

氧化铝在导热绝缘高分子复合材料中的应用

李 冰¹ 刘 琴²

(1.桂林工学院, 桂林, 541004; 2.南京市化学工业研究设计院有限公司, 南京, 210006)

摘 要 综述了导热聚合物的导热机理、作为导热绝缘填料的氧化铝的形态和表面处理及其在绝缘导热聚合物复合材料中的应用。

关键字 氧化铝 高分子复合材料 导热性 填料 综述

The Application of Al_2O_3 in Thermal Conducting and Insulating Polymer Composite

Li Bing¹ Liu Qin²

(1.Guilin Engineering College, Guilin, 541004;

2.Nanjing Institute of Chemical Industrial Research and Design Co., Ltd, Nanjing, 210006)

Abstract: Aluminum oxide is used in thermal insulating adhesives ,rubbers, plastics and coatings as athermal conductive fillers. In this paper,the thermal conductive mechanism and the applications of aluminum oxide, as athermal conductive fillers, was summarized.

Keywords: aluminum oxide; polymer composite; thermal conductivity; filler; review

随着集成技术和微封装技术的发展, 电子元件和电子设备向小型化和微型化方向发展, 电子设备所产生的热量迅速积累、增加。为保证电子元件在使用环境温度下仍能高可靠性地正常工作, 需要开发导热绝缘高分子复合材料替代传统高分子材料, 作为热界面和封装材料, 迅速将发热元件热量传递给散热设备, 保障电子设备正常运行。

1 填料的导热机理

高分子材料本身的热传导系数比较小, 所以填充型高分子复合材料导热性能主要依赖于填充物的导热系数、填充物在基体中的分布以及与基体的相互作用。填料用量较小时, 填料虽均匀分散于树脂中, 但彼此间未能形成相互接触和相互作用, 导热性提高不大; 填料用量提高到某一临界值时, 填料间形成接触和相互作用, 体系内形成了类

似网状或链状结构形态, 即形成导热网链。当导热网链的取向与热流方向一致时, 材料导热性能提高很快; 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, 导致材料导热性能很差^[1]。

制造具有优良综合性能的导热材料一般有两种途径: 一种是合成具有高热导率的结构聚合物; 另一种是在聚合物中填充高导热性的填料。后者比较常见, 一般都是用高导热性的金属或无机填料对高分子材料进行填充。氧化铝(Al_2O_3)通常作为填料应用于绝缘导热高分子复合材料^[2]。

2 氧化铝的形态及表面处理

2.1 氧化铝作为导热绝缘材料的特点

具有导热电绝缘性能的填料很少, 常见的几种及其热导率分别见表 1。实验研究证明, 当填料与基体热导率之比大于 100 时, 提高填料导热系数已意义不大。这就意味着应用电绝缘填料如 Al_2O_3 、 MgO 、 BeO 、 AlN 等可制备具有较高导热性能

收稿日期: 2007- 10- 07

的电绝缘复合材料^[4]。与其他填料相比, Al_2O_3 的导热率不高, 但是其价格较低, 来源较广, 填充量较大, 常用作绝缘导热聚合物的填料。 Al_2O_3 通常单独使用或与其他填料混合使用。

表 1 常见的导热绝缘填料及其热导率
Tab.1 Some common heat conductive fillers and their thermal conductivities

填料	分子式	热导率/($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
氮化铝	AlN	320
碳化硅	SiC	270
氧化铍	BeO	219
氧化镁	MgO	36
氧化铝	Al_2O_3	30

2.2 Al_2O_3 的形态

Al_2O_3 主要有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三种形态。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是低温形态的呈鳞状的立方晶形结构, 它在 1 000 °C 以上开始转化为高温型的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 实际上并不是 Al_2O_3 的一种变体, 而是一种含碱金属或碱土金属的铝酸盐, 晶形为六方结构, 晶体形态呈聚片双晶发达的薄片状或板状。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是各种 Al_2O_3 变体中最稳定的结晶形态, 晶形为六方结构, 晶体形态呈柱状、粒状或板状。一般所指 Al_2O_3 的性质主要是指 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的性质^[9]。

2.3 Al_2O_3 的表面处理方法

Al_2O_3 常用偶联剂或表面处理剂进行表面处理, 以提高树脂基体和填料的相容性, 从而提高基体材料的导热性能和在不显著降低其力学性能。如周文英^[6]用的钛酸酯偶联剂处理 SiC 及 Al_2O_3 粉末, 张晓辉^[7]等用偶联剂表面处理 Al_2O_3 粒子后填充环氧胶粘剂, 与未经表面处理直接填充所得的环氧胶粘剂相比, 其热导率提高了 10%, 获得的最大热导率为 $1.236 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 。

3 氧化铝在导热绝缘材料中的应用

Al_2O_3 常用作绝缘导热聚合物的填料, 广泛应用于导热塑料、导热橡胶、导热粘合剂、导热涂料。

3.1 导热塑料

麦堪成^[8]等研究表明加入 Al_2O_3 使聚丙烯 (PP) 的导热系数提高, 且 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PP}$ 复合材料的

导热系数随 Al_2O_3 用量增加而提高。加入第 3 组分 Cu、ZnO、Al 和石墨, 进一步提高 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PP}$ 复合材料的导热系数。用接枝 PP 作为基体的复合材料导热性能比 PP 的高, 但接枝 PP 与 PP 共混物作为基体的复合材料的导热系数反而低于 PP 的导热系数。

3.2 导热橡胶

汪倩^[9]等人研究了 Al_2O_3 、SiC 两类导热填料以及填料的粒径分布对室温硫化硅橡胶和硅酯的导热性能和粘度的影响。结果发现选用不同粒径的 SiC 和 Al_2O_3 导热填料对体系填充可得到高导热性室温硫化硅橡胶和硅酯, 且工艺性能良好。潘大海^[10]等以聚二甲基硅氧烷为基础胶, 以氮化硅、氮化铝和 Al_2O_3 为导热填料, 制备了填充型双组分室温硫化(RTV-2)导热硅橡胶。研究了填料氮化硅/氧化铝或氮化铝/氧化铝并用对 RTV-2 硅橡胶导热性能、加工性能及力学性能的影响。结果表明, 当填料的总体积分数为 45% 时, 对于氮化硅/氧化铝填充体系, 随着体系中氧化铝体积分数的增加, RTV-2 导热硅橡胶的热导率先升后降, 拉伸强度先增后减, 而断裂伸长率则呈逐渐升高的趋势, 基料的黏度先减后增。Wang^[11]等用不同粒径的 Al_2O_3 与 SiC 并用, 在室温下填充硅橡胶, 填料总量为 55 份时, 混炼胶具有较低的黏度, 硫化后硅橡胶的热导率为 $1.48 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。另外, 加大填料的用量且控制其粒径分布, 可制得热导率为 $2 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 的室温硫化硅橡胶。

唐明明^[12]在研究中发现随着微米 Al_2O_3 填充份数的增加, SBR 的热导率增大, 但其加工性能和物理力学性能下降; 用硅烷偶联剂 KH-570, KH-550, A-151 和钛酸酯偶联剂 TM-S105 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导热性能和物理力学性能; 在合适的比例下, 纳米氧化铝与微米氧化铝混合填充的导热橡胶其导热效果优于单纯使用微米粒子填充的橡胶。张立群^[13]等人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(NR)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 Al_2O_3 可以明显提高 NR 的静态导热系数, 并且用量越高, 导热系数越大。 Al_2O_3

填充的 NR 动态温升仍高于对比胶料, 且实验时间越长, 温升越高。

3.3 导热绝缘涂料

周文英^[9]以环氧改性有机硅树脂为基体, 氮化硅、氧化铝混合填料为导热粒子制备了导热绝缘涂料。在 40%总填料用量及氧化铝占总用量的 20%时, 涂层获得最大热导率 $1.25 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 此用量下拉伸性能及断裂延伸率下降, 室温附着力达 $572.2 \text{ N}/\text{cm}^2$, 涂层介电常数 5.7, 体积和表面电阻率分别为 $3 \times 10^{13} \cdot \text{cm}$ 和 4.3×10^{13} , 涂层可长期在 200 °C 下使用, 显示出良好的电绝缘性。与不使用导热填料的环氧改性有机硅树脂涂层相比具有较高的传热能力。

3.4 绝缘导热胶粘剂

张晓辉^[14]等分别用 SiC、AlN、 Al_2O_3 填充环氧胶粘剂, 发现填料份数存在一临界点, 将临界点归因于材料内部有效导热网络的建立。由于 SiC 价格低, 热导率高, 填充份数为 53.9%时, 热导率为 $4.234 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 力学性能较好。王铁如^[15]等将 Al_2O_3 、BN 加入到环氧树脂中制成导热绝缘胶。章文捷^[16]等研究了 Al_2O_3 、AlN 混合填充的有机硅灌封料, 制得了热导率达 $0.89 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的灌封料。周文英^[17]等以增韧的酚醛环氧树脂为基体树脂, 以 1:4:3 质量比组成的 AlN、 B_4C 、 Al_2O_3 混杂粒子为导热填料, 制备了一新型绝缘导热胶粘剂。发现填料用量为 40%时胶粘剂的热导率为 $0.99 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 热阻为 $0.70 \text{ }^\circ\text{C}/\text{W}$, 介电常数 6, 体积电阻率 $4.6 \times 10^{12} \cdot \text{cm}$, 击穿电压达 $12 \text{ kV}/\text{mm}$, 20 °C, 200 °C, 250 °C 下的剪切强度分别为 13.0 MPa , 10.0 MPa , 5.65 MPa 。研究结果表明该胶具备良好的电绝缘及力学性能, 可以长期在 150 °C 下使用, 与不加导热填料的相同胶粘剂相比, 具有良好的导热能力。谭茂林^[18]用 Al_2O_3 填充有机硅改性环氧树脂测得 100 °C 时的导热系数为 $0.64 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 。

4 结语

Al_2O_3 常用作绝缘导热聚合物的填料, 广泛应用于导热塑料、导热橡胶、导热粘合剂、导热涂料, 但纳米 Al_2O_3 的应用报道不多。唐明明^[12]发现在相

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导热性能和物理力学性能。随着纳米复合技术的发展, 可以预见纳米 Al_2O_3 的研究、纳米 Al_2O_3 与聚合物基体复合新技术的开发和应用等将成为今后的研究方向。

参考文献

- [1] 周文英, 齐暑华, 涂春潮, 等. 绝缘导热高分子复合材料研究[J]. 塑料工业, 2005, 33: 99~102
- [2] 张雷, 李冬光. 填充型高分子复合材料导热性能研究[J]. 郑州大学学报(理学版), 2006, 38(1): 105~109
- [3] 杨海涛, 魏伯荣, 闫刚, 等. 高分子材料热导率影响因素分析[J]. 塑料工业, 2005, 33(10): 1~4
- [4] 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
- [5] 顾立德. 特种耐火材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000
- [6] 周文英, 齐暑华, 王彩凤, 等. 高温导热绝缘涂料[J]. 复合材料学报, 2007, 24(2): 28~32
- [7] 张晓辉. 电工高分子材料导热特性和机理的研究[D]. 西安: 西安交通大学, 1999
- [8] 麦堪成, 蔡泽伟. Al_2O_3 /聚丙烯复合材料的导热性能研究[J]. 塑料, 2006, 35(3): 30~33
- [9] 汪倩, 高伟, 谢择民. 高导热室温硫化硅橡胶和硅脂[J]. 有机硅材料, 2000, 14(1): 5~7.
- [10] 潘大海, 刘梅. 填料并用对双组分室温硫化导热硅橡胶性能的影响[J]. 有机硅材料, 2005, 19(5): 15~17
- [11] Wang Qiay, Gao Wei, Xie Ze-min. Highly Thermally Conductive Room-temperature-vulcanized Silicone Rubber and Silicone Grease [J]. J Appl Polym Sci, 2003, 89(9): 2397~2399
- [12] 唐明明, 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, 26(2): 104~107
- [13] 张立群, 耿海萍, 朱虹, 等. 导热天然橡胶的研究[J]. 合成橡胶工业, 1998, 21(4): 207~211
- [14] 张晓辉, 徐传骧. 新型电力电子器件封装用导热胶粘剂的研究[J]. 电力电子技术, 1999, (5): 61~62
- [15] 王铁如, 唐国瑾. 导热绝缘胶的研制和应用方法[J]. 电子工程师, 1999, (8): 37~38
- [16] 章文捷, 马静. 绝缘导热有机硅灌封材料的研制与应用[J]. 电子工艺与技术, 2004, 25(1): 30~32
- [17] 周文英, 齐暑华, 赵红振, 等. 复合绝缘导热胶粘剂研究[J]. 中国胶粘剂, 2006, 15(11): 22~25
- [18] 谭茂林, 陈建, 张一烽. 导热绝缘胶粘剂的研制[J]. 航空精密制造技术, 2005, 41(3): 54~56