于 25℃。复合材料表面温度存在的这种差异可归因于复合材料的散热效率存在差异,该结论为测试 PVDF/(PA6/BN/AlN)复合材料热导率提供了有力证据。

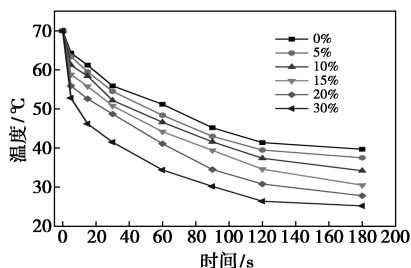


图 5 散热过程中 BN/AlN 填充量不同的 PVDF/(PA6/BN/AlN)复合材料表面温度随时间变化的曲线图

2.4 介电性能分析

BN/AlN 填充量不同的 PVDF/(PA6/BN/AlN)复合材料介电性能见图 6。由图 6(a)可知, BN/AlN 填充量不同的复合材料的介电常数均随着频率降低而增加,这主要是外电场作用下,复合材料的偶极极化和界面极化的滞后效应引起的^[14]。

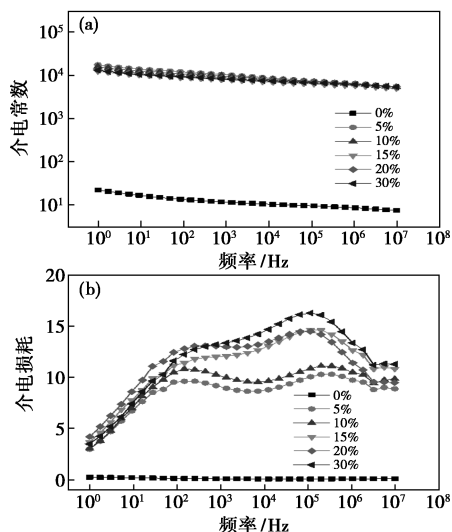


图 6 BN/AlN 填充量不同的 PVDF/(PA6/BN/AlN) 复合材料介电性能
[(a)介电常数;(b)介电损耗]

BN/AlN 填充量为 5% 时,复合材料的介电常数高于其他填充量的复合材料,频率为 100Hz 时,该复合材料的介电常数达到 11923,是纯 PVDF/PA6 复合材料介电常数的 917 倍。从图 6(b)可以看出,随着 BN/AlN 填充量的增加,复合材料的介电损耗在低频范围内显著增加;频率超过 100Hz 后,复合材料介电损耗总体变化幅度不大。上述分析表明 BN/AlN 的添加对复合材料介电常数和介电损耗影响较大,但提高填料含量对复合材料介电性能影响较小。

3 结论

(1)采用溶液超声剥离法将导热填料 BN 和 AlN 分散在 PA6 基体中,再与 PVDF 熔融共混,制备了双逾渗结构 PVDF/(PA6/BN/AlN)导热复合材料。SEM 分析表明,随着 BN/AlN 填充量的增加,复合材料脆断面的粗糙度增加,且填料暴露在断面表面,填料之间相互接触,形成了连续的通路。复合材料元素分布映射图表明 BN/AlN 能够选择性地分布在 PA6 中。

(2)随着 BN/AlN 填充量的增加,复合材料热导率上升,当 BN/AlN 填充量为 5% 时,复合材料的热导率为 0.564W/(m·K),与纯 PVDF/PA6 复合材料相比,热导率提高了 164.8%;BN/AlN 填充量增加到 30% 时,复合材料热导率达到 1.15W/(m·K),是纯 PVDF/PA6 的 5.4 倍。

(3)红外热成像表征结果显示,BN/AlN 填充量的增加有利于提高复合材料的吸热和散热能力。复合材料表面温度的差异归因于复合材料散热效率存在差异。

(4)BN/AlN 的添加对复合材料介电常数和介电损耗影响较大,进一步增加填料含量对复合材料的介电性能影响较小。

参考文献

- [1] Song S H, Park K H, Kim B H, et al. Enhanced thermal conductivity of epoxy-graphene composites by using non-oxidized graphene flakes with non-covalent functionalization[J]. Advanced Materials, 2013, 25(5): 732-737.
- [2] I-Hsiang Tseng, Chang Jen-Chi, Huang Shih-Liang, et al. Enhanced thermal conductivity and dimensional stability of flexible polyimide nanocomposite film by addition of functionalized graphene oxide[J]. Polymer International, 2013, 62(5): 827-835.

(下转第 68 页)