

高分子 / 无机复合材料界面传热研究进展

马语晨 (北京工业大学, 北京 100124)

摘要: 在信息化时代下, 通信技术与电子技术行业的进步对高导热材料的发展提出了需求。界面在分子 / 无机复合材料的传热过程中起到十分重要的作用。本文阐述了分子材料导热机理, 总结了分子 / 无机填料的界面传热影响因素, 分析了界面导热研究进展, 展望分子 / 无机复合材料的研究发展和运用前景。

关键词: 电子器件散热; 界面传热; 分子 / 无机材料; 界面热阻; 分子功能改性

在当今信息化时代, 通信行业和电子科技行业的发展使电子器件逐步趋于小型化、高效化, 而其工作寿命受温度影响较大, 温度越高电子设备失效的风险越大, 因此集成电路, 电子封装, 汽车制造, 航空航天, 或是军事领域等等, 都对材料的散热能力提出高要求。同时, 材料良好的机械性能和力学性能也可以提升材料的多领域使用兼容性, 所以研究并制造高效导热复合材料也一直是科研热点。

热量是通过材料内部的声子, 光子, 电子传播的。对于声子来讲, 材料内晶格排布越规律越容易使声子进行振动传能, 其传递能量的效率越高; 对于光子来讲, 其传能大小与材料的透光性有着密切关系, 再加上其他的环境限制因素, 所以利用光子传热对材料的限制条件很高, 并不能广泛推广; 对于电子来讲, 其导热性能与材料中的自由电子数量和密度有关。传统的导热复合材料大多数为金属和金属氧化物类导热复合材料, 虽然有着高强度, 易加工等优点, 但是难以满足轻量化, 耐腐蚀等特点, 其较差的介电性能也无法满足电子封装这类的导热需求。陶瓷类导热复合材料尽管有着耐高温, 高硬度等特点, 但其成本较高, 不适宜规模化生产。而分子材料普遍有着轻量化、成本低等优点, 其广泛性可以涵盖大量不同特性, 可以依照需求对有着耐腐蚀性、耐高低温性, 耐酸碱性等的高分子进行选择, 再加上其良好的电绝缘性可以应用于许多仅需导热不需导电的产品制造中, 因此研究出有良好功能性的高分子导热复合材料也是研究人员一直以来努力的方向。

分子材料通常为电介质, 在电介质中, 热量是通过原子运动而引起的晶格波来传导的。由于分子聚合物的分子量很大, 聚合物的组成链排布无序纠缠, 分子内部缺少规律排布的紧密的晶格, 即晶格分布无序性高, 导致其对声子的散射作用较大, 所以其导热性能较差。

目前分子导热复合材料大概分为两种, 一种为本征性导热分子材料, 另一种为填充性导热分子复合材料。对于本征性导热分子材料而言, 如聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯等, 因为材料分子链上具有共轭结构有利于电子传能, 所以分子材料本身具备导热性能。但由于分子材料导热粒子主要为声子且高效率的本征导热分子制备工艺复杂, 所以目前大多采用向分子基体中填充功能性导热填料的方式来制备填充性导热分子复合材料, 其效果与填充材料种类, 用量, 填充物的分散状态等有关。

1 分子 / 无机填料界面热传导

1.1 概念

填料和基体在化学或物理上彼此连接的区域称为界

面, 分子 / 无机复合材料在填充功能性填料过程中会形成与填料和基体性能与结构都不同的界面区域。填料和基体之间的相互作用是由界面性质体现的, 分子 / 无机材料界面的作用类型一般分为三种:

①化学键的作用: 界面是由分子和无机填料之间形成的化学键构成, 其强度取决于化学键结合的强弱; ②静电吸引: 两物质表面间因各自所带电荷的极性不同而产生的相互吸引作用, 其强度取决于相互靠近的两表面的电荷的密度和相互接触的程度; ③机械锁结: 分子基体流动接触无机填充体, 并依附填充体表面形状而固化形成的作用, 其强度主要取决于基体流动性、表面粗糙度和该材料的剪切屈服强度。

1.2 界面热阻

界面热阻可以体现界面导热状态和传热能力, 1941年Kapitza发现在热流通过氦-固体的边界处时, 其界面处有温度差, 可见界面的存在会影响热传导, 于是建立了界面热阻的概念。

1.3 影响因素

界面导热效应大概可以分为四类:

①分割效应: 一个整体中的每一小部分的性质会影响整体的性质; ②不连续效应: 界面上由物理特性上的不连续性而影响到材料的电学、磁学, 热学等特性; ③散射和吸收效应: 光波、声波等会因为界面的粗糙或者光滑而产生散射与吸收; ④感应效应: 由于材料受到外力而产生应变与应力后会形成感性效应, 比如弹性、韧性和热膨胀性、抗拉压性和抗冲击性的改变等。

1.4 界面传热改善途径

无机填料和基体间界面的结构特征很大程度上决定了界面的特性, 为了使填料和基体能够更好地复合, 人们选择对界面结构进行优化。优化的方式大概分为三类, 分别为表面功能化, 表面包覆, 以及物理处理。

1.4.1 表面功能化

表面功能化主要是使用表面处理剂, 对无机填料进行表面处理, 使填料和基体可以更好地相连, 并在填料和基体间形成一个与二者相连的夹层, 让热量传递更稳定, 以达到更好地导热效果。

目前, 常用的表面处理剂是偶联剂。偶联剂本质上是带有机官能团的硅烷, 其反应基团可以特定性地连接填料, 同时也具有特定性连接基体的反应基团, 让填料和基体更好地连接。

周文英利用钛酸酯偶联剂表面处理过的氮化硅及氧化铝粉末改性环氧有机硅树脂, 结果测定其热导率高达 1.25W

· (m·K)⁻¹。近年来研究人员也对改进界面结构提升高分子复合材料的导热率进行应用。程显等人利用纳米 SiO₂/Al₂O₃ 为填料填充双酚 A 型环氧树脂 E51 基体, 并采用低温等离子体协同偶联剂处理纳米填料, 研究发现当二氧化硅与氧化铝以适当比例填充并处理填料 30s 时, 材料初始分解温度较改性前提高 22℃, 表明耐热性提高。雷曼等人以甲基苯基硅橡胶 (MPQ) 为基体, 硅烷偶联剂改性纳米氧化锆 (ZrO₂) 为填料制备纳米 ZrO₂/MPQ 复合材料, 当纳米 ZrO₂ 质量分数为 0.06% 时, 其复合材料的热导率可达 0.399W/(m·K)。王铮铮等人对石墨 (FG) 表面进行改性处理时发现, 当钛酸酯偶联剂 NDZ-201 的用量为 0.7%, FG 含量为 70% 时, 复合材料的热导率为 5.04W/(m·K), 较添加偶联剂前的复合材料的熔点提高了 2℃, 在质量损失 10% 时的热分解温度提高了 2.86℃, 材料耐热能力有所提高。

1.4.2 表面包覆

表面包覆是通过在基体和无机填料间加入其他相, 从而改变基体和填料间的接触方式, 来改变界面结构, 或者利用填料与改性剂之间的产生的静电作用、π 键之间的相互作用、范德华力作用和氢键等物理作用使填料表面包覆改性剂, 从而使填料和基体间结合紧密。传统的表面包覆剂本质大多为可用来活化基团的有机小分子化合物, 来使基体和填料间结合更加严密。后来人们也采用了许多本身就具有高导热性的相填入基体和填料之间, 以此提高复合材料的导热性。

邹爱华等人研究了不同界面相种类、厚度对 SiCp/Al 复合材料的导热性能的影响, 结果说明了复合材料的导热能力与界面层导热能力有着很大关系, 且当界面相在颗粒表面呈连续分布时, 复合材料热导率与界面层热导率成正比。

1.4.3 物理处理

物理处理是指用物理方法处理基体或无机填料以活化材料达到二者结合更紧密的效果, 常见的物理处理方法有电子束处理, 射线处理, 微波处理等。

早在 1996 年, T Czvikovszky 利用电子束进行纤维强化, 在基材和纤维间接入活性基团, 让木纤维与聚丙烯 (PP) 通过添加剂结合在一起, 使复合材料具有高弹性模量, 抗弯, 抗拉, 也提高了耐热性。1999 年时, H Urabe 等人采用高纯球形硅土颗粒对树脂进行改性, 由于填料和其表面处理材料对微波能量吸收过多, 导致固化后的树脂中出现了约 1.0 μm 的气泡和填料与基体之间的裂纹。因此, 需要改进填料的成分和表面处理材料, 使其更难吸收微波能量。

2 结语

综合工业材料发展形势来看, 高分子/无机导热复合材料以其多元化性能的选择性和良好的绝缘性, 在电子领域、汽车、航天和军事发展上极具优势。

对于高分子/无机复合材料的改良而言, 一方面可以侧重于对无机填料和基体间的界面的定向改良, 通过构造高效的导热通路来尽可能减少无机填料的使用。另一方面, 可以采用与基体接触良好、界面热阻较低的填料与高分子材料进行复合。

此外, 从研究数据来看, 偶联剂对于材料的导热性能的提升效果仍旧有待提高, 未来可以发明新型偶联剂, 或者结合特定表面活性剂来提高偶联剂使用效果, 更好地提升界面的导热性能。基于目前的界面传热研究而言, 对于改进界面结构来增强无机填料和基体间的传热效率来提升高分子导热复合材料的传热能力是十分有发展前景的, 所以关于界面传热的研究未来发展前景较好。

参考文献:

- [1] 谢远成, 欧中红. 电子设备散热技术的发展 [J]. 舰船电子工程, 2019, 39(08):14-18.
- [2] 罗森诺, 齐欣, 等. 传热学基础手册初 [M]. 北京: 科学出版社, 1992.
- [3] 孙颖颖. 高分子复合材料导热性能的调控机制研究 [D]. 北京: 华北电力大学, 2018.
- [4] 赵维维, 傅仁利, 顾席光, 等. 聚合物基复合材料的界面结构与导热性能 [J]. 材料导报, 2013(05):76-79.
- [5] 徐涛, 傅强. 填料增强型高分子复合材料的界面作用及其表征技术研究进展 [J]. 材料科学与工程学报, 2007(02):313-317.
- [6] Kapitza P L. The Study of Heat Transfer in Helium II [J]. Journal of Physics USSR, 1941, 4(6):181-210.
- [7] 程显, 李文博, 陈硕, 杨征, 韩书谟, 葛国伟. 纳米 SiO₂/Al₂O₃ 复合改性对环氧树脂绝缘性能的影响 [J]. 绝缘材料, 2019(09):11.
- [8] 雷曼云, 高群, 谢云婷, 欧阳春发, 郑康生, 施宇涛, 徐耀民. 改性纳米氧化锆对甲基苯基硅橡胶性能的影响 [J]. 合成橡胶工业, 2020, 43(06):497-501.
- [9] 王铮铮, 周海军, 陈孝起, 周萌萌, 肖继君, 李彦涛. 偶联剂对聚丙烯/鳞片石墨复合材料的影响 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(11):140-144.
- [10] 侯思雨, 闫焕焕, 任芳, 狄莹莹. 高分子复合材料导热性能的研究进展 [J]. 合成材料老化与应用, 2020, 49(06):135-138+83.
- [11] 周文英, 齐暑华, 王彩凤, 郭建. 高温导热绝缘涂料 [J]. 复合材料学报, 2007(02):28-32.
- [12] 邹爱华, 周贤良, 华小珍, 吴开阳. 连续分布界面相对 SiCp/Al 复合材料热导率影响的数值模拟 [J]. 无机材料学报, 2015, 30(12):1283-1290.
- [13] Czvikovszky T. Electron-beam processing of wood fiber reinforced polypropylene [J]. Radiation Physics & Chemistry, 1996, 47(3):425-430.
- [14] Urabe H, Nomura Y, Shirai K, et al. Effect of filler content and size to properties of composite resins on microwave curing [J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 1999, 10(6):375-378.
- [15] 崔杰杰. PA6/Al₂O₃ 导热复合材料的制备与性能研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019.
- [16] 李侃社, 王琪. 导热高分子材料研究进展 [J]. 功能材料, 2002(02):136-141.
- [17] 杨雪薇, 李睿, 赵宁, 徐坚. 基于六方氮化硼纳米片导热复合材料的研究进展 [J]. 高分子通报, 2020(12):1-8.