

科研与开发

碳化硅-线性低密度聚乙烯导热复合材料的制备与性能

顾军渭, 张秋禹, 党婧, 王小强, 张军平, 郭飞鸽

(西北工业大学理学院应用化学系, 陕西 西安 710072)

摘要:用粉末共混-模压成型法制备碳化硅/线性低密度聚乙烯(SiC/LLDPE)导热复合材料,探讨了SiC和偶联剂处理对复合材料导热性能和力学性能的影响。结果表明复合材料的导热系数随SiC用量的增加而增加,当SiC的体积分数为30.4%时,复合材料的导热系数为0.8233 W/(m·K),为纯LLDPE的2倍多;拉伸强度则随SiC填充量的增加而显著下降。当SiC填充量为一定值时,表面改性使SiC在LLDPE基体中的分散状态得到改善,拉伸强度和导热性能得到进一步提高,当NDZ-105用量为3%质量分数时,复合材料性能最佳。SiC的加入使LLDPE材料由韧性断裂转变为脆性断裂,SiC的加入影响了LLDPE的熔融温度和结晶度。

关键词:线性低密度聚乙烯;碳化硅;导热;表面改性

中图分类号:TQ325.12

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)09-0042-04

Preparation and properties of SiC/LLDPE thermal conductivity composites

GU Jun-wei, ZHANG Qiu-yu, DANG Jing, WANG Xiao-qiang, ZHANG Jun-ping, GUO Fei-ge

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The β -silicon carbide/linear low density polyethylene (SiC/LLDPE) thermal conductivity composites are prepared via the powder mixing-compression moulded method. The effects of content of SiC and NDZ-105 on the mechanical and thermal conductivity properties of composites are investigated. Results reveals that the thermal conductivity property of the composites are improved with the increasing volume fraction of SiC, and the thermal conductivity coefficient λ comes up to 0.8233 W/(m·K) with 30.4% volume fraction of SiC, being over 2 times of that of native LLDPE. However, the tensile strength of composites decreases sharply with the increasing of SiC. For given SiC loading, the surface modification of SiC results in SiC/LLDPE composites' significantly enhanced thermal conductivity and mechanical properties, and the properties of composites are optimal with 3% (wt) of NDZ-105. The fracture of LLDPE changes from ductile fracture to brittle fracture, and SiC has a certain influence on the melting temperature and crystallinity of LLDPE matrix.

Key words: linear low density polyethylene; β -silicon carbide; thermal conductive property; surface modification

导热高分子复合材料的研究与开发已经成为功能性复合材料的研究热点之一。聚乙烯(PE)综合性能好、价格低廉,是我国合成树脂中产能最大、进口量最多和应用最广的塑料品种。近年来,一些对材料导热性有较高要求的领域也提出了用PE作导热基材^[1-2]。线性低密度聚乙烯(LLDPE)具有较好的导热性能,导热系数 λ 为0.4033 W/(m·K),具有优良的韧性、抗环境应力开裂能力、较高的抗冲强度、撕裂强度、拉伸强度,很好的刚性、抗蠕变能力和脱模容易、优良的成膜性与较好的热封性能,正在逐渐取代传统的聚乙烯品种^[3-5]。碳化硅(SiC)则是

一种共价键很强的化合物,常见的晶型有六方晶系的 α -SiC和立方晶系的 β -SiC^[6],二者中 β -SiC具有更好的导电和导热性能,导热系数 λ 为100~125 W/(m·K),以及更高的硬度、更好的韧性,且抗磨、耐高温、耐热震、耐腐蚀、耐辐射等。笔者采用钛酸酯偶联剂NDZ-105对SiC进行表面改性处理,用粉末共混-模压成型法制备SiC/LLDPE导热复合材料,探讨了SiC和NDZ-105用量对复合材料力学性能和导热性能的影响。采用扫描电镜(SEM)和差示量热扫描(DSC)的分析手段对其复合材料进行断面微观形貌和结晶行为进行了研究。

收稿日期:2008-06-16

基金项目:军品协作配套项目;西北工业大学基础研究项目(W018102)

作者简介:顾军渭(1979-),男,博士生;张秋禹(1965-),女,博士,教授,博士生导师,主要从事功能有机材料微结构设计及合成、高分子胶体及界面研究、精细化学品的设计、合成和制备研究,通讯联系人,029-88495304, qy Zhang@nwpu.edu.cn。

1 实验部分

1.1 主要原料

线性低密度聚乙烯(LLDPE)粉料,SR646 滚塑级,韩国现代公司,熔融指数为 4.50 g/(10 min),密度 0.932 g/cm³,天津悦海化工有限公司; β -碳化硅(β -SiC),平均粒径 1~2 μ m,纯度 > 95%,密度 3.1~3.2 g/cm³,比表面积 2.5 m²/g,徐州宏武纳米材料有限公司;钛酸酯偶联剂(NDZ-105),南京曙光化工集团有限公司;二甲苯,天津博迪化工有限公司;无水乙醇。

1.2 β -SiC 表面改性处理

将 SiC 粉末放置真空干燥箱内干燥 4 h,称取一定量的 SiC 粉末分散于无水乙醇中,浸泡 0.5 h。机械搅拌下用超声波处理 30 min;称取一定质量的酞酸酯偶联剂 NDZ-105 以 1:3 的质量比溶于异丙醇,并用超声分散 20 min,然后加入 SiC,磁力搅拌 30 min,再用超声分散 40 min,室温下静置 24 h,使得 NDZ-105 充分吸附到 SiC 表面,抽滤分离 4~5 次,再于 80℃真空干燥 24 h,再在 100℃干燥箱内 3 h,即得 NDZ-105 改性处理后的 SiC 样品。

1.3 SiC/LLDPE 导热复合材料的制备

将 LLDPE 粉体和经表面处理过的 SiC 按配方称

量,一起放入高速搅拌机中高速搅拌(采用多次短时搅拌防止局部温度过高,至充分混合均匀),进行粉末共混复合,采用模压成型法制备 SiC/LLDPE 复合材料(170℃、20 MPa),按标准哑铃型裁刀裁成标准力学试样。

1.4 性能表征与结构分析

采用日本电子公司生产的 JEM-6700F 型扫描电子显微镜对试样断口形貌进行分析;采用美国 Waters-TA 公司的 Q100 型 DSC 仪进行差示量热扫描;使用德国 Netzsch 公司生产的 TGA-Q50 型热失重仪对复合材料进行热分析;采用瑞士 AB 公司生产的 Hot-Disk 型热常数分析仪对材料的导热系数进行测试;拉伸强度测试按 GB/T 1040-1992 标准执行。

2 结果与讨论

2.1 SiC 用量对 SiC/LLDPE 复合材料力学性能的影响

图 1 为 SiC 用量对复合材料相对拉伸强度的影响,并用 Nielsen 方程^[7]进行理论值计算。随着 SiC 用量的增加,SiC/LLDPE 材料的拉伸强度迅速下降,实验值和理论值呈现的下降趋势是吻合的,相对而言,实验值对应的下降趋势相对平缓。理论值和

(上接第 41 页)

- [12] Bernie S, Berne S, Dave S. Dividing wall column revamp optimises mixed xylenes production. [EB/OL]. <http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/prost/proceedings/distillation06/CD-proceedings/paper%20updates/Slade.pdf>. 2006/2008.
- [13] Schultz M A, O'Brien D E, Hoehn R K, et al. Innovative flow schemes using dividing wall columns [C]//Marquardt W, Pantelides C. 16th proceedings of european symposium on computer aided process engineering and 9th international symposium on process systems engineering, Germany: Elsevier B V, 2006: 695-700.
- [14] Mueller I, Kloeker M, Kenig E Y. Modeling and optimization for energy saving and pollution reduction [C]//International 7th conference on process integration, Prague: Process Engineering Publisher, 2004: 1325-1326.
- [15] Daniel G, Patil P, Dragomir R, et al. Conceptual design of reactive dividing wall column [C]//Distillation & Absorption 2006, London: IChemE, 2006: 364-372.
- [16] Sander S, Flisch C, Geissler E, et al. Methyl acetate hydrolysis in a reactive divided wall column [C]//Distillation & Absorption 2006, London: IChemE, 2006: 353-363.
- [17] Mueller I, Pech C, Bhatia D, et al. Rate-based analysis of reactive distillation sequences with different degrees of integration [J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(8): 7327-7335.
- [18] Fabricio O B, Salvador H, Babatunde O. Analysis of design and control of reactive thermally coupled distillation sequences [J]. Computer Aided Chemical Engineering, 2007, 24: 877-882.
- [19] Mueller I, Kenig E Y. Reactive distillation in a dividing wall column: Rate-based modeling and simulation [J]. Ind Eng Chem Res, 2007, 46(11): 3709-3719.
- [20] Gheorghie B, Alexandra E P, Valentin P. Reactive distillation process analysis in a divided wall column [J]. Computer Aided Chemical Engineering, 2007, 24: 443-448.
- [21] 孙兰义, 杨德连, 李军, 等. 用隔壁式反应精馏塔技术水解乙酸甲酯的模拟研究 [J]. 现代化工, 2008, 28(z1): 78-81.
- [22] Anton A K, Pragt H, van Strien C. Overcoming equilibrium limitations in reactive dividing-wall columns [J]. Computer Aided Chemical Engineering, 2007, 24: 467-472.
- [23] 叶青, 裘兆蓉. 具有能量集成的萃取精馏新工艺及模拟 [J]. 天然气化工, 2007, 32(3): 34-37.
- [24] 夏珊珊, 裘兆蓉, 叶青, 等. 隔壁精馏塔萃取精馏制无水叔丁醇研究 [J]. 化学工程, 2007, 35(11): 70-73.
- [25] 陈红梅, 叶青, 裘兆蓉. 隔壁萃取精馏塔分离丙烯-丙烷的模拟 [J]. 天然气化工, 2007, 32(5): 15-18.
- [26] 叶青, 裘兆蓉, 钟秦. 隔壁萃取精馏塔分离醋酸水溶液的模拟 [J]. 化学工程, 2007, 35(6): 4-7.
- [27] 李军, 孙兰义, 胡有元, 等. 用共沸精馏隔壁塔生产无水乙醇的研究 [J]. 现代化工, 2008, 28(z1): 93-95. ■

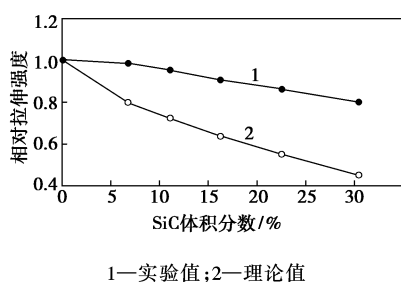


图 1 SiC 用量对 SiC/LLDPE 复合材料
相对拉伸强度的影响

实验值之间的偏差表明上述数学模型所做出的假设有待进一步的完善^[8]。

拉伸强度所表现出来的下降趋势是因为当拉力作用于 SiC/LLDPE 时, LLDPE 对拉力的抵抗起主要作用, SiC 抵抗拉力的作用小, 随 SiC 含量的增加抵抗拉力作用的 LLDPE 减少, 材料的拉伸强度下降。当粒径较小的 SiC 含量过高时, 由于高的表面能, 难以在 LLDPE 中均匀分散, 粒子间易发生团聚, 从而造成 SiC/LLDPE 的拉伸强度下降。

2.2 偶联剂用量对 SiC/LLDPE 复合材料力学性能的影响

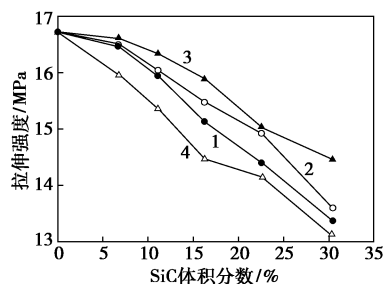


图 2 偶联剂用量对 SiC/LLDPE 复合材料
拉伸强度的影响

图 2 为 SiC/LLDPE 复合材料的拉伸强度与钛酸酯偶联剂 NDZ-105 用量的关系曲线。在同等 SiC 填充量的情况下, 随着 NDZ-105 用量的增加, 复合材料的拉伸强度先增大后减小。这是因为随着 NDZ-105 用量增加, NDZ-105 对 SiC 颗粒的包覆程度逐渐增加, NDZ-105 用量增加到 3% (相对于 SiC 的质量分数, 下同) 时其在 SiC 表面能形成完整的单分子包覆层, 和基体实现有效的键合。用量进一步增大后 (5%), 过多的 NDZ-105 束缚了 SiC 的滑动, 应力分布不均匀, 使拉伸强度下降。也可能是因为 NDZ-105 在 SiC 和 LLDPE 之间形成一个柔性界面层, 柔性界面层的存在一定程度上影响了 SiC/LLDPE 的拉伸性能。在相同条件下, 当 NDZ-105 用

量为 SiC 质量的 3% 时, 复合材料的拉伸强度最佳。

2.3 SiC 用量及偶联剂处理对 LLDPE 导热性能的影响

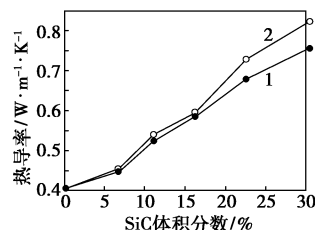


图 3 SiC 用量和偶联剂处理对 LLDPE
导热性能的影响

由图 3 中可知, SiC 的加入提高了 LLDPE 材料的导热系数, 材料的热导率随 AIN 填料的增加而线性增加, 这是因为当 SiC 分散于 LLDPE 基体中, 填充量较小时, 彼此间未能形成相互接触和相互作用, 导热性提高不大; 随着 SiC 用量的进一步增加, SiC 在复合材料形成导热链和导热网络几率增加, 促使 SiC/LLDPE 材料的导热性能增加。当 SiC 的体积分数为 30.4% 时, 复合材料的热导率为 $0.8233 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 为纯 LLDPE 的 2 倍多。相对于未处理的 SiC 而言, 经 3% NDZ-105 处理后的 SiC/LLDPE 复合材料导热性能有了一定程度的改善。主要是因为 SiC 经过 NDZ-105 处理后, SiC 的浸润吸附性能提高, 在基体中的分散性也得到进一步得改善, SiC 与 LLDPE 之间的界面亲和性和界面粘接强度得到提高, 从而使复合材料的导热性能提高。

2.4 SiC/LLDPE 复合材料的 SEM 分析

图 4 为纯 LLDPE 和 30.4% (体积分数) 的 SiC 填充 LLDPE 的试样拉伸断面的 SEM 照片。纯 LLDPE 的拉伸断口表现为典型的韧性断裂, 随着 SiC 的加入, 复合材料断口微观上表现出明显的脆性断裂形貌, 断面处明显存在无序的 SiC 颗粒, 还存在少量的脆窝, 主要是因为过多的 SiC 刚性粒子的加入, 增加了 LLDPE 树脂的刚性, 造成应力集中, 受力时导致裂纹迅速扩展, 表现为脆性断裂。同时, 未经表面处理的 SiC 在基体中分散性不佳, 经过 NDZ-105 处理后, 虽然 LLDPE 中填充了 30.4% (体积分数) 的 SiC, SiC 颗粒在 LLDPE 基体中没有发生明显的团聚现象, 分散性较好。同时, SiC 颗粒呈现出良好的外观, 表面光滑, 和 LLDPE 之间界面润湿性良好, 界面结合良好。这种断口形貌的变化规律与上述讨论的拉伸强度的变化趋势相辅相成。

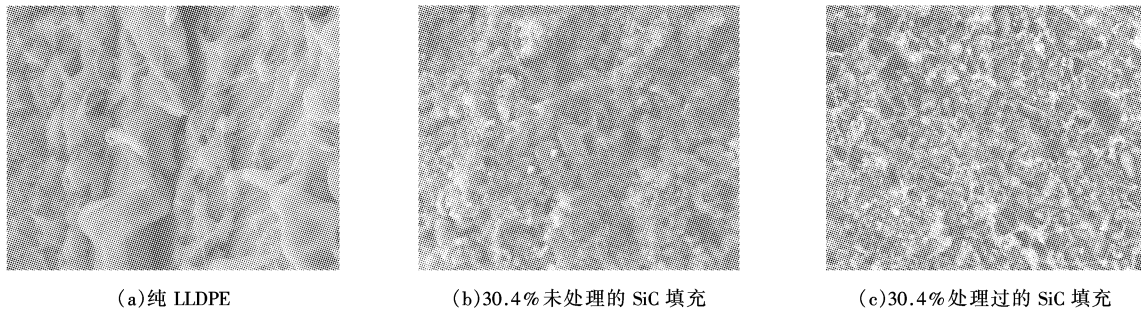


图4 纯LLDPE和复合材料拉伸断面的SEM照片(放大1000倍)

2.5 SiC/LLDPE复合材料的DSC分析

由纯LLDPE和其复合材料的DSC曲线,采用TA软件计算出相应的熔融起始温度,熔融峰值和熔融焓值见表1,参考文献[9-11]对LLDPE的结晶度进行测定。SiC的加入使LLDPE的熔融温度有了一定程度的提高,且随SiC用量的增加而增加,但提高幅度不大($\Delta T_{\max} = 3.8^{\circ}\text{C}$)。同时,随着SiC用量的增加LLDPE结晶度呈轻微的先降低后升高的趋势,这是因为在低填充时($< 30\%$),由于SiC占据了层间距,没有足够的空间发生附生结晶,抑制了LLDPE的结晶;另一方面,由于SiC的加入降低了LLDPE结晶的序列长度,从而减小了结晶度;随着SiC用量的进一步增加,过多的SiC有可能改变了LLDPE的结晶机理,SiC表面的附生结晶对LLDPE的结晶度贡献很大,使结晶度有一定程度的提高^[12]。

表1 LLDPE和SiC/LLDPE复合材料相应的
熔融起始温度、熔融峰值和熔融焓值

样品	熔融起始 温度/ $^{\circ}\text{C}$	熔融峰值/ $^{\circ}\text{C}$	熔融焓/ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
LLDPE	117.4	125.7	138.40
20% SiC + LLDPE	117.8	126.3	136.70
30% SiC + LLDPE	118.4	126.5	137.08
40% SiC + LLDPE	118.9	127.2	141.25
50% SiC + LLDPE	118.9	127.8	144.34
60% SiC + LLDPE	119.1	129.2	143.85

3 结语

SiC/LLDPE复合材料的导热性能随SiC填充量的增加而提高,当SiC的体积分数为30.4%时,所制备复合材料的导热系数 λ 为 $0.8233\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,约为纯LLDPE的2倍多;复合材料的拉伸强度随SiC填充量的增加而显著下降。当SiC填充量为一定值

时,表面改性使SiC在基体中的分散状态得到改善,拉伸强度和导热性能得到进一步提高,当NDZ-105用量为3%(质量分数)时,复合材料性能最佳。拉伸断口的SEM分析表明,SiC的加入使LLDPE材料由韧性断裂转变为脆性断裂;DSC分析表明,SiC的加入影响了LLDPE的熔融温度和结晶度。

参考文献

- [1] 储九荣,张晓辉,徐传骧,等.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):17-20.
- [2] 马传国,容敏智,章明秋.导热高分子复合材料的研究与应用[J].材料工程,2002(7):40-45.
- [3] Kong Jie, Fan Xiaodong, Xie Yunchuan, *et al.* Study on molecular chain heterogeneity of linear low-density polyethylene by cross-fractionation of TREF and SSA thermal fractionation[J]. J Appl Polym Sci, 2004, 94: 1710-1718.
- [4] 滕洪祥,金熹高,Cheng S Z D.线性低密度聚乙烯的结构、形态与热行为研究进展[J].功能高分子学报,2000,13(4):447-454.
- [5] Kong J, Fan X D, Qiao W Q, *et al.* Study of a skin-core type of crystallinity distribution within polyethylene specimen crystallized under high pressure[J]. Polymer, 2005, 46: 7644-7651.
- [6] 顾军涓,张秋禹,李洪春,等.钛酸酯偶联剂改性纳米级 β -SiCw赛璐珞的结构与性能研究[J].现代化工,2007,27(7):38-41.
- [7] Nielsen L E. Simple theory of stress-strain properties of filled polymers[J]. J Appl Polymer Sci, 1966, 10: 97-103.
- [8] Nawang R, Danjaji I D, Ishiaku U S, *et al.* Mechanical properties of sago starch-filled linear low density polyethylene (LLDPE) composites[J]. Polymer Testing, 2001, 20: 167-172.
- [9] Blundell D J, Beckett D K, Wilcocks P H. Routine crystallinity measurements of polymers by DSC[J]. Polymer, 1981, 22: 704.
- [10] Kong Jie, Fan XiaoDong, Jia Mei. Study of polyethylene solution fractionation and resulting fractional crystallization behaviors[J]. J Appl Polym Sci, 2004, 93: 2542-2549.
- [11] Wunderlich B, Cormier C M. Heat of fusion of polyethylene[J]. J Polym Sci: Part A2, 1967, 5: 987-992.
- [12] Luyt A S, Molefi J A, Hrump H. Thermal, mechanical and electrical properties of copper powder filled low-density and linear low-density polyethylene composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 1629-1636. ■