

文章编号: 1000-3851(2007)05-0044-06

石墨和碳纤维分别改性热塑性聚酰亚胺复合材料的导热行为

费海燕, 朱 鹏, 宋艳江, 谷和平, 王晓东, 黄 培*

(南京工业大学 化学化工学院, 南京210009)

摘 要: 采用石墨、碳纤维填充改善热塑性聚酰亚胺(TPI)材料的导热性能,研究了填料物性对材料力学性能和导热行为的影响。在此基础上,用Nielsen理论模型和有限元方法模拟了复合材料的导热行为,进一步探讨了填料形状对材料导热系数的影响。研究表明:碳纤维、石墨填充TPI均能提高复合材料的导热性能;用Nielsen理论模型预测石墨、碳纤维填充TPI材料导热系数与实验值存在一定偏差;采用有限元法模拟二维复合材料稳态导热行为,能有效地预测复合材料的导热系数。基于材料内部热流分布模拟分析发现,填料自身导热性能对复合材料导热行为的影响不明显;与圆形填料相比,方形填料改善材料导热性能效果显著。

关键词: 聚酰亚胺;碳纤维;石墨;导热系数;复合材料

中图分类号: TB332;TQ323.7 **文献标识码:** A

Thermal conduction of thermoplastic polyimide composites modified with graphite/carbon fiber

FEI Haiyan, ZHU Peng, SONG Yanjiang, GU Heping, WANG Xiaodong, HUANG Pei*
(Chemistry and Chemical Engineering Institute, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The thermal conductivity of graphite, carbon fiber modified thermoplastic polyimide was measured, and the effects of the filler content on the mechanical properties and thermal conductivity were investigated. The behaviors of the thermal conduction of TPI composites were simulated by the Nielsen model and finite element method (FEM), and the shape of the filler was also considered. The results indicate that thermal conductivity of the material is improved obviously by increasing the filler content. The difference between the calculated data by Nielsen model and experimental data is unacceptable. The behaviors of the thermal conduction of TPI composites at the steady state could be simulated properly by FEM. Based on an analysis of the thermal flux in unit of composites, it is found that the influence of the filler thermal conductivity on the composites thermal behavior is not obvious, and the thermal conductivity of the composite with the rectangle filler is much higher than that with roundity filler.

Keywords: polyimide; carbon fiber; graphite; thermal conductivity; composites

随着聚合物材料性能不断提高,其代替传统材料作为结构部件趋势增强。与金属材料相比,聚合物复合材料具有耐腐蚀、高比强度等特点,但在导热和导电性能等方面仍存在较大差距。选用高导热填料对聚合物进行填充改性是制备高导热聚合物材料的有效途径^[1]。其中,石墨、碳纤维(CF)作为高碳含量材料,具有耐高温、高导热等特点,成为常用改性填料。碳纤维具有高强度、高模量,可有效改善材料的力学性能^[2]、耐磨性能^[3]等。而石墨具

有典型的片层结构,在提高材料导热导电性能的基础上,可以起到减摩润滑作用。Ye等^[4]将石墨填充高密度聚乙烯聚合物,当填充量仅为7%时,HDPE复合材料导热系数可达1.590 W/(m·K)。井新利等^[5]研究了石墨环氧树脂导热性,当石墨含量超过50%后,EP复合材料导热系数明显增加,是纯EP树脂的50倍。

热塑性聚酰亚胺材料因其具有良好的力学性能、耐高温性能被广泛应用于航空航天、医疗器械

等重要领域。石墨、碳纤维同为高碳含量填料，本文中研究了石墨、碳纤维填充热塑性聚酰亚胺复合材料的导热性能，考察了填料含量和物性对复合材料力学性能和导热性能的影响。结合材料导热系数实测结果，用Nelsen理论模型和有限元方法模拟材料热导行为，探讨了填料物性对复合材料导热性能的影响，从而为高导热聚合物材料开发和应用提供帮助。

1 实验部分

1.1 原料

聚酰亚胺模塑粉：黄色粉末，玻璃化温度(T_g)为260℃，密度1350 kg/m³，比热1250 J/(kg·K)，自制；胶体石墨：F-2，片状，粒径900目，密度2200 kg/m³，比热790 J/(kg·K)，上海一帆石墨有限公司提供；碳纤维：直径5 μm，长径比10:1，密度1780 kg/m³，比热965 J/(kg·K)，上海炭素厂提供。

1.2 试样制备

石墨、碳纤维与聚酰亚胺树脂分别按质量比0/100、15/85、30/70、45/65、60/40机械共混，采用热模压方式成型，模压温度340℃，压力20 MPa，保温保压1 h，降温至100℃脱模。

1.3 性能测试

采用深圳市新三思CMT-4204型微机控制电子万能试验机，分别按国标GB/T 1042-92、GB/T 1040-92测定材料拉伸强度和弯曲强度。

材料导热系数采用稳态平板法测定，具体参见文献[6]。

采用FEI-QUANTA200型扫描电子显微镜(SEM)观察试样断面微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 聚酰亚胺复合材料力学性能研究

表1为碳纤维、石墨填充热塑性聚酰亚胺复合材料的力学性能结果。可见，填料填充量为10%左右时，相比于纯TPI材料，TPI复合材料的拉伸强度均有所提高。由于填料含量较少时，其与聚合物基体黏结较好，当施以拉伸应力时，应力可较好地材料内部分散传递。随着填充量进一步增大，填料与基体之间的界面缺陷越来越多，成为主要断裂源，故拉伸性能有所下降。当填料含量高于21%时，由于碳纤维材料自身强度远大于石墨，表现为

碳纤维/TPI复合材料性能优于石墨/TPI复合材料性能。

表1 TPI 复合材料力学性能

Table 1 Mechanical property of TPI composites			
	Volume fraction/ %	Tensile strength/ MPa	Compressive strength/ MPa
TPI	0	93.70	97.75
	10	118.60	67.12
	21	88.43	51.67
	34	75.66	49.35
Graphite / TPI	48	62.53	32.54
	11	106.40	163.5
	25	98.47	188.0
	28	94.47	178.1
Carbon fiber/ TPI	53	88.51	151.8

材料的弯曲强度主要反映材料综合受力情况。由表1可见，随着填充量的增大，两种TPI复合材料的弯曲强度变化截然不同。石墨/TPI复合材料弯曲强度低于纯TPI材料，且随着填充量增大，弯曲强度显著下降。而随着碳纤维含量增加，复合材料的抗弯强度逐渐增大，当碳纤维含量达到25%时，其抗弯强度达到188 MPa，比纯TPI高10%。其主要原因在于一维碳纤维本身强度远大于片层石墨，在受力情况下，可以有效承载，具有增强作用。而石墨层间主要为范德华力，易发生层间滑移，表现为材料力学性能的下降。

2.2 聚酰亚胺复合材料导热性能

高导热填料的加入可以通过在材料内部占据一定体积，以实现复合材料导热系数的提高。但大量研究表明其与填料含量并不呈线性关系。为此，将填料转化为体积含量，结果如图1所示。可见，高导热填料的加入有效提高材料导热性能，且石墨填充效果优于碳纤维。当体积含量均为34%时，碳纤维/TPI的导热系数为0.138 W/(m·K)，而石墨/TPI的导热系数高达0.260 W/(m·K)，从而表明填料的加入并非简单的体积占据作用。

分析认为，石墨属于高导热无机填料，其导热系数可达209 W/(m·K)，而实验选用的聚丙烯腈基碳纤维一般导热系数在10~160 W/(m·K)之间^[7]，导热系数相对较低，从而影响最终改性效果；其次，结合图2(a)碳纤维/TPI复合材料断面微观形貌图可见，碳纤维与基体黏结完好，但炭纤

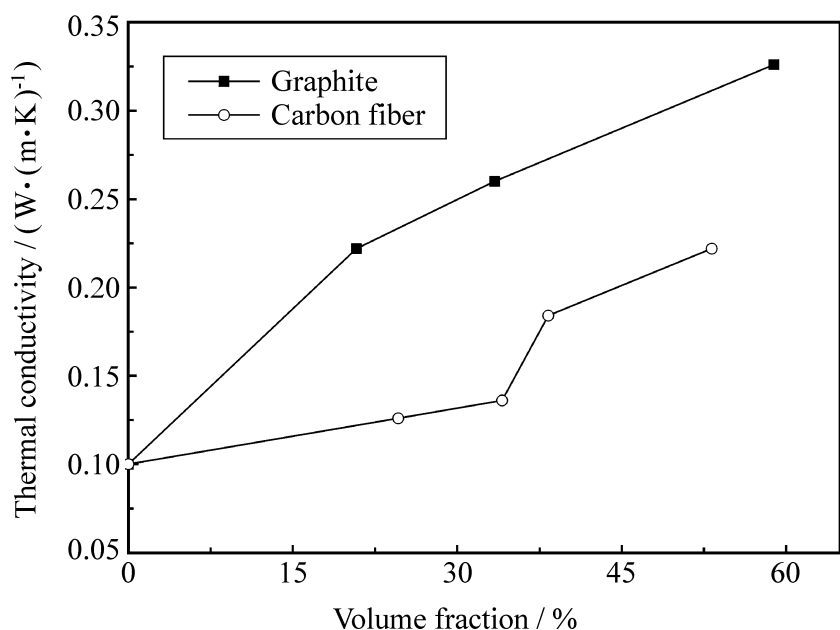
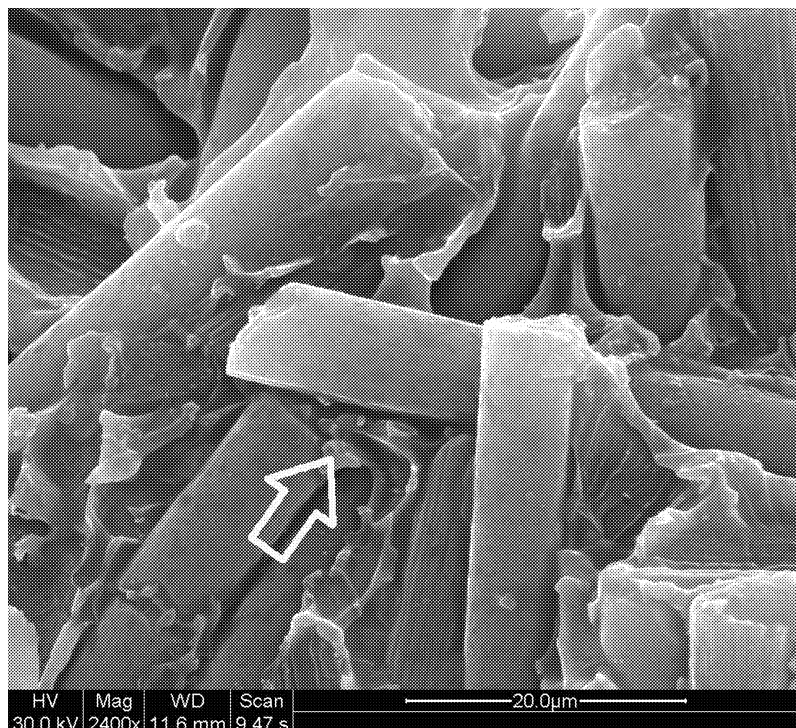
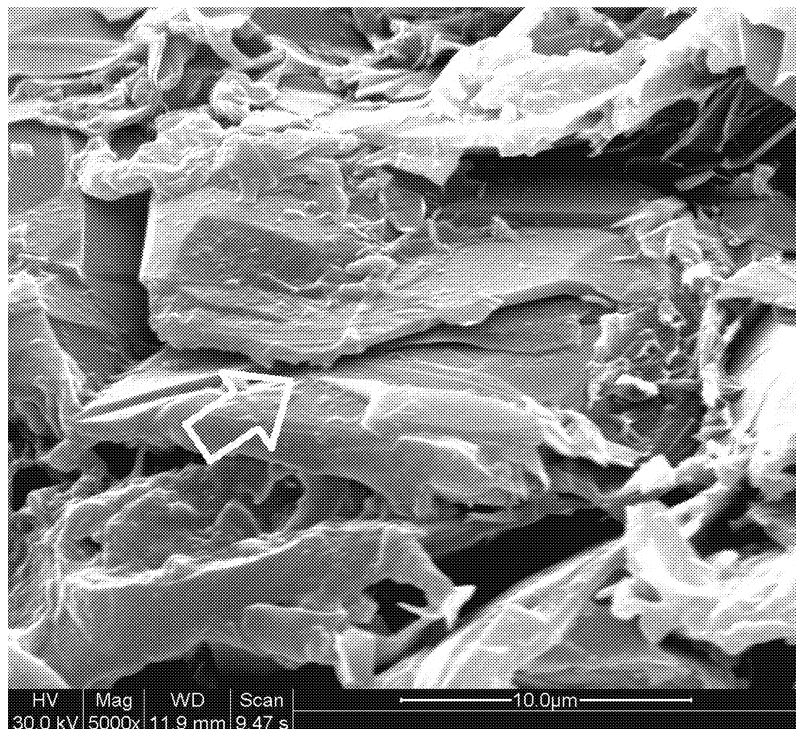


图1 填料含量对 TPI 复合材料导热性能的影响
Fig.1 Effect of filler content on thermal conductivity of TPI composites



(a) Carbon fiber / TPI (CF=34%)



(b) Graphite / TPI (Graphite=34%)

图2 填料改性 TPI 复合材料断面 SEM 图

Fig.2 SEM images of fractured surface of TPI composites

维在 TPI 基体中呈无序分布, 当碳纤维与热流方向垂直时, 热流主要通过基体传递, 此时纤维对材料导热系数的影响很小; 当碳纤维与热流方向平行时, 纤维导热系数才能发挥显著作用。基于上述两种因素的影响, 故石墨填充改善 TPI 复合材料导热性能显著优于碳纤维填充。同时由图 2(b) 可见, 当石墨填充量达 34 % 时, 石墨片发生团聚, 可形成一定厚度的石墨体或石墨块, 增大了传热面积, 但石墨体之间仍被低导热系数的 TPI 基体包裹隔离, 使石墨的高导热性得不到充分发挥, 因而复合材料的导热性能提高程度有限。结合图 1, 随着石墨含量的进一步增大达到 59 %, 致使树脂黏接面的网络密度减小, 石墨与石墨直接接触增多, 形成有效导热链或导热网, 从而使复合材料导热系数大幅度提高, 可达到 0.326 W (m·K) 。

2.3 模型计算 TPI 复合材料导热系数

由上述实验结果可知, 基于类似高碳含量的石墨、碳纤维填料改性 TPI, 其复合材料的导热性能仍存在较大差异。许多研究者根据填料的形状、尺寸和在基体中的分布情况提出了各种模型以预测复合材料的导热系数, 如 Bruggeman、Nelsen、Cheng- Vochen 和 Spring- Tsai 及 Agari 模型。其中, Nelsen 模型^[8]考虑了粒子之间的相互作用, 即两相复合材料中填料粒子的形状因素、堆积形式或取向的影响, 更符合复合材料的实际行为。其提出的复合材料导热系数计算方程如下式:

$$\frac{k_c}{k_m} = \frac{1 + ABV}{1 - BV} \quad (1)$$

$$\text{式中: } B = \frac{k_f/k_m - 1}{k_f/k_m + A}; \quad 1 + \frac{1 - \frac{\max}{2}}{\max} \cdot V;$$

k_c 、 k_m 、 k_f 分别为复合材料、基体、填料的导热系数 W (m·K) ; V 为填料体积分数; A 为广义爱因斯坦系数, 其值与填料的取向和长径比有关; \max 为填充相的最大体积堆积分数, 仅与填料形状及其堆积方式有关。

用 Nelsen 模型来预测 TPI 复合材料导热系数。对于石墨填充体系^[9], $A = 1.58$, $\max = 0.637$; 碳纤维填充体系, $A = 4.93$, $\max = 0.785$; 聚酰亚胺基体导热系数较低, $k_m = 0.10$ W (m·K) ; 而石墨、碳纤维的导热系数远高于基体材料。当 $k_f \gg k_m$ 时, $B \approx 1$ 。将以上参数分别代入 Nelsen 模型计算材料导热系数, 实验值与计算结果如表 2 所示。

表2 TPI 复合材料导热系数实验值与计算值比较
Table 2 Comparison between experimental and calculated data of TPI composites thermal conductivities

Filler	Volume fraction/ %	Thermal conductivity / (W·(m·K) ⁻¹)		Relative difference/ %
		[*] _e	[*] _c	
Graphite	21	0.222	0.177	18
	34	0.260	0.275	3
	59	0.326	1.930	484
CF	25	0.126	0.305	130
	34	0.138	0.432	207
	53	0.222	0.976	345

* _e is experimental data; _c is calculated data.

由表2 可知，当石墨含量低于34 % 时，Nelsen 模型预测 TPI 复合材料的导热系数与实验值相对误差小于20 %；而高含量下，计算值远远偏离实验值。而Nelsen 模型预测碳纤维填充 TPI 材料导热系数与实验值偏差明显。虽然 Nelsen 模型考虑了填料的堆积形式和形状的影响，但纤维的排布同样具有显著影响，经验方程与实际复合材料行为仍存在差距。加工方式和填料选取的不同，带来材料性能和结构上的差异，所给的经验参数值 A 和 _{max} 并不能反映其变化。

2.4 FEM 模拟 TPI 复合材料导热行为

描述材料传热行为的傅立叶定律，其导热方程可由下式表示：

$q = - k \cdot T$ (2)

式中：q 为热流密度(W m²)； T 为温度梯度(K/ m)；k 为材料导热系数(W (m·K))。因此，考虑不同的边界条件和材料物性，可以简单计算出材料稳态传热行为。但对于非均相材料，由于其结构和物性的非均一性，其导热微分方程的求解更为复杂。对微分方程求出给定边界条件下的解析解，虽然已有完善的理论，但真正能解出的很少，特别在二维和三维问题中更是如此^[10]。有限单元法是目前被广泛使用以解决偏微分方程的近似计算方法，将其应用于传热学可解决热方程计算问题。有限元热分析计算的基本原理是基于能量守恒原理的热平衡方程，用有限元法计算各节点的温度，进一步求解出其它热物理参数^[11]。Sulaiman^[12,13] 用有限元方法分析模拟了纤维增强聚合物材料的热传导行为，结合数学回归法建立纤维增强复合材料的导热系数预测公式，结果与实验值比较，精确度高达

0.995。

本文中采用有限元方法模拟 TPI 复合材料内部二维稳态传热行为。为此建立模型，假设基体材料和填料均为各向同性。结合材料导热系数实测条件^[6]，边界条件设为上下表面绝热，材料左右表面为恒定温度 T₁、T₂，从而保证材料为稳态传热。简化模型，仅考虑填料均匀分布并与基体结合良好的情况。根据傅立叶定律，复合材料有效导热系数可按下式计算：

$k_{eff} = - q_x / T$ (3)

根据模型， $q_x = \frac{1}{b} \int_0^b q_x dy$ ，则

$k_{eff} = - \frac{a}{b(T_2 - T_1)} \int_0^b q_x dy$ (4)

式中：q_x 为各等温面的平均热流密度(W m²)；a、b 分别为试样的长和宽(m, a/ b= 1.5)。

采用现有测试手段准确测定碳纤维导热系数存在困难，但由 Nelsen 等经验模型可以看出，当填料导热系数远大于基体材料时，在一定含量下其对复合材料导热性能影响不明显。为进一步考察其影响，根据上述模型，选取纤维体积含量为34 % 时，改变碳纤维导热系数，结果见表3。可见，当填料导热系数远大于基体材料时，传热阻力主要来源于基体材料，复合导热性能主要受基体材料物性影响，而改变填料导热系数 k_f 值，对复合材料导热系数 k_c 影响较小。

表3 TPI 复合材料导热系数模拟结果
Table 3 Simulation results of composite thermal conductivity

	Thermal conductivity/(W·(m·K) ⁻¹)		
CF	80	200	500
Composite	0.2146	0.2148	0.2149

为此，针对本文中选用的聚丙烯腈- 碳纤维，选定碳纤维导热系数为80 W (m·K) 。有限元分析体积含量为34 % 碳纤维填充 TPI 复合材料稳态传热内部热流分布如图3 所示。

可见，基体内部热流较小，其主要通过沿填料排布方向形成的高导热通道传递，相应的其热流密度较大。在此基础上，根据式(4) 计算复合材料导热系数。改变填料含量，其实验值与计算值如表4。

可见，当填料含量低于34 % 时，FEM 模拟值与实验值偏差较小，模型可以合理模拟中、低含量下的碳纤维 TPI 传热行为。而随着含量进一步提

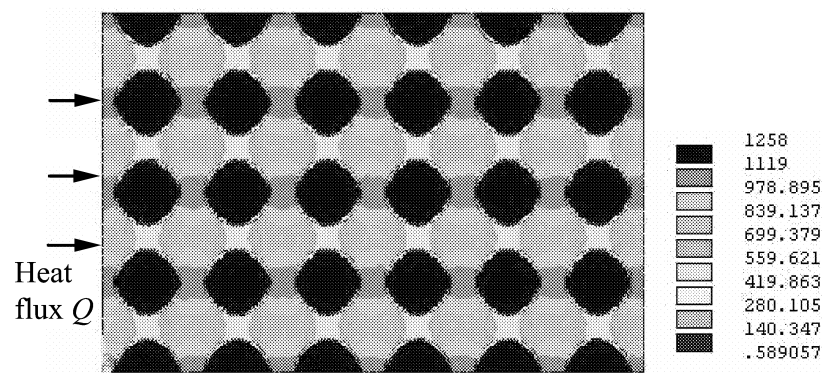


图3 碳纤维/ TPI 复合材料单元内部热流分布模拟结果
Fig.3 Simulation result of heat flux in unit of CF/ TPI composite

高, 纤维之间交接、团聚的现象增多, 有效提高了材料的导热性能。此时, 模型假设的填料均一分布与实际情况偏离较大, 表现为当碳纤维含量达到38 % 时, FEM 模拟结果偏离实验值, 其相对误差为19.02 %。

表4 TPI 复合材料导热系数实验值与FEM 模拟结果
Table 4 Results of experimental data and FEM simulations for thermal conductivity of CF/TPI composites

Volume fraction of CF/ %	Thermal conductivity / (W · (m · K) ⁻¹)		Relative difference/ %
	Experimental data	FEM simulation	
25	0.126	0.128	1.58
34	0.138	0.139	0.72
38	0.184	0.149	19.02

利用上述方法研究了石墨体积含量为21 % 时, 石墨/ TPI 复合材料的稳态传热行为, FEM 模拟结果如图4 所示。计算得到材料导热系数为0.212 W (m · K) , 与实验值0.222 W (m · K) 比较, 相对误差仅为4.5 %。

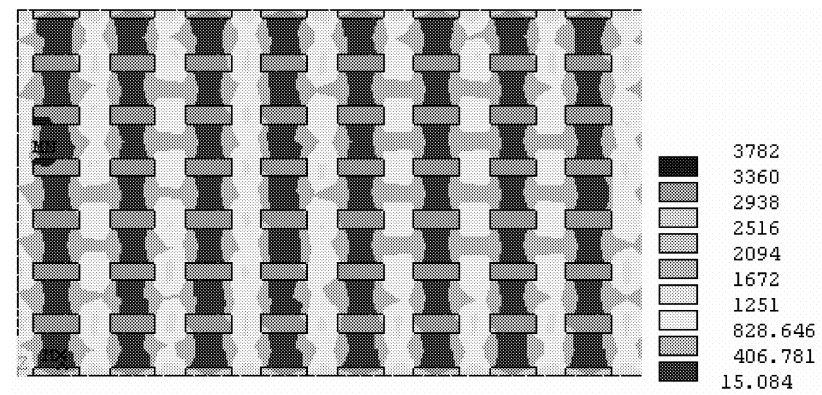


图4 石墨/ TPI 材料单元内部热流分布模拟结果
Fig.4 Simulation result of heat flux in unit of Graphite/ TPI composite

基于上述分析可知, 对于高导热填料填充聚合物材料, 提高填料含量可以有效提高材料导热性能。但由于填料团聚、搭接等现象的存在, 导热系数随填料含量提高呈非线性增长, 尤其在高含量情

况下, 其影响更为明显。但同在低含量情况下, 碳纤维和石墨本身导热系数对复合材料导热行为影响甚小, Nelsen 模型及FEM 模拟结果都表明填料的形状对复合材料的导热性能具有显著作用。故进一步分析, 采用FEM 模拟在填料尺寸、所占体积比都相同情况下, 仅考虑填料形状对复合材料导热系数的影响。结果如图5 所示。

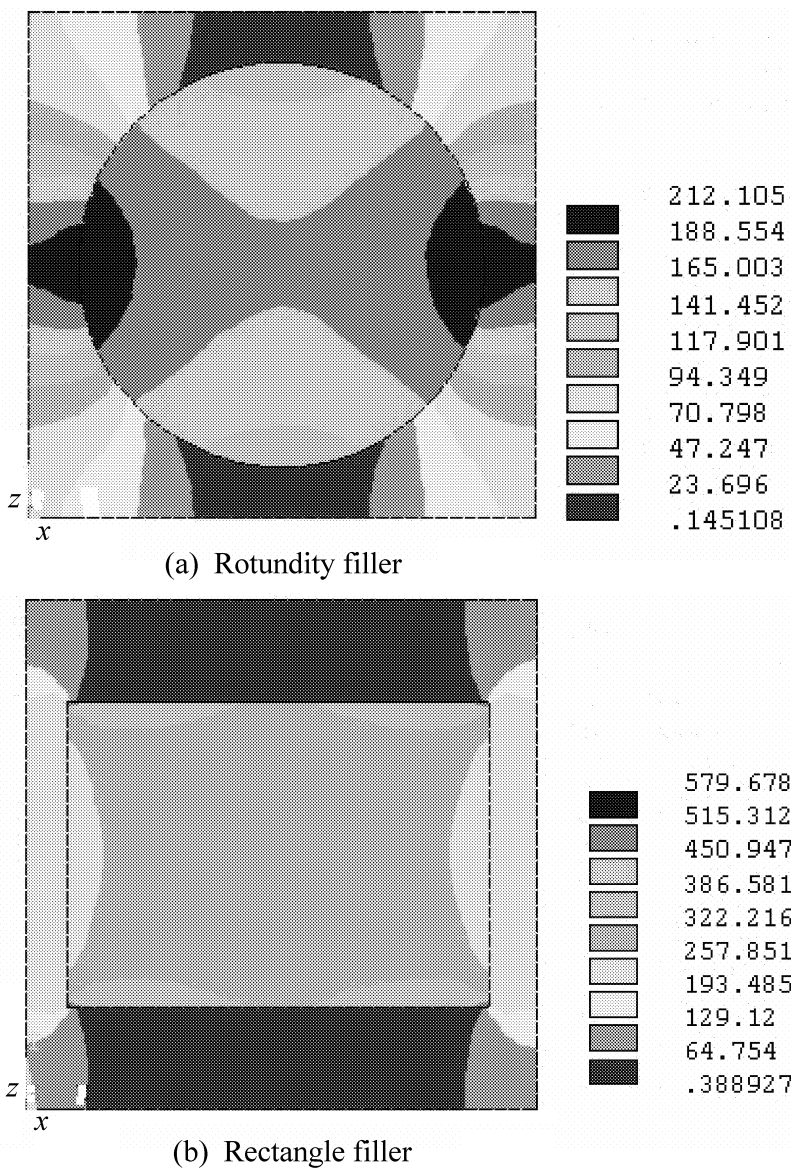


图5 FEM 分析 TPI 复合材料单元内部热流分布
Fig.5 Heat flux in the unit cells of TPI composite in the FEM simulations

可见, 方形填料平面内平均热流密度在200 ~ 350 W m² 之间, 远大于圆形填料热流密度100 W m² 左右。同时圆形填料由于其形状特点, 在两面顶端易形成热流集中, 但内部高导热通道较窄, 从而影响整体热流传递; 而方形填料填充在尺寸相同的情况下, 内部热流密度均匀, 未有明显热流集中区域, 可形成有效的导热通道, 从而提高材料导热性能。通过理论计算, 方形填料填充复合材料导热系数较圆形填料提高了53 %。为此, 实验结果得到进一步证明, 石墨填充效果优于碳纤维填充。原因不仅在于填料本身导热性能的影响, 且与填料形状存在重要关系。从而在实际使用过程中, 可采用纤维

布代替短切纤维粉等手段，人为改变填料形状和排布，以减少热流集中点来提高复合材料导热性能。

3 结 论

(1) 碳纤维、石墨填充 TPI 均能提高复合材料的导热性能；随着填料含量的增加，复合材料的导热系数呈非线性增长。当体积含量均为34 % 时，石墨/TPI 的导热系数约是碳纤维 TPI 导热系数的2 倍。

(2) 用 Nelsen 理论模型预测石墨、碳纤维填充 TPI 材料导热系数，因未能反映出高含量情况下团聚和搭接现象所带来的材料导热系数提高，其与实验值存在较大偏差。

(3) 采用有限元法模拟 TPI 复合材料二维稳态导热行为，表明填料本身导热系数对复合材料传热行为影响不明显。当填料为中低含量情况下，假设填料均匀分布，可有效预测复合材料的导热系数。

(4) 基于材料内部热流分布模拟发现，圆形填料易在端面形成热流集中，高导热通道较窄，影响改性效果；而方形填料可形成均匀的导热通道，同条件下，其填充效果优于圆形填料。

参考文献:

[1] 曾群锋, 李纪云, 彭旭东. 聚合物基复合材料导热性能的预测模型[J]. 润滑与密封, 2006, 31(4): 70-72, 75.
Zeng Qurfeng, Li Jiyun, Peng Xudong. Prediction model of thermal properties of polymer-based composites [J]. Lubrication Engineering, 2006, 31(4): 70-72, 75.

[2] 李 劲, 李 伟, 范 群, 等. 碳纤维单丝带对酚醛树脂基复合材料力学性能的增强作用[J]. 复合材料学报, 2006, 23(1): 51-55.
Li Jin, Li Wei, Fan Qun, et al. Reinforcing effect of separated carbon fiber tape on mechanical properties of phenolic resin composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(1): 51-55.

[3] 黄守国, 宗 争, 彭春球. 碳纤维含量对铜-石墨电刷摩擦因

数的影响[J]. 润滑与密封, 2006, 31(8): 91-92.
Huang Shouguo, Zong Zheng, Peng Chunqiu. Influence of carbon fiber percent on friction coefficient of copper-graphite brush [J]. Lubrication Engineering, 2006, 31(8): 91-92.

[4] Ye Chang ming, Shentu Baoqing, Weng Zhi xue. Thermal conductivity of high density polyethylene filled with graphite [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(6): 3806-3810.

[5] 井新利, 李立匣. 石墨-环氧树脂导热复合材料的研究[J]. 西安交通大学学报, 2000, 34(10): 106-110.
Jing Xinli, Li Lixia. Graphite-epoxy thermal conducting composite [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2000, 34(10): 106-110.

[6] 费海燕, 朱 鹏, 宋艳江, 等. 热塑性聚酰亚胺复合材料导热性能研究[J]. 中国塑料, 2006, 20(9): 9-13.
Fei Haiyan, Zhu Peng, Song Yanjiang, et al. Research on thermal conductivity of thermoplastic polyimide composites [J]. China Plastics, 2006, 20(9): 9-13.

[7] 邵 刚, 徐 涛, 李倩侠, 等. 碳材料在热能领域中的应用与研究进展[J]. 矿产综合利用, 2004, 24(1): 28-32.
Shao Gang, Xu Tao, Li Qianxia, et al. The application and research progress of carbon materials in thermal energy domain [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2004, 24(1): 28-32.

[8] Nelsen L. Generalized equation for the elastic moduli of composite materials [J]. J Appl Phys, 1970, 41(11): 4626-4627.

[9] Erik H W, Mathew L C, Julia A K. Thermal conductive nylon6, 6 and polycarbonate based resins: Modeling [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88(1): 123-130.

[10] 屠传经, 沈珞婵, 吴子静. 热传导[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992: 17-18.

[11] 张朝晖主编. ANSYS8.0 热分析教程与实例解析[M]. 北京: 中国铁道出版社, 2005: 3.

[12] I-Sulaiman F A, Mokheimer E M A, Al-Nassar Y N. Prediction of the thermal conductivity of the constituents of fiber reinforced composite laminates [J]. Heat Mass Transfer, 2006, 42(5): 370-377.

[13] I-Sulaiman F A, Mokheimer E M A, Al-Nassar Y N. Number prediction of the thermal conductivity of fibers [J]. Heat Mass Transfer, 2006, 42(5): 449-461.