

混杂填料填充导热硅橡胶性能研究

Properties of Heat Conductive Silicone Rubber
Filled with Hybrid Fillers

周文英^{1,3}, 齐暑华¹, 涂春潮², 王彩凤³,
袁江龙³, 郭建³ (1 西北工业大学 理学院应用化学系, 西安 710072;
2 北京航空材料研究院, 北京 100095; 3 西安向阳航天材料股份有限公司, 西安 710025)
ZHOU Wen-ying^{1,3}, QI Shu-hua¹,
TU Chun-chao², WANG Cai-feng³, YUAN Jiang-long³,
GUO Jian³ (1 Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern
Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2 Beijing Institute of Aeronautical Materials,
Beijing 100095, China; 3 Xi'an Sunward Aerospace Materials Co., Xi'an 710025, China)

摘要: 以甲基乙烯基硅橡胶为基胶, 选用不同粒径氮化硅粒子和碳化硅晶须为填料制备了导热硅橡胶。研究表明: 大小粒子以最佳比例进行混合填充时橡胶可获较高热导率, 并采用 Hasselman 模型和等效粒径概念来研究混合粒子体系的热导率; 将碳化硅晶须和氮化硅粒子并用, 在较低用量下体系呈现较高热导率。此外, 随混合填料用量增加橡胶热膨胀系数降低, 热稳定性提高。
关键词: 硅橡胶; 氮化硅; 碳化硅晶须; 热导率; 热膨胀系数
中图分类号: T Q330.38; T Q333.93 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2006) 08-0015-05

Abstract: The heat conductive silicone rubber with vinyl endblocked polymethylsiloxane as basic gum and silicone nitride (Si_3N_4) of different particle sizes and silicon carbide whisker as fillers was prepared. The results showed that the silicone rubber incorporated with a mixture Si_3N_4 at a preferable mass ratio exhibited better thermal conductivity compared with the case where filler with a single particle size was used; the Hasselman model and the equivalent particle diameter concept were employed to investigate the thermal conductivity of composites. Furthermore, combined use of Si_3N_4 particles and SiC whisker gived composites with higher thermal conductivity compared with Si_3N_4 particle used alone at lower filler volume fraction. In addition, the thermal stability increased with increasing hybrid fillers content, while coefficient of thermal expansion(CTE) decreased.
Key words: silicone rubber; silicon nitride; silicon carbide whisker; thermal conductivity; CTE

导热材料广泛应用于航空、航天、电子、电气领域中需要散热和传热的部位, 随工业生产和科学技术的进步, 对其性能提出了更高的要求, 希望其既能为电子元器件提供安全可靠的散热途径, 又能起到绝缘、减震的作用。在这方面导热橡胶具有特殊的优势, 导热橡胶多是以硅橡胶为基体, 用于制造与电子电器元件接触的部件, 它既提供了系统所需的高弹性和耐热性, 又可将系统的热量迅速传递出去^[1]。导热性能的提高通常伴随着散热性能的优化, 热界面材料(Thermal Interfacial Material, TIM)使用的导热硅橡胶是侧重导热性能的一类橡胶基复合材料, 因具有较高导热率、良好弹性、电绝缘、受低压易变形、密封性好等特点替代普通高分子, 用于元器件散热时能有效填充界面间

的空隙, 祛除冷热界面间空气, 可将散热器功效提高 40% 以上, 对于航空、航天电子设备的小型化、密集化及提高其精度和寿命很关键^[2]。
本研究以甲基乙烯基硅橡胶为胶料, 微米氮化硅(Si_3N_4)粒子、碳化硅晶须(SiC_w)为导热填料制得了具有高热导率、低热膨胀系数、高热稳定性的用作弹性热界面材料使用的导热橡胶。
1 实验部分
1.1 原材料
甲基乙烯基硅橡胶: 101B, 晨光化工研究院; 气相白炭黑: 沈阳化工股份有限公司; 羟基硅油: cp, 成都有机硅中心; 硫化剂: 2, 5-二甲基-2, 5-二

叔丁基过氧化己烷 (DBPMH), cp, 西北橡胶研究院。偶联剂: KH-550, 南京翔飞化学公司; Si₃N₄: 河北三河新宇陶瓷新材料公司; SiC 晶须: 自贡科瑞

德新材料有限责任公司。导热填料和硅橡胶的物理性能如表 1 所示。

表 1 填料和硅橡胶物理性能

Table 1 Properties of fillers and silicone rubber

Property	Density/(g • cm ⁻³)	CTE/10 ⁻⁶ K ⁻¹	Dielectric constant	Thermal conductivity/(W • m ⁻¹ K ⁻¹)	Particle size/μm
Si ₃ N ₄	3.26	2.8	8.3	120	5, 25
SiC _w	3.18	4.7		80	d= 0.1~ 0.3, L= 5~ 20
Silicone rubber	1.05	300	3.5	0.2	

1.2 制样

配方: 硅橡胶 100g, 白炭黑 20g, 碳酸钙 5g, 硫化剂 0.5~ 1g, 羟基硅油适量, 导热填料变量。采用过氧化物(DBPMH)作硫化剂, 高温下 DBPMH 分解产生自由基, 引发硅橡胶乙烯基团交联硫化。

将硅橡胶加入混炼机, 包辊后依次加料, 最后加入 Si₃N₄, SiC_w 和固化剂。继续研磨至均匀, 得到导热硅橡胶胶料, 在平板硫化机上硫化, 一段硫化条件: (165 ±5) °C下, 压力为 6MPa, 15min, 按照测试样品尺寸截取测试样。

1.3 设备与仪器

双滚筒混炼机: SK-160B, 上海橡胶机械厂; 压力成型机: SL-45, 上海第一机械厂; 拉力试验机: ZMGI 250, 深圳三思公司; 热导率仪: LFA427, Netzsch, 德国。热膨胀系数: 石英膨胀计, 无锡科教仪器厂; TGA: Q50, 美国 TA 仪器公司。

1.4 性能测试

拉伸强度参照 GB/T 528- 1992; 热导率测试参照 GB/T 11205- 1989; 热膨胀系数参照 GB1036- 89。

2 结果与讨论

作为 TIM 使用的硅橡胶须具备较高热导率、良好热稳定性、低热膨胀系数(CTE)、受压易变形、形状适应性强等特点^[3]。

2.1 填充橡胶热导率

固体内部导热载体分为电子、声子、光子三种。金属晶体因存在大量自由电子其热导率很高。晶体导热是通过排列整体的晶粒热振动来实现, 通常用声子概念来描述。非金属材料中, 晶体由于微粒远程有序性比非晶体大得多, 故导热性也较好。结晶型聚合物由于结晶度高, 导热系数远比非晶聚合物高; 非晶聚合物因声子自由程很小, 故导热率很低。

2.1.1 氮化硅填充硅橡胶热导率

对导热硅橡胶来说, 热导率取决于橡胶和导热填料的共同作用。分散于橡胶中的不同形状的导热填料用量较小时, 虽均匀分散于橡胶中, 但若彼此间未能形成接触和相互作用, 材料导热性提高不大; 当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, 导致材料导热性能差。据报道^[4], 同类粒子填充时大粒子比小粒子更能提高体系热导率。由于相同用量时小粒子比表面很大, 被橡胶包裹的几率大, 彼此连接的几率较小; 而大粒子被橡胶包裹较少, 相互直接接触而形成更畅通导热通路的几率较大, 故热导率提高较快。

本研究选择 5, 25μm 两种大小不同的氮化硅粒子填充硅橡胶, 如图 1 所示。由图 1 可知, 较大的粒径比小粒径更能提高橡胶的热导率。

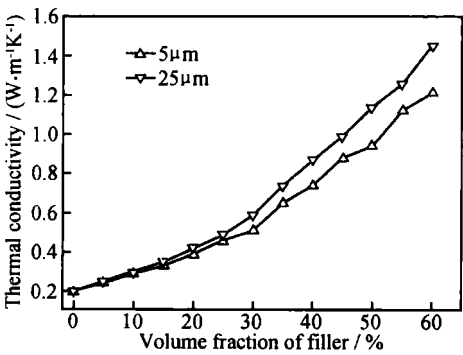


图 1 粒径大小对热导率的影响

Fig. 1 Effect of particle size on thermal conductivity of composites

Si₃N₄ 填充的硅橡胶体系的热导率受到所填充颗粒的粒径分布的影响。在较高填充量时, 填料的粒径分布主要是以填料的 Φ_m (Φ_m = 填料的真实体积/ 填料的表观体积)的形式对本体性能造成影响^[5]; 当填料粒径分布发生变化时其最大堆砌

分数也会随之变化。一种粒径粒子进行某种形式的堆积,再在其中的孔隙中加入另一种粒径的颗粒,可使填料颗粒之间能够致密堆砌,如图 2 所示。当填料达到紧密堆砌时, Φ_m 达到某一极值,此时体系的一些本体性能也会达到极值。作为材料本体性能之一的导热性能随粒径分布的改变也呈现出有规律的变化。可能是由于不同粒径的填料互相配合时,可以形成致密堆砌,从而使体系呈现最佳的导热性能^[6,7]。这可从图 3 所示的 60% (体积分数,下同) 混合粒子填充的硅橡胶试样的断面扫描电镜照片得到反映。

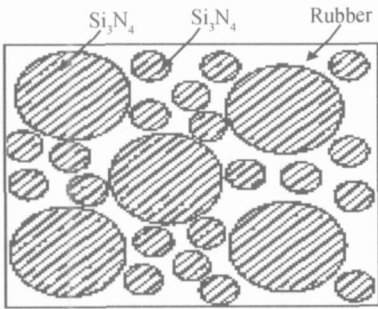


图 2 粒子堆积模型
Fig. 2 Packing model of the filler particles with bigger and smaller size

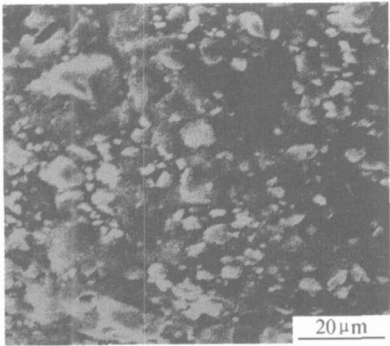


图 3 60% 混合填料填充的硅橡胶 SEM 照片
Fig. 3 SEM image of silicone rubber filled with 60% content of hybrid fillers

在填料用量为 55% 时变换大小粒子比例,测试试样热导率,结果如表 2 所示。

表 2 不同混合比例下填充的橡胶热导率

Table 2 Thermal conductivity of composites filled with hybrid particles at various volume ratio		
$V_{25\mu m} : V_{51\mu m}$	Thermal conductivity / (W · m ⁻¹ · K ⁻¹)	
20 : 80	1.21	
30 : 70	1.36	
40 : 60	1.48	
50 : 50	1.20	
60 : 40	1.02	

由表 2 可知,将大小粒子按照一定混合比例混合填充的硅橡胶热导率比单一粒子填充效果好,不同比例下的不同热导率源于不同比例时粒子大小分布不同,从而影响最大填充分数,在最大堆积分数附近橡胶热导率最大。根据实验可判定大小粒子用量比约为 2/3 时,出现 Φ_m 。

将大小粒子按照 2/3 比例混合,在一系列不同总体积用量填充下,测试填充橡胶的热导率(K_c),借助于 Hasselman^[8] 提出的 EMA (effective medium approximation) 模型来模拟混合填料的热导率。

$$K_c = K_m \{ [2(K_p/K_m - 2K_pR/d - 1)V_p + K_p/K_m + 2K_pR/d - 2] / [(1 - K_p/K_m + 2K_pR/d)V_p + K_p/K_m + 2K_pR/d + 2] \} \tag{1}$$

式中: K_c , K_p , K_m 分别为复合材料、填料粒子、基体的热导率; R 为界面热阻; d 为粒径大小; V_p 为粒子体积分数。

在此模型基础上,张强^[9] 基于复合材料比表面积相等的前提下引入等效粒径 d_e , 这样可以通过式(2)将不同粒径大小(d_1 及 d_2) 的两种混合粒子的粒径转化为等效粒径,用 Hasselman 模型预测复合橡胶的热导率。

$$d_e = V_p d_1 d_2 / (V_1 d_2 + V_2 d_1) \tag{2}$$

图 4 为填料用量对橡胶热导率的影响。由图 4 可知,在较低体积用量下,理论值和实验值吻合得很好,而在填料用量达 25% 后,理论值逐步明显大于实测值。主要原因为:填料为不规则体,不满足理论假设的球状;填料含量较低时可以较均匀分散,而较大含量时彼此间开始聚集,相互间又存在作用力,很难完全均匀地分散在硅橡胶中。

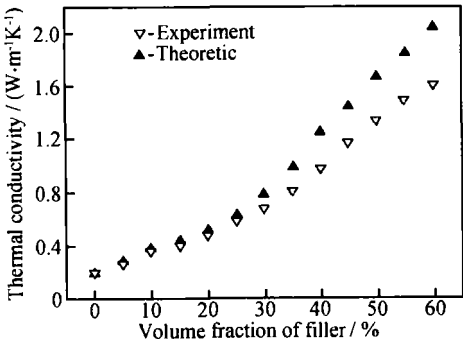


图 4 填料用量对橡胶热导率影响
Fig. 4 Thermal conductivity of composites containing hybrid particles as a function of filler content

2. 1. 2 Si₃N₄/ SiC_w/ 硅橡胶体系热导率

在混合氮化硅填料中加入少量(5.0%) 碳化硅晶须,由于 SiC_w 的长径比较大,晶须能够贯穿数个氮化

硅粒子,彼此间接触的几率显著增大,构成更多的网络结点(见图 5)。故由于协同效应,在橡胶基体中形成更多的导热通路,体系热导率升高。混杂填料填充的硅橡胶热导率曲线如图 6 所示。

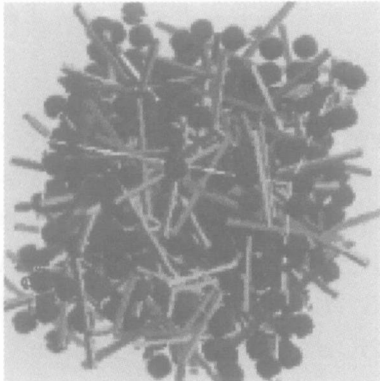


图 5 粒子/晶须堆积模型

Fig. 5 Packing model of mixture of particle/ whisker

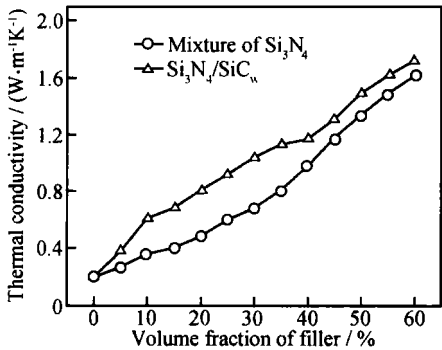


图 6 混合填料填充的硅橡胶热导率

Fig. 6 Thermal conductivity of composites containing hybrid filler

可见加入晶须的混杂填料在较低含量下,体系热导率比不加晶须的高,随用量增加,二者热导率差值逐步缩小。这主要是因为,在低含量下结构型晶须对导热通路的形成贡献比粒子大得多,故热导率差值较大;而在较高用量下,填料粒子间彼此开始相互接触,即填料已开始密堆积,晶须的作用已经不再重要,故二者热导率差值降低^[6]。

偶联剂对热导率和力学性能的影响如表 3 所示。KH-550 改善了填料在基体中的分散状态,增强了和橡胶界面间的作用力,填料经处理后,呈现出较好的润湿性和分散性,故热导率和拉伸强度有所提高^[6]。

2.2 填充橡胶热膨胀系数

加入晶须后由于晶须独特的长径比,和近球状粒子氮化硅相比,与橡胶分子接触的比表面非常大,其相互间作用力也很大,故对橡胶分子的牵制力加强,抑制了橡胶分子的热膨胀,所以添加有晶须的填料体系的 CTE 比单纯粒子体系的 CTE 小。将粒子和晶须进行

表面处理后,增强了填料的分散性和润湿性,填料和橡胶分子间的界面得到有效改善,界面作用力增大,体系的 CTE 稍微降低,如图 7 所示。

表 3 表面处理对不同体积分数
填料/ 硅橡胶热导率和力学性能影响

Filler	Thermal conductivity/(W·m ⁻¹ K ⁻¹)		Tensile strength/MPa	
	Untreated	Treated	Untreated	Treated
30% Si ₃ N ₄	0.68	0.73	3.56	3.61
40% Si ₃ N ₄	0.98	1.04	3.28	3.31
50% Si ₃ N ₄	1.34	1.35	2.97	3.00
30% Si ₃ N ₄ /SiC _w	1.04	1.09	4.13	4.34
40% Si ₃ N ₄ /SiC _w	1.17	1.21	3.68	3.76
50% Si ₃ N ₄ /SiC _w	1.49	1.57	2.81	2.87

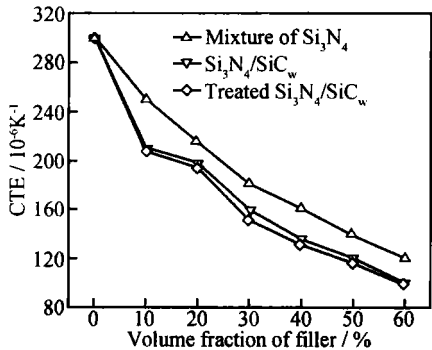


图 7 橡胶热膨胀系数与填料体积分数关系

Fig. 7 Effect of fillers with various content on CTE of composites

2.3 填充橡胶热稳定性

在硅橡胶中引入 Si₃N₄/SiC_w 后,体系中硅橡胶和无机粒子及晶须分子间形成了更多的物理和化学交联点,分子间相互作用力增大,体系热稳定性得到提高,实验结果见表 4。和纯硅橡胶相比,随填料体积分数增加,复合橡胶热失重达 5.0% 时的分解温度不断提高。在 40% 用量时热分解温度由最初的 465℃ 升高到 541℃,升高了 76℃。

表 4 5.0% 热重损失时的不同填料体系的热分解温度
Table 4 Thermal degradation temperature of composites containing various content filler at 5.0% mass loss

Volume fraction of filler/ %	T _d /℃
0	465
10	491
20	512
30	528
40	541
50	551
60	565

3 结论

(1) 在硅橡胶基体中,大粒径氮化硅表面被硅橡胶包裹的几率小,比小粒径的直接相互接触的几率大,故体系热阻较小,热导率较高;将 5, 25 μm 两种大小粒子按照 2/3 比例混合填充的热导率优于单一粒径粒子填充效果;利用 Hasselman 模型和等效粒径概念研究混合粒子体系的热导率,更能提高研究工作效率。

(2) 由于协同效应,碳化硅晶须和氮化硅粒子组成的混杂填料填充的硅橡胶的热导率在较低填料用量下优于粒子填充效果。

(3) 随混杂填料用量增加,体系热导率、热膨胀系数及热稳定性均得到提高;填料经偶联剂处理后,体系的上述性能得到轻微改善。

(4) 所研究的具有较高热导率、低热膨胀系数、高热稳定性和良好弹性散热橡胶不仅为电子元器件提供安全可靠的散热途径,还能起到密封、减震的作用。

参考文献

[1] SIM L C, RAMANAN S R, ISMAIL H. Thermal characterization of Al_2O_3 and ZnO reinforced silicone rubber as thermal pads for heat dissipation purposes[J]. Thermochimia Acta, 2005, 430 (1- 2): 155- 165.

[2] NASR G R, BADAWY M M. Thermal properties of ceramic loaded conductive butyl rubber composites[J]. Polymer Degrada-

tion and Stability, 1995, 47(4): 391- 395.

[3] AGARI Y, UEDA A. Thermal conductivities of composites in several types of dispersion system[J]. J Appl Polym Sci, 1997, 65 (9): 2732- 2738.

[4] CHUNG S, IM Y, KIM H, et al. Evaluation for micro scale structures fabricated using epoxy-aluminum particle composite and its application[J]. J Materials Processing Technology, 2005, 16 (5): 168- 179.

[5] HE Y, MOREIRA B E, OVERSON A. Thermal characterization of an epoxy-based underfill material for flip chip packaging[J]. Thermochim Acta, 2000, 357 (14): 1- 8.

[6] 汪倩, 杨始燕. 高导热室温硫化硅橡胶和硅酯[J]. 有机硅材料, 2000, 14(1): 5- 7.

[7] GEON-WOONG L, MIN P, KIM J. Enhanced thermal conductivity of polymer composites filled with hybrid filler[J]. Composites: Part A, 2005, 37(5): 727- 734.

[8] HASSELMAN D P H, LLOYD F J. Effective thermal conductivity of composite with interfacial thermal barrier resistance[J]. Journal of Composites, 1987, 21(6): 508- 515.

[9] 张强, 陈国钦, 江龙涛. 两种粒径颗粒混合增强铝基复合材料的导热性能[J]. 复合材料学报, 2005, 22(1): 47- 51.

收稿日期: 2005-12-09; 修订日期: 2006-04-10

作者简介: 周文英(1971-), 男, 博士研究生, 工程师, 主要从事绝缘高导热高分子复合材料研究, 联系地址: 陕西省西安市西北工业大学 262 信箱(710072)。

(上接第 14 页)

示。涂层 R_a 的实测值在回归模型的预测范围之内, 且其估计值与实验值之间的误差为 9.5%。

3 结论

(1) 在 LY12 铝合金表面超音速电弧喷涂 Ti-Al 合金复合涂层的工艺因素中, 喷涂电压、喷涂电流和喷涂距离对涂层 R_a 均有影响, 并且喷涂距离和喷涂电流之间存在交互作用。其中喷涂距离对 R_a 的影响最大, 其次是喷涂电压, 喷涂电流的影响最小。

(2) 在一定的雾化条件下, 随喷涂电压的增大, 涂层的 R_a 逐渐增大, 当电压增至 32V 时, R_a 达到最高值, 此后, 随喷涂电压的继续增大, R_a 逐渐下降; 随喷涂距离的增大, 涂层 R_a 逐渐降低, 当喷涂距离增至一定值时, 涂层的 R_a 降到最小值, 随喷涂距离的继续增大, 涂层 R_a 又逐渐增大; 随喷涂电流的增大, 涂层 R_a 表现出了线性增大的趋势。

(3) 在一定的实验条件下, 涂层 R_a 最小的超音速

电弧喷涂涂层的工艺参数: 喷涂电压为 20V, 喷涂电流为 20A, 喷涂距离为 0.242m。

参考文献

[1] 王汉功. 超音速电弧喷涂技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 1999.

[2] 胡传妍, 宋幼慧. 涂层技术原理及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.

[3] 方开泰. 均匀设计与均匀设计表[M]. 北京: 科学出版社, 1994.

[4] TANG Q Y, FENG M G. DPS data processing system for practical statistics [M]. Beijing: Science Press, 2002.

[5] 张志涌. 精通 MATLAB5.3 版[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2000.

[6] 李金伟. 电弧喷涂规范和操作[J]. 热喷涂技术, 1998, 4(1): 41- 46.

[7] 李平. 基于钛铝 SWAS 涂层的铝基表面强化研究[D]. 西安: 第二炮兵工程学院, 2004.

收稿日期: 2005-05-08; 修订日期: 2006-05-25

作者简介: 李平(1965-), 男, 副教授, 博士, 研究方向为材料科学及其表面工程, 联系地址: 西安市洪庆第二炮兵工程学院五系 501 室(710025)。