

导热绝缘高分子复合材料中填料的研究进展

吕 勇, 罗世永, 许文才

(北京印刷学院 包装材料实验室, 北京 102600)

摘要: 工业生产和科学技术发展对导热材料提出了新的更高要求, 除导热性外, 希望材料具有优良的综合性能。填充型导热绝缘高分子复合材料具有价格低廉、且易加工成型, 经过适当的工艺处理或配方调整, 可以应用于特殊领域。在对填充型导热绝缘高分子复合材料的应用研究进展综述的同时, 主要探讨了填料种类、填料比例、填料颗粒大小、填料形状、填料表面特征等对导热绝缘高分子材料的导热性能影响。

关键词: 导热填料; 导热绝缘; 复合材料

中图分类号: TB324

文献标识码: A

文章编号: 1004-8626(2008)02-0076-03

Progress in Fillings Applied to Insulating and Thermally Conductive Polymer Composite

L V Yong, LUO Shi-yong, XU Wen-cai

(Lab of Packaging Material and Technology, Beijing Institute of Graphic and Communication, Beijing 102600, China)

Abstract: With the great development on industrial manufacture and technology, new thermally conductive materials are needed meantime, excellent integrated performance should be provided with besides highly thermal conductivity. Due to the advantage of low cost and simply molding, insulating and thermally conductive polymer composite can be used in especial field through appropriate processing or desirable. Fillings applied to insulating thermal conductive polymer composite are reviewed. The types of the fillings, the proportion in the composition, the diameter, the shape of the filling and the characteristic of the surface are also mainly discussed.

Key words: thermal conducting filler; thermally conductive & insulating; polymer composite

随着集成技术和组装技术的快速发展, 电子元器件、逻辑电路的体积越来越小, 迫切需要散热性好的高导热绝缘材料。高导热性的高分子材料由于具有良好的导热性和优异的绝缘性, 且拥有质

轻、易加工成型、抗冲击、耐化学腐蚀、热疲劳等优秀性能, 是现在导热绝缘材料研究的热点^[1]。纯的高分子材料不能直接胜任高导热绝缘材料, 因为高分子材料大多是热的不良导体。目前具有导热功能、又具备其他特殊性能的复合材料, 是现在导热材料的发展方向^[2]。在聚合物中填充高导热性的无机填料, 是制备导热绝缘高分子复合材料比较常用的方法^[3]。

本文将从填充型高分子复合材料的填料出发, 对填料种类、填料比例、填料颗粒大小、填料形状、填料表面特征以及导热性能的国内外近十年的发展进行综述。由于高分子导热绝缘材料介电常数均大于 $10^9 \cdot \text{m}$, 击穿电压较高, 绝缘性能一般能满足实际需要, 所以此种材料在应用时, 主要关注的是其导热性能。

1 导热绝缘高分子复合材料中填料种类研究进展

填料的种类不同其导热机理也不同, 金属填料是靠电子运动进行导热, 而非金属填料的导热主要依靠声子, 其热能扩散速率主要取决于邻近原子或结合基团的振动。非金属可分为晶体非金属和非晶体非金属两类; 晶体非金属其热导率次于金属。在强共价键结合的材料中, 在有序的晶体晶格中传热是比较有效的, 尤其在很低的温度下, 材料具有良好的热导率; 但随着温度升高, 晶格的热运动导致抗热流性增加, 从而降低热导率。

1.1 金属材料填充型导热绝缘高分子复合材料

在对于材料绝缘性能要求不是很高的场合, 金属材料也可以作为高分子复合材料的填料。在金属填充的导热高分子复合材料中, 常用的金属粉末有银、铜、锡、铝、铁等。用金属粉(如铝粉)和低熔点无机粉末(如低熔点玻璃)以及氟树脂(如 PTFE)可制备具有良好导热性、高冲击性和模塑稳定性的材料^[4]; 将以上三者以 4 3 3 的质量比在球

收稿日期: 2007-09-27

基金项目: 北京市属高等学校人才学术创新团队资助项目
PHR(17000168)

磨机中进行研磨共混,在5 MPa下进行模压成型,然后在380℃下烧结,制得内含金属粉的氟树脂以及无机物质组成的互穿网络,该材料可以广泛用于涂层、过滤器、热传导器及滑动材料。美国Amy Holrook^[5]曾报道用薄铝片填充聚丙烯和酚醛树脂,其热导率接近纯铝的80%,不过选用铝粉不是球状颗粒粉末,其颗粒尺寸具有一定的长径比(40

1),铝粉的加入量为18%~22%(体积含量)时,则具有优良的导热性能。日本专利报道^[6],将环氧树脂、固化剂和直径40μm的铝粉以100:8:34的质量比混合,浇铸成型,可制得导热系数为4.60 W/(m·K),具有优良尺寸稳定性的产品,其拉伸强度为81 MPa,压缩强度为215 MPa。将环氧树脂与铝粉和液体橡胶型增韧剂混合,可制得具有优良导热性能和冲击性能的环氧树脂产品。Mihai Rusu等^[7]人研究了铁粉复合HDPE材料的导热性能,当铁粉体积含量大于16%时,Fe/HDPE复合材料的导热系数迅速增大,这主要是因为铁粉彼此连接起来形成了导热链。

1.2 无机填料填充型导热绝缘高分子复合材料

在无机填料填充的导热塑料中,常用的无机填料为石墨、陶瓷、碳纤维、炭黑、Al₂O₃、MgO、AlN等。但是,为了使高分子复合材料在导热的同时具有绝缘性,往往不加石墨、炭黑等电导率高的填料。Y. Agari, A. Ueda, M. Tanaka等^[8]以低密度聚乙烯为基材,以65μm和80μm的Al₂O₃的混合物为填料,通过粉体混合(Al₂O₃体积分数为70%),熔体浇铸成型制得导热系数为4.60 W/(m·K)的导热高分子材料。Wenho Kim, Jong-Woo Bae等^[9]以线性酚醛环氧树脂为基体树脂,以AlN为导热填料,线性酚醛树脂为固化剂,制备出含AlN体积分数为70%、导热系数高达14 W/(m·K),介电系数很低,膨胀系数很小的微电子封铸材料。另外,在高分子材料中加入复合导热助剂,可大幅度提高材料的热导率。目前使用的导热助剂分两类:一种为陶瓷,加入后能达到中等热导率(2 W/(m·K));另一种为碳纤维,加入后可达到更高的热导率(10 W/(m·K))^[10]。

1.3 导电有机物填充型导热绝缘高分子复合材料

导电有机物通常是指聚乙炔、聚亚苯基硫醚、聚噻吩等。用导电性有机物做填料可以改善材料的相容性、加工性和导热性能,并可以减小材料的密度;且导电有机物质在不纯的情况下将成为绝缘体^[11]。

2 导热绝缘高分子复合材料中填料比例的研究进展

当导热填料的填充量很小时,导热填料之间不能形成真正的接触和相互作用,这对高分子材料导热性能的提高几乎没有意义。只有在高分子基体中,导热填料的填充量达到某一临界值时,导热填料之间才有真正意义上的相互作用,体系中才能形成类似网状或链状的形态——即导热网链。

汪雨荻等^[12]在聚乙烯(PE)中填充氮化铝,并考察其导热性能;在电镜下观察到AlN与PE结合处存在间隙,这表明AlN不浸润PE。AlN/PE复合材料在AlN体积分数小于12%时,其热导率基本保持不变;当AlN体积分数在12%~24%时,热导率增长较快;当体积分数大于24%后,热导率增长又变慢;当AlN体积分数达到30.2%时,复合材料的热导率趋于平衡,能达到2.44 W/(m·K)。

Giuseppe P等^[13]利用新型渗透工艺制备了AlN/PS互穿网络聚合物。将液泡状态PS单体及引发剂持续渗透到多孔性AlN中至平衡态,在氩气气氛中100℃、4h使PS完成聚合。从微观上在AlN骨架上形成了一个渗透平衡的聚合物网络结构,即使PS体积分数低至12%也可形成网络结构。材料热导率随AlN用量增加而升高,在高用量时趋于平衡。PS体积分数为20%~30%时,材料同时获得高热导率和良好韧性。

3 导热绝缘高分子复合材料中填料颗粒大小,填料形状,填料表面特征的研究进展

导热填料表面经偶联剂或表面处理剂处理后,可以提高导热填料与基体之间的相容性,从而提高基体材料的导热性能且不显著降低其力学性能。导热填料经超细微化处理可以有效提高其自身的导热性能;同时使用一系列粒径不同的粒子,让填料间形成最大的堆砌度,可以提高复合材料的导热性能。在材料的导热过程中,关键是要形成导热网链。当导热网链的取向与热流方向一致时,导热性能提高很快;体系中在热流方向上未形成导热网链时,会造成热流方向上热阻很大,导热性能很差;因此,如何在体系内最大程度地在热流方向上形成导热网链,是提高导热高分子材料导热性能的关键。

唐明明等^[14]研究了Al₂O₃的表面处理及粒子尺寸对丁苯橡胶(SBR)导热橡胶性能的影响;结果表明,随着微米Al₂O₃填充份数的增加,SBR的导

热系数增大,但其加工性能和物理力学性能下降;用硅烷偶联剂和钛酸脂偶联剂处理后的微米 Al_2O_3 填充剂对导热橡胶的导热性能的影响不显著;在相同填充量下,采用纳米 Al_2O_3 填充比用微米 Al_2O_3 填充的导热橡胶具有更好的导热性能和物理力学性能。

张立群等^[15]系统研究了不锈钢短纤维、片状石墨、短碳纤维、铝粉、 Al_2O_3 粉等5种导热填料对天然橡胶为基质的复合材料的静态导热性能、动态温升物理力学性能的影响。结果表明,以石墨为导热填料时,所得导热橡胶导热系数最大,当石墨质量分数达50%时,其导热系数为 1.13 W/(m·K) 。

中国科学院化学研究所的汪倩等^[16]人在提高室温硫化硅橡胶导热性能方面做了一系列研究工作;发现选择高导热系数的填料,更重要的是通过填料在硅橡胶中堆积致密模型的设计和计算及选择合理的填料品种、填料粒径及粒径的分布,可以使室温硫化硅橡胶的导热系数高到 $1.3\sim2.5\text{ W/(m·K)}$,达到国际先进水平。

Xu Y S等^[17]研究了 AlN 粉末及晶须填充的环氧、聚偏氟乙烯(PVDF)复合塑料导热性能,发现加 $7\mu\text{m}$ 粒子和晶须以25:1质量比混合,总体积为60%时,PVDF热导率达 11.5 W/(m·K) 。用硅烷偶联剂处理粒子表面,因粒子/环氧界面改善减少了热阻,则环氧热导率可以达到 11.5 W/(m·K) ,提高了97%;但是, AlN 加入降低了材料拉伸强度、模量及韧性,在水中浸泡后发生降解。

Yu S Z等^[18]研究了 $\text{AlN}/\text{聚苯乙烯(PS)}$ 体系导热性能,将 AlN 分散到PS中,环绕、包围PS粒子,发现PS粒子大小影响材料热导率,2mm的PS粒子比0.15mm粒子体系热导率高,因粒子尺寸愈小,等量PS需更多 AlN 粒子对其形成包裹,从而形成导热通道。 AlN 加入显著提高PS热导率,含20% AlN 且PS粒子为2mm时,体系的热导率为纯PS的5倍。

4 结语

作为电子热界面和热封装材料的导热绝缘高分子复合材料具有极其广阔的应用前景。然而,与其他导热材料相比,现在的导热绝缘高分子复合材料普遍具有导热率低的缺点。因此,使用新型导热填料,合适填料的粒径和比例,填料表面特性,新型复合技术,将是导热绝缘高分子复合材料的发展方

向;尤其是利用纳米复合技术来大幅度提高热导率、抗热疲劳性,这将使导热绝缘复合材料的性能得到质的飞跃。

参考文献:

- [1] 储九荣,张晓辉,徐传骥.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):17-21.
- [2] 周文英,齐暑华,徐春潮,等.绝缘导热高分子复合材料研究[J].塑料工业,2005(33):99-102.
- [3] 李侃社,王琪.导热高分子材料研究进展[J].功能材料,2002,33(2):136-141.
- [4] Nakamura Takifusa. Highly Filled Fluor polymers: Jpn, JP01168748[P]. 1989-04-07.
- [5] 石彤非,李树忠.填充型导热塑料[J].高分子材料科学与工程,1994,10(3):8-13.
- [6] Sugimoto Toshio, Kawaguchi Sadahiko. Castable Epoxy Compositions and Their Cured Products: Jpn, JP0157718[P]. 1994-07-06.
- [7] Mihai Rusu, Nicoleta Aofian, Daniela Rusu. Properties of iron powder filled high density polyethylene [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001(21):469-487.
- [8] Agari Y, Ueda A, Nagai S. Thermal Conductivity of a Polymer Filled with Particles in the Wide Range from Low to Superhigh Volume Content [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1990(10):929-941.
- [9] Wonho Kim, Jong-too Bae. Thermally Conductive EMC (Epoxy Molding Compound) encapsulation[J]. Polymer Engineering and Science: 1999,39(4):756-766.
- [10] 叶昌明,陈永林.热传导聚合物基复合材料的研究进展[J].化工新型材料,2003(2):45-48.
- [11] 叶昌明,陈永林.热传导高分子复合材料的导热机理、类型及应用[J].中国塑料,2002,16(2):14-17.
- [12] 汪雨荻,周和平,乔梁,等. $\text{AlN}/\text{聚乙烯}$ 复合基板的导热性能[J].无机材料学报,2000,15(6):1030-1036.
- [13] Giuseppe Pezzotti, Ikuko Kamada, Sadao Miki. Thermal conductivity of $\text{AlN}/\text{polystyrene}$ interpenetrating networks [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20(8):1197-1203.
- [14] 唐明丽,容敏智. Al_2O_3 的表面处理及粒子尺寸对SBR导热橡胶性能的影响[J].合成橡胶工业,2003(3):104-107.
- [15] 张立群,耿海萍,朱虹,等.导热高分子材料的研究和开发进展[J].合成橡胶工业,1998,21(4):207-211.
- [16] 汪倩,杨始燕,谢泽民,等.高导热室温硫化硅橡胶和硅脂[J].有机硅材料,2000,14(1):5-7.
- [17] Yunsheng Xu, D. D. L. Chung, Cathleen Mroz. Thermally conducting aluminum nitride polymer matrix composites [J]. Composites, 2001, 32(12):1749-1757.
- [18] Suzhu Yu, Peter Hing, Xiao Hu. Thermal conductivity of polystyrene-alposite [J]. Composites, 2002, 33(2):289-292.

(责任编辑:周宇)