

An 高分子复合材料

Introduction to Heat Transfer Theory of Polymer Composites

传热学导论

梁基照 著



华南理工大学出版社
SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

013032492

TB332
18

华南理工大学出版基金资助

高分子复合材料 传热学导论

梁基照 著



华南理工大学出版社
SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

·广州·



北航

C1640085

TB332
18

内 容 简 介

本书系统地阐述了高分子复合材料的传热性能及其定量表征(包括几何模型、物理模型和数学模型),深入分析和讨论了高分子复合材料的隔热和导热机理。此外,探讨了影响高分子复合材料传热性能的主要因素,并构建了相应的理论模型。本书共分为12章,内容包括固体导热、高分子复合材料传热机理及其模型、高分子复合材料导热系数预测、高分子/中空微球复合材料传热过程模拟、高分子/金属粒子复合材料导热过程模拟等。

本书可用于指导隔热和导热高分子复合材料的研究、设计与制备,既适合于从事高分子材料加工行业的工程技术人员使用,又可作为大专院校相关专业师生的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

高分子复合材料传热学导论 / 梁基照著. —广州:华南理工大学出版社,2013.3
ISBN 978-7-5623-3861-1

I. ①高… II. ①梁… III. ①高分子材料-复合材料-传热学-研究 IV. ①TB332

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 017261 号

高分子复合材料传热学导论

梁基照 著

出 版 人: 韩中伟

出版发行: 华南理工大学出版社

(广州五山华南理工大学 17 号楼, 邮编 510640)

<http://www.scutpress.com.cn>

E-mail: scutcl3@scut.edu.cn

营销部电话: 020-87113487 87111048(传真)

责任编辑: 朱彩翩

印 刷 者: 广东省农垦总局印刷厂

开 本: 787mm×1092mm 1/16 印张: 11.5 字数: 284 千

版 次: 2013 年 3 月第 1 版 2013 年 3 月第 1 次印刷

印 数: 1~1000 册

定 价: 38.00 元

版权所有 盗版必究 印装差错 负责调换

前 言

高分子复合材料的传热性能是其重要的使用性能指标之一，主要包括隔热性能和导热性能。高分子复合材料的传热过程及其机理十分复杂，而影响高分子复合材料传热性能的因素众多，如填充材料自身的导热性能、含量、大小及其在基体中的分散与分布状态。因此，揭示高分子复合材料的隔热和导热过程及机理，进而定量地预测其隔热性能和导热性能，有助于指导具有隔热保温或导热功能的新型高分子复合材料的研制和加工，以及加工机械的设计与优化，是高分子复合材料研究者和工程技术人员长期致力目标之一。

本书共分为 12 章：第 1 章——绪论；第 2 章——固体传热的基本理论；第 3 章——高分子复合材料传热机理及其模型；第 4 章——高分子/无机粒子复合材料导热性能；第 5 章——高分子/中空微球复合材料隔热性能；第 6 章——高分子/金属粒子复合材料导热性能；第 7 章——高分子/无机粒子复合材料导热系数的预测；第 8 章——高分子/中空微球复合材料导热系数的预测；第 9 章——高分子/金属粒子复合材料导热系数的预测；第 10 章——高分子/无机粒子复合材料导热过程的数值模拟；第 11 章——高分子/中空微球复合材料传热过程的数值模拟；第 12 章——高分子/金属粒子复合材料导热过程的数值模拟。

迄今为止，有关高分子复合材料隔热和导热理论方面系统的著述甚少。本书全面阐述了高分子复合材料的隔热和导热理论，以及导热系数的定量表征，可用于指导隔热和导热高分子复合材料的研究、设计与制备，既适合于从事高分子材料加工行业的工程技术人员使用，又可作为大专院校相关专业师生的参考用书。

作者自 2000 年起从事高分子复合材料隔热和导热机理的研究，并指导了多届研究生的课题研究。本书是基于这些研究以及参考有关文献资料撰写而成的。限于作者的学识和水平，书中的缺点和疏漏在所难免，真诚地希望读者给予指正。

在本书的撰写过程中，得到了华南理工大学出版基金资助，以及家人与同事的关心和支持。此外，研究生李锋华、刘冠生、邱玉琳和段德荣等也给予了协助。在此，对所有曾经帮助过本书出版的人士谨致衷心的感谢！

作 者
2012 年 10 月于广州

目 录

1 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 导热高分子复合材料	2
1.3 隔热/保温高分子复合材料	4
1.4 高分子复合材料传热机理及表征的研究	6
1.5 小结	7
参考文献	7
2 固体传热的基本理论	11
2.1 概述	11
2.2 热量传递的基本概念	11
2.3 固体导热的基本理论	13
2.4 固体材料的导热机理	15
2.5 对流传热的理论基础	16
2.6 小结	23
参考文献	24
3 高分子复合材料传热机理及其模型	25
3.1 概述	25
3.2 高分子复合材料传热简论	25
3.3 高分子复合材料传热性能的表征方法	27
3.4 导热物理模型	31
3.5 导热系数的定量表示	33
3.6 小结	38
参考文献	39
4 高分子/无机粒子复合材料导热性能	41
4.1 概述	41
4.2 材料及制备	41
4.3 仪器和方法	43
4.4 测试结果与断面形貌观察	46
4.5 分析与讨论	51
4.6 小结	54



参考文献	54
5 高分子/中空微球复合材料隔热性能	56
5.1 概述	56
5.2 材料及制备	56
5.3 仪器和方法	59
5.4 测试结果与断面形貌观察	61
5.5 分析与讨论	66
5.6 小结	69
参考文献	69
6 高分子/金属粒子复合材料导热性能	71
6.1 概述	71
6.2 酚醛/铝粉复合材料	72
6.3 乙烯-醋酸乙烯共聚物/铜粉复合材料	76
6.4 环氧树脂/金属粒子复合材料	78
6.5 其他高分子/金属粒子复合材料	81
6.6 高分子/金属粒子复合材料导热机理	84
6.7 小结	85
参考文献	85
7 高分子/无机粒子复合材料导热系数的预测	87
7.1 概述	87
7.2 高分子复合材料传热的基本法则	87
7.3 导热模型	89
7.4 导热系数公式	90
7.5 导热系数的估算	93
7.6 预测值与实测数据的比较	96
7.7 小结	100
参考文献	100
8 高分子/中空微球复合材料导热系数的预测	102
8.1 概述	102
8.2 理论描述	103
8.3 传热模型	104
8.4 导热系数公式	106
8.5 导热系数的预测	108
8.6 预测值与实测数据的比较	110
8.7 小结	114
参考文献	115

9 高分子/金属粒子复合材料导热系数的预测	116
9.1 概述	116
9.2 导热模型	116
9.3 导热系数方程	118
9.4 导热系数的预测	119
9.5 预测值与实测数据的比较	123
9.6 小结	128
参考文献	129
10 高分子/无机粒子复合材料导热过程的数值模拟	130
10.1 概述	130
10.2 导热过程数值模拟的基本思想与方法	130
10.3 ANSYS 软件热分析概述	133
10.4 导热模型	135
10.5 导热过程的有限元分析	136
10.6 数值模拟结果与讨论	137
10.7 数值模拟与实验结果的比较	139
10.8 小结	142
参考文献	142
11 高分子/中空微球复合材料传热过程的数值模拟	144
11.1 概述	144
11.2 传热过程模拟的基本原理与方法	144
11.3 传热过程的二维数值模拟	148
11.4 传热过程的三维数值模拟	153
11.5 聚丙烯/中空微球复合材料导热系数数值模拟结果及分析	155
11.6 导热系数模拟值与实测数据的比较	158
11.7 小结	159
参考文献	159
12 高分子/金属粒子复合材料导热过程的数值模拟	161
12.1 概述	161
12.2 求解传热学问题的有限元法	161
12.3 导热模型	165
12.4 模拟结果及讨论	167
12.5 导热系数模拟值与实测数据的比较	169
12.6 小结	172
参考文献	172

1 绪论

1.1 概述

随着现代高新产业的快速发展,人们对综合性能良好的导热材料需求日增,而传统导热材料如金属因其耐腐蚀性能差且导电,非金属材料如石墨等因其力学性能差,在一些特定领域的应用受到较大的限制^[1-3]。随着高分子材料科学技术的发展与进步,高分子材料成为导热、导电等领域的新角色,它颠覆了传统高分子材料隔热绝缘的概念,开拓了高分子材料应用的新领域。导热高分子复合材料应用领域的不断扩大,日益为人们所关注。例如,以聚丙烯/石墨复合材料、氟塑料/石墨复合材料等导热高分子材料制造的换热设备在化工生产和废水处理过程中取得了巨大的经济效益和社会效益^[2-4]。近些年来迅猛发展的信息产业、航空航天产业、电子电器产业对高分子材料的综合性能提出了新的要求,同时也为导热复合材料的发展提供了更为广阔的空间。导热高分子复合材料在电器配件上的应用将改善电器设备的散热状况,提高其运行速度和稳定性,同时也可降低运行和维护成本。如生产电脑 CPU、笔记本电脑外壳和各种集成电路板的材料都要求是导热绝缘材料^[5-8]。高分子材料的绝缘性能、力学性能良好,但作为导热材料,纯高分子材料一般是不能胜任的,因为绝大多数高分子材料的热导率很低,不能满足要求。所以,如何改善高分子材料的导热性能已成为国内外学者的研究热点之一。

另一方面,热能的合理开发利用,需要有效的隔热保温材料,以减小热损失;需要适宜的导热均匀材料,以降低结构热应力;需要优良的蓄热材料,供储能调节设备采用;需要具有高导热系数的高温结构材料;在微电子技术和计算机技术中,集成块的衬底材料的散热,既要求电绝缘又要求高导热;在其他科学技术领域,如地质、地球物理、地震、地热和资源勘探等领域,需要研究土壤的热物性等;在农业生产中,需要研究谷物的干燥和储藏;在食品工业中,需要对食品进行热加工的烘房或炉子进行热设计;在医学中,需要研究人体血液热物性;等等。

热能是经济建设的重要物质基础之一。有限的热能与不断增长的需求的矛盾日益突显,开源节流已成为人们的共识。除采用先进技术和科学管理降低生产能耗外,降低热损失是节能的一个有效措施。在生产、科研和经济生活中,不同的需求需要各种各样的保温材料。人们通常把导热系数小于 $0.23 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 的材料称为绝热材料^[9]。绝热材料按材质可分为有机绝热材料和无机绝热材料;按适用温度可分为保温材料、保冷材料、隔热材料和耐火隔热材料;按形态可分为硬质材料、软质材料、半硬质材料和散状材料等。



1.2 导热高分子复合材料

所谓导热高分子复合材料,是指以高分子材料为基体,以导热性物质为填料,经过共混分散复合而得到的、具有一定导热功能的多相复合体系。它既具有导热功能又具有高分子材料的许多优异特性,可以在较大范围内调节材料的导电、导热和力学性能,因而有着广泛的应用前景。导热高分子材料大体分为两种:一是结构型导热高分子材料,二是填充型导热高分子复合材料^[10]。高分子材料中通常缺乏热量传递所需的均一致密的有序晶体结构或载荷子,导热性能较差。为增强高分子材料的导热性能,通过改变高分子自身结构,可获得结构型导热高分子材料,但是要想制备这种结构型导热高分子材料比较困难且代价高昂。相比之下,填充型导热高分子复合材料,是通过采用向高分子材料中添加高导热填料的方法来制备的,相对制备结构型导热高分子材料来讲,其加工工艺简单,操作过程容易掌握,加工成本低廉^[11-17]。所以,目前国内外导热高分子复合材料的研究主要集中在填充型导热高分子复合材料方向。

1.2.1 金属粉填充高分子复合材料

金属材料如铜(Cu)、铁(Fe)、铝(Al)、锡(Sn)、银(Ag)等的导热性能很好,将其加入高分子材料易形成导热性能良好的复合材料。例如,用铝薄片填充聚丙烯和酚醛树脂,铝薄片的加入量为18%~22%,复合材料热导率接近纯铝的80%^[18]。Totoshio等^[19]将环氧树脂、固化剂和粒径为40 μm的Al粉以100:8:34的质量配比混合,浇铸成型,得到导热系数为4.6 W/(m·K)且具有优良尺寸稳定性的复合材料。Rusu等人^[20]研究了Fe粉填充高密度聚乙烯(HDPE)复合材料的导热性能,当Fe粉体积分数大于16%时,复合材料的导热性能迅速增大。Tavman^[21]研究了Sn粉填充HDPE的导热性能。发现填料用量少于10%时,粒子之间相互作用微弱,导热系数随填料用量上升非常缓慢;填料用量大于10%时,粒子间形成聚集体,产生相互作用,材料内部形成了沿热流方向的导热网络,导热系数明显增加。Luyt等^[22]用不同含量的Cu粉填充低密度聚乙烯(LDPE)和线性低密度聚乙烯(LLDPE),得到的复合材料导热系数随着Cu粉含量的增加而增加。研究发现,因Cu导热系数高,等量Cu粉比锌(Zn)粉更能提高填充环氧树脂(EP)复合材料的导热性能,当填充量为40%时,导热系数为0.95 W/(m·K);将Al粉用三嗪类物质的甲醇溶液进行表面处理,然后与EP混合,制得的复合材料中Al粉与EP两相结合更紧密,固化收缩率降为0.1%^[23]。

1.2.2 金属氧化物填充高分子复合材料

金属氧化物和金属氮化物也是常用的导热复合材料填料。Agari等^[24]以低密度聚乙烯为基材,以粒径分别为8 μm和65 μm的三氧化二铝(Al₂O₃)的混合物为填料,熔融后浇铸成

导热复合材料。当 Al_2O_3 体积分数达到 70% 时, LDPE 复合材料导热系数为 $4.6 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。用于电子元器件的导热高分子复合材料, 可以通过添加平均粒径为 $11 \mu\text{m}$ 的氧化镁 (MgO) 来获得^[25]。Sundstrom 等^[26]用 MgO 、氧化钙 (CaO) 分别填充聚乙烯, 所得材料的导热性能均得到提高。将酚醛树脂粉末与碳化硅 (SiC)、 MgO 、氧化钡 (BaO) 等捏合、混炼、连续挤出, 可以制得导热系数大于 $34.8 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 的复合材料^[27]。而将聚苯硫醚与大颗粒 MgO 混合后, 经双螺杆挤出机挤出造粒, 制备导热绝缘聚苯硫醚/氧化镁复合材料, 其热导率随氧化镁填充量的增加而增加, 复合材料最高热导率达到 $3.4 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; 此外, 复合材料可注射成型, 且具有良好的机械加工性能^[28]。

1.2.3 金属氮化物填充高分子复合材料

实验结果表明^[29], 将相对分子质量的聚乙烯粉料先过 $124 \mu\text{m}$ 的筛, 然后分别加入粉体、纤维和晶须 3 种形态的氮化铝 (AlN) 作为填料, 在平板硫化机上进行压膜成型, 复合板材的热导率随 AlN 含量的增加最初变化很小, 但填料含量达到临界值 15% 时, 热导率迅速提高, 随后增长速度逐渐降低。将氮化硼 (BN)、 AlN 、 MgO 按一定比例混合后与聚醚酮、聚酰亚胺的二甲基甲酰胺溶液进行共混, 得到的复合材料导热性能良好, 可作电路板绝缘材料^[30]。而通过用 BN 填充苯并恶嗪, 可得到导热系数为 $32.55 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 的复合材料, 此时填料体积分数达到 78.5%。该项特别高的导热系数值源于苯并恶嗪树脂和 BN 填料突出的导热性能^[31]。

1.2.4 高热导率无机粒子填充高分子复合材料

石墨的热导率很高, 一般为 $116 \sim 235 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 与金属材料的热导率接近, 是一种导热性能良好的无机填料。除石墨外, 陶瓷、碳纤维、炭黑等也是常用的高热导率无机填料。Agari 等^[32]研究了粉末混合、溶液混合、研磨混合、熔融混合等四种分散体系对聚乙烯 (PE) /石墨复合材料的导热性能的影响。结果表明, 粉末混合对复合材料导热性能的提升幅度最大。而用牌号为 1300 或 1330 的聚丙烯 (PP) 粉与牌号为 299 (含碳量大于 99%) 粒径为 $75 \mu\text{m}$ 的鳞片石墨充分混合, 经挤出造粒后再挤出成型为管材, 当石墨填充量为 30% 时, 材料热导率达到 $2.4 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ^[33]。对于石墨、炭黑填充 PE 复合材料, 发现复合材料导热系数随着填料含量的增加而增加迅速, 当填料填充量为 50% 时, 导热系数达 $47.4 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ^[34]。采用含氯量 65% 的氯化聚氯乙烯 (CPVC) 和氯化聚乙烯 (CPE) 及粒径为 $47 \mu\text{m}$ 的石墨制备导热复合材料, 当填充量达 20% 时, 导热系数可提高 10 倍以上^[35]。类似地, 当石墨填充量在 50% ~ 60% 时, 石墨/酚醛复合材料导热系数变化不明显; 当石墨填充量为 60% ~ 80% 时, 复合材料中酚醛树脂含量减小, 石墨粒子之间触面增大, 复合材料导热系数大幅度提高; 当石墨填充量超过 80% 时, 一方面, 石墨粒子间积聚和接触形成的导热网络增加而使材料导热系数上升, 另一方面, 部分石墨间隙混入更多气体, 致使复合材料热导率下降, 故复合材料导热系数的增加幅度又趋于平缓^[36]。



1.3 隔热/保温高分子复合材料

现今,常用的保温材料内大多含有空气,而空气传热能力差,故此类材料的导热系数小而具有保温作用。保温材料主要分为无机保温材料、有机保温材料等。无机保温材料有膨胀蛭石、矿棉、玻璃棉、水玻璃珍珠岩和硅酸盐制品等。传统的无机保温材料有的具有较大的吸水性,有的密度大,导热系数较高,多用于建筑行业。有机保温材料中泡沫塑料应用广泛。泡沫塑料是以各种树脂为基料,加入少量发泡剂、催化剂和稳定剂等辅助材料,经加热发泡而制成的一种轻质、保温、隔热、吸声和防震材料,其表观密度小、导热系数低、耐腐蚀霉变、加工成型方便和施工性能好等,作为一种优良保温材料在工业、建筑等领域中的应用不断扩大,但是其力学性能差,不能用作结构材料。

1.3.1 含多孔介质材料的高分子复合材料

多孔介质材料为工程常见材料并在隔热技术中应用很广。日常生产和生活中的隔热材料大多含有大量气体,具有质量轻和导热系数低的性能,通常由固相和气相两种组分组成。正是由于材料中含有大量的气体,而气体的导热系数非常低,所以隔热材料具有隔热保温的作用。常见含多孔介质材料的高分子复合材料主要包括发泡树脂复合材料和含多孔的填料填充高分子复合材料等。其中,木粉和植物纤维等是典型的含多孔有机填料,而硅藻土、火山石和蛭石等则是典型的含多孔无机填料。Liang 等^[37-40]考察了硅藻土粒径和含量对填充聚丙烯/复合材料力学性能和流变性质的影响,发现硅藻土在一定范围内较明显地改善了树脂的刚性和冲击韧性^[37,38]。Kozłowski 等^[41]测量了几种含多孔介质材料高分子复合材料的导热特性并进行比较,如发泡聚烯烃(聚乙烯和聚丙烯)树脂和聚丙烯/木粉复合材料(树脂/木粉比为 70:30)等,结果表明,多孔低密度($0.5 \sim 0.6 \text{ g/cm}^3$)的复合材料具有良好的隔热性能,特别适合于运输与建造行业。

1.3.2 中空微球

所谓中空微球,就是粒径为 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 、壁厚为 $1 \sim 4 \mu\text{m}$ 的中空薄壁小球。中空微球材料由于其独特的结构和优异的使用性能,在化学、医药、材料等领域有着广阔的应用前景。因中空微球内含惰性气体,故其导热系数较低,可制备具有良好隔热性能的复合材料。按化学组成,用于高分子复合材料的中空微球主要分为有机中空微球和无机中空微球两大类,其中,无机中空微球的材料主要有玻璃、氧化铝、氧化镁、氧化锆、二氧化硅、陶瓷料、硼酸盐等,尤以玻璃中空微球应用最为广泛;有机中空微球的材料有天然有机物如纤维素衍生物、天然乳胶等,也有合成材料如酚醛树脂、聚乙酸乙烯、聚苯乙烯、聚偏氯乙烯、环氧树脂等。有机中空微球较无机中空微球具有密度低、抗冲击性好等优点,但耐溶剂性差。

1. 有机中空微球的制造

有机中空微球的制造方法主要有发泡剂法和直接加热发泡法两种。有关发泡剂法和直接加热发泡法可参阅泡沫塑料方面的专著。

2. 无机中空微球的制造

无机中空微球的制造方法有熔体喷射法、芯材分解法和回收法等。回收法主要用于粉煤灰提取中空玻璃微球，根据粉煤灰矿物组成和理化特性，目前提取方法分为两种：①利用空气为介质的干法分选工艺；②利用水为介质的湿法分选工艺。对于人造无机中空微球，根据微球中空部分的形成机理可将人工制备方法大体分为模板法（Templating Route）和无模板法（Template-free Route）两大类。无机中空微球的壳层则可以通过溶胶-凝胶法、热分解、界面反应、自组装等方法形成。模板法是制备无机中空微球最常用的方法，常用的模板法有软模板（如胶束、乳液液滴、微囊）法、硬模板（如聚苯乙烯微球，无机 SiO_2 、 CaCO_3 粒子等）法以及气泡模板法。模板法的过程如图 1-1 所示，首先通过物理或者化学方法制得核-壳型复合微球，然后通过煅烧或溶解去除模板得到中空球。此类方法的优点是微球中空部分的大小较易控制。但无论软模板法还是硬模板法都存在一些缺点，如软模板法对反应溶液的 pH 值、温度、搅拌速度与方式、溶剂种类、离子强度等都很敏感，合成核-壳型复合微球时需对上述条件进行严格控制。使用硬模板时则通常需要对硬模板进行表面修饰以获得核-壳层紧密连接的复合结构。此外，不管是软模板法还是硬模板法，通常在核-壳型复合微球合成后需专门去除模板后方可得到中空结构。此过程不仅工艺复杂，而且除模板的过程有时对产物的最终形貌与性能有较大影响。因此，人们又研究出一些新的方法，如高温熔解法、喷雾热解法、水热-溶剂热反应法、超声化学法等，这些方法的优点是无需模板。

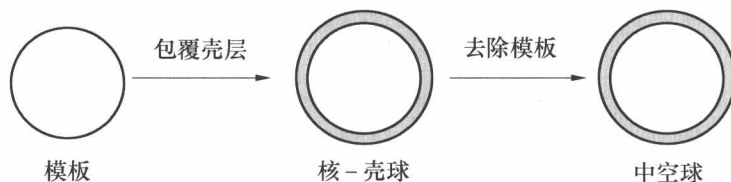


图 1-1 模板法制备中空微球工艺^[42]

图 1-2 是高温熔解法制备中空微球的基本过程。要求在较高的温度下，将各种形状的固体颗粒熔解，并以一定的速度喷入液体介质中冷却，形成球形颗粒。由于熔融颗粒在飞行过程中，其内部含有的水蒸气或因本身分解而形成的气体在颗粒内部聚集，然后经由颗粒表面的微孔释放，从而形成空心的结构。无模板法虽然无需模板形成微球的中空结构，也不需专门的除模板过程，但另一方面，这又为微球结构（特别是微球中空部分大小）的控制带来困难。

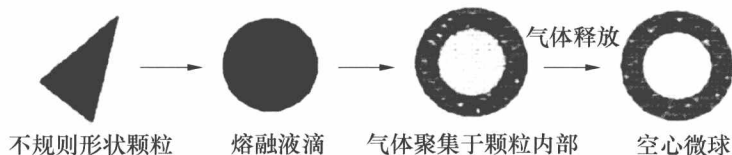


图 1-2 高温熔解法制备中空微球工艺^[42]

1.3.3 高分子/中空微球复合材料

Liang 应用双螺杆挤出机制备了中空玻璃微球 (HGB) 填充聚合物复合材料, 如聚氯乙烯 (PVC)/HGB 复合材料^[43]、(ABS)/HGB 复合材料^[44-46]和聚丙烯 (PP)/HGB 复合材料^[47]等, 并考察了 HGB 含量、粒径和表面处理对复合材料力学性能的影响。结果显示, HGB 对树脂有较好的增刚效果; 复合材料的拉伸强度随着 HGB 含量的增加有所下降; 在较低的 HGB 含量下, 复合材料的冲击断裂韧性在一定程度上得到改善; 此外, HGB 的表面处理对复合材料力学性能的影响较为明显。

相对而言, 有关中空微球填充高分子复合材料的传热性能研究的报道较少。Liang 和 Li^[48]测量了 PP/HGB 复合材料的导热性能, 发现复合材料的导热系数随着 HGB 含量的增加而呈非线性下降, 这表明, HGB 有助于提升填充 PP 复合材料的隔热性能。HGB 粒径对填充 PP 复合材料隔热性能的影响较为复杂: 当 HGB 含量较低时 (如体积分数小于 15%), 复合材料的导热系数随着 HGB 粒径的增加而减小; 而当 HGB 含量较高时 (如体积分数大于 15%), 复合材料的导热系数则随着 HGB 粒径的增加而增大。Liang 和 Li^[49]应用 ANSYS 有限元软件, 对 PP/HGB 复合材料的导热过程进行数值模拟。结果表明, 模拟的复合材料的导热系数与 HGB 体积分数的关系与实测结果十分相似。

1.4 高分子复合材料传热机理及表征的研究

1.4.1 含多孔介质材料的高分子复合材料

多孔材料的等效导热系数受到气孔率、气孔的尺寸、气孔分布和形状、气孔内气体热传导、对流和孔壁辐射等影响。多孔材料导热系数的理论计算, 经典的是由 Eucken^[50]和 Russel^[51]分别提出的方程式, 以 Maxwell 关系式为基础, 假定材料内的气孔都是等同的 (圆球形或立方形气孔), 即气孔的三个轴向尺寸相等, 采用 Maxwell 连续性原则推导, 各自推导了气孔率与导热系数的理论计算方程式。Eucken 和 Russel 都认为: 气孔对导热系数的影响, 主要由气孔所占的体积百分数, 以及材料中固相和气相 (空气) 导热系数之比 κ_s/κ_a 决定。尽管他们建立的方程式不同, 但是由这些方程计算得到的结果颇为接近。Leob^[52]在 Eucken 和 Russel 等工作的基础上, 采用数学模型, 利用数学知识加以推导, 对等距孔隙在介质中均匀分布的情况进行了模式概括, 建立了一个计算多孔材料的较精确的方程式。由于隔热材料是非均质的, 通常采用等效导热系数。Liang^[53]分析了含有球形和圆柱形封闭空洞的多孔材料在高温下的等效导热系数。

1.4.2 填充型高分子复合材料

对于填充型复合材料的导热性能, Bruggeman^[54]、Nielsen^[55]和 Cheng-Vochon^[56]提出

了两相理论模型, Jefferson^[57]研究了悬浮液的有效导热系数。Progelhof^[58]对预测复合材料导热系数的经典方法进行了回顾。陈则韶等^[59]总结了理论法则并提出了复合材料等效导热系数的估算公式。

针对许多理论公式在预测高填充聚合物复合材料导热系数时存在的很大误差, Agari^[60-62]等提出了一种新的模型, 并定义出参数 ϕ_c 为临界体积分数、 C_p 为形成填料导热链的自由因子。

Karthik Ramani^[63]等使用有限元法及相关软件研究了影响复合材料导热系数的因素。Bakker^[64]使用有限元软件研究了二维模型导热系数和三维模型导热系数数值之间的转换关系。

1.4.3 高分子/中空微球复合材料

复合材料是通过对原材料的选择设计等, 使各组分优势互补, 呈现出优异的综合性能。中空微球是近年来发展起来的一种新型填充材料, 一般是指由无机或有机材料构成的, 直径为数微米到数百微米的中空薄壁小球, 具有轻质、导热系数低等优点, 作为填充剂和改性剂, 在发展轻质结构材料方面显示了其他填料所无可比拟的优势。中空微球主要有中空玻璃微球、中空陶瓷微球和硬质中空塑料微球等。将中空微球填入到基体材料中去, 经过加工可制得具有保温性能, 同时具有轻质和一定力学性能的保温复合材料。

高分子/中空微球复合材料主要由气相和固相混合组成, 属于多相材料。这类材料的导热系数不仅与组成相的导热系数有关, 而且还与每个相的相对含量, 以及它们的分布、排列和取向等有关。

然而, 对于高分子/中空微球复合材料, 这方面的研究报道不多, Suvorov^[65]等研究了空心金刚砂填充复合材料的导热系数。Liang 和 Li^[66]在上述研究的基础上, 研究了 PP/HGB 复合材料的隔热机理, 建立中空微球填充高分子复合材料导热的物理模型; 基于导热过程的最小阻力法则, 导出高分子/HGB 复合材料等效导热系数公式。

1.5 小结

综上所述, 高分子复合材料的传热包含导热和隔垫(保温)。相应地, 用于传热的高分子复合材料可分为两大类型: 导热高分子复合材料和隔热(保温)高分子复合材料。深入理解其传热过程、特点及机理, 对发展这两大类高分子复合材料, 以及热能的利用与节约有重要的理论和实际意义。

参考文献

- [1] 潘能升, 李宾, 戴干策. 石墨填充 PP 的导热模型检验与改进[J]. 塑料工业, 2006, 34(2): 45-47.
- [2] 梁基照, 刘冠生. 无机粒子填充聚合物复合材料传热模型及有限元模拟[J]. 特种橡胶制品, 2006, 27



- (5):35-38.
- [3] Jun F K, Makoto K. Thermal conductivity enhancement of energy storage media using carbon fibers[J]. *Energy Conversion & Management*, 2000, 41: 1543-1556.
 - [4] 王春芬, 虞斌, 涂善东. 聚四氟乙烯及其改性复合材料在换热器中的运用[J]. *石油化工设备*, 2005, 34(3): 41-45.
 - [5] Sim L C, Ramanan S R, Ismail H, et al. Thermal characterization of Al_2O_3 and ZnO reinforced silicone rubber as thermal pads for heat dissipation purposes[J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 430(1-2): 155-165.
 - [6] Hatanaka T, Oshige J, Okazaki N. Heat-conductive rubber composition[P]. *Jpn Kokai Tokkyo Koho*, JP 2002 003 670.
 - [7] 邱玉琳, 梁基照. PP/ $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合材料的导热性能[J]. *化工进展*, 2009, 28(12): 2195-2198.
 - [8] Tavman I H. Thermal and mechanical properties of aluminum powder-filled high-density polyethylene composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 62: 2161-2167.
 - [9] 尚元洲, 高秀华. 粉煤灰复合保温材料的应用[J]. *黑龙江石油化工*, 1997(1): 16-18.
 - [10] 杨坤民, 陈福林, 岑兰, 等. 导热橡胶的研究进展[J]. *橡胶工业*, 2005, 52(2): 118-123.
 - [11] 李侃社, 王琪. 聚合物复合材料导热性能的研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 2002, 18(4): 10-15.
 - [12] Gwaily S, Hassen H, Badawy M, et al. Natural rubber composites as thermal neutron radiation shields(II): $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{NR}$ composites[J]. *Polymer Testing*, 2002, 21(5): 513-517.
 - [13] Nakano A. Thermally conductive silicone rubber compositions with good moldability[P]. *Jpn Kokai Tokkyo Koho*, JP 04328163, 1992.
 - [14] Xu Y S, Chung D D L, Mroz C. Thermally conducting aluminium nitride polymer-matrix composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2001, 32(12): 1749-1757.
 - [15] Lee G W, Park M. Enhanced thermal conductivity of polymer composites filled with hybrid filler[J]. *Composites Part A*, 2006, 37(5): 727-734.
 - [16] Janicki J. SAXS and WAXD real time studies on nanostructure of selected polymer materials[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 382(1-2): 61-67.
 - [17] 张奕, 郭思震. 传热学[M]. 南京: 东南大学出版社, 2003.
 - [18] 肖琰, 魏伯荣, 杨海涛, 等. 填充型导热塑料[J]. *中国塑料*, 2005(4): 12-16.
 - [19] Totoshio S, Sadahiko K. Castable epoxy compositions and their cured products[P]. *Jpn Kokai Tokkyo Koho*, JP 06157718, 1994.
 - [20] Rusu M, Aofian N, Rusu D. Properties of iron powder filled high density polyethylene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 21: 469-487.
 - [21] Tavman I H. Effective thermal conductivity of isotropic polymer composites[J]. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 1998, 25(5): 723-732.
 - [22] Luyt A S, Molefi J A, Krump H. Thermal, mechanical and electrical properties of copper powder filled low-density and linear low-density polyethylene composites[J]. *Polymer Degradation Stability*, 2006, 91(7): 1629-1636.
 - [23] 丁峰, 谢维章. 导热树脂基复合材料[J]. *复合材料学报*, 1993, 10(3): 19-24.
 - [24] Agari Y, Ueda A, Tanaka M, et al. Thermal conductivity of a polymer filled with particles in the Wide range from low to super-high volume content[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1990, 40(5): 929-941.
 - [25] Toshiki K. Polyamide composition for housing of electronic parts[P]. *Jpn Kokai Tokkyo Koho*, JP 0379666, 1991.



- [26] Sundstrom D W, Lee Y D. Thermal conductivity of polymers filled with particulate solids[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1972, 16(12): 3159 - 3167.
- [27] Takeharu I. Thermally conductive phenolic resin compositions for continuous extrusion molding[P]. *Jpn Kokai Tokkyo Koho*, JP 02169653, 1990.
- [28] 林晓丹, 曾幸荣, 张金柱, 等. PPS 导热绝缘塑料的制备及性能研究[J]. *塑料工业*, 2006, 34(3): 65 - 67.
- [29] 汪雨荻, 周和平, 乔梁, 等. AlN/聚乙烯复合基板的导热性能[J]. *无机材料学报*, 2000, 15(6): 1030 - 1036.
- [30] Shinji K. Highly thermally conductive heat-resistant thermoplastic resin composition for metal printed circuit boards[P]. *Jpn Kokai Tokkyo Koho*, JP 02110125, 1990.
- [31] Ishida H, Rimdusit S. Very high thermal conductivity obtained by boron nitride filled polybenzoxazine[J]. *Thermochimica Acta*, 1998, 320(1-2): 177 - 186.
- [32] Agari Y, Ueda A, Nagai S. Thermal conductivities of composites in several types of dispersion systems[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 42(6): 1665 - 1669.
- [33] 李士贤. 腐蚀与防护全书——石墨[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991.
- [34] 张舜喜. 导热聚烯烃塑料的制取与应用[J]. *金陵石油化工*, 1998, 16(1): 25 - 27.
- [35] 李良波, 孟平蕊, 王华年. 石墨填充 CPVC 导热材料[J]. *化学建材*, 1997, (3): 130 - 131.
- [36] 钱欣, 濮阳楠, 金扬福. 酚醛树脂/石墨导热塑料性能研究[J]. *工程塑料应用*, 1997, 25(3): 10 - 12.
- [37] Liang J Z. Impact fracture toughness and morphology of diatomite filled polypropylene composites[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2009, 49(8): 1603 - 1607.
- [38] Liang J Z, Li A. Inorganic particle size and content effects on tensile strength of polymer composites[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2010, 29(18): 2744 - 2752.
- [39] Liang J Z, Zhu Z H. Research into melt flow properties of polypropylene/diatomite composites[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2010, 29(10): 1580 - 1589.
- [40] Liang J Z. Melt rheology during extrusion of polypropylene composites filled with diatomite particles[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2010, 23: 265 - 276.
- [41] Kozłowski M, Kozłowska A, Frackowiak S. Cell-structured polymeric materials[J]. *Polimery*, 2010, 55(10): 726 - 739.
- [42] 严春美, 罗貽静, 赵晓鹏. 无机材料纳米空心球的制备方法研究进展[J]. *功能材料*, 2006, 37(3): 345 - 350.
- [43] Liang J Z. Tensile and impact properties of hollow glass bead filled PVC composites[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2002, 287(9): 588 - 591.
- [44] Liang J Z. Mechanical properties of hollow glass bead filled ABS composites[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2005, 18(5): 407 - 416.
- [45] Liang J Z. Tensile and flexural properties of hollow spheres-filled ABS composites[J]. *Journal of Elastic Plastics*, 2005, 37(4): 361 - 370.
- [46] Liang J Z. Impact fracture behavior and morphology of hollow glass bead filled ABS composites[J]. *Journal of ASTM International*, 2006, 3(4): 1 - 7.
- [47] Liang J Z. Tensile properties of hollow glass bead filled polypropylene composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104(3): 1697 - 1701.
- [48] Liang J Z, Li F H. Measurement of thermal conductivity of hollow glass bead filled polypropylene composites[J]. *Polymer Testing*, 2006, 25(4): 527 - 531.



- [49] Liang J Z, Li F H. Simulation of heat transfer in hollow glass bead filled polypropylene composites by finite element method[J]. *Polymer Testing*, 2007, 26: 419 – 424.
- [50] Kingery W D. Thermal Conductivity: XIV, Conductivity of multicomponent systems [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1959, 42(12): 617 – 627.
- [51] Russell H W. Principles of heat flow in porous insulation [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1953, 18: 1 – 5.
- [52] Loeb A L. A theory of thermal conductivity of porous materials [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1954, 37(2): 96 – 99.
- [53] Liang X G, Qu W. Effective thermal conductivity of gas-solid composite materials and the temperature difference effect at high temperature [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1999, 42: 1885 – 1893.
- [54] Bruggeman D. The calculation of various physical constants of heterogeneous substances. I. The dielectric constants and conductivities of mixtures composed of isotropic substances [J]. *Annals of Physics*, 1935, 24: 636 – 640.
- [55] Nielsen L E. Thermal conductivity of particulate-filled polymers [J]. *Journal of Applied Polymeric Science*, 1973(17): 3819 – 3820.
- [56] Cheng S C, Vachon R I. A technique for predicting the thermal conductivity of suspensions: Emulsions and Porous Materials [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1970(13): 537 – 546.
- [57] Jefferson J B. Thermal conductivity of graphite silicone oil and graphite-water suspensions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1958(50): 1589 – 1592.
- [58] Progelhof R C. Methods for predicting the thermal conductivity of composite systems [J]. *Polymer Engineering and Science*, 1976, 16(9): 615 – 625.
- [59] 陈则韶, 钱军, 叶一火. 复合材料等效导热系数的理论推算 [J]. *中国科学技术大学学报*, 1992, 22(4): 416 – 423.
- [60] Agari Y, Uno T. Estimation on thermal conductivities of filled polymers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1986(32): 5705 – 5712.
- [61] Agari Y, Ueda A, Tanaka M, Nagai S. Thermal conductivity of a polymer filled with particles in the wide range from low to super-high volume content [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1990, 40: 929 – 941.
- [62] Agari Y, Ueda A, Nagai S. Thermal conductivity of a polymer composite [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 49: 1625 – 1634.
- [63] Karthik Ramani, Aparna Vaidyanathan. Finite element analysis of effective thermal conductivity of filled polymeric composites [J]. *Journal of Composite Materials*, 1995, 29(13): 1725 – 1740.
- [64] Bakker K. Using the finite element method to compute the influence of complex porosity and inclusion structures on the thermal and electrical conductivity [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1997, 40(15): 3503 – 3511.
- [65] Suvorov S A, Fishchev V N, Kapustina S N, Kopylova S V, Nekhlouchina M G. Thermal conductivity of composites with a filler of hollow spherical corundum granules [J]. *Refractories and Industrial Ceramics*, 1988, 29(11 – 12): 689 – 693.
- [66] Liang J Z, Li F H. Heat transfer in polymer composites filled with inorganic hollow micro-spheres: I. A theoretical model [J]. *Polymer Testing*, 2007, 26(8): 1025 – 1030.