

介电陶瓷/导热硅橡胶复合材料的制备及介电性能研究

姚军龙 郭沐杰 江学良 朱海祥 冯亚光 周敏

(武汉工程大学材料科学与工程学院, 武汉 430073)

摘要 针对单一导热填料在高填充量下也无法同时提高硅橡胶介电、导热性能的问题,采用介电陶瓷钛酸锶(ST)、导热填料氮化硅(Si_3N_4)复合填充制备了 Si_3N_4 /ST/硅橡胶复合材料,研究了复合材料的介电和导热性能。采用 LCR 频谱分析仪和导热系数测试仪分别测试复合材料的介电常数和导热系数。结果表明: Si_3N_4 与 ST 的共同填充提高了复合材料的介电性能和导热系数; Si_3N_4 填充量为 15%(体积分数,下同)时, Si_3N_4 /硅橡胶复合材料的介电常数达到最大值 5.4F/m;在 Si_3N_4 填充量保持不变、ST 填充量为 20%时,复合材料介电常数为纯硅橡胶介电常数的 2.3 倍,介电损耗保持在 0.05 以下,导热系数是纯硅橡胶的 3 倍。

关键词 硅橡胶,介电性能,氮化硅,钛酸锶,复合材料,导热系数

Study on the preparation and dielectric property of dielectric ceramic/conductive silicon rubber composite

Yao Junlong Guo Mujie Jiang Xueliang Zhu Haixiang Feng Yaguang Zhou Min

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073)

Abstract In a single thermal conductive filler even under high fill cannot make silicone rubber improve its thermal conductivity and dielectric property at the same time, the dielectric ceramic strontium titanate (ST) and thermal conductive filler silicon nitride (Si_3N_4) was mixed filling to study its dielectric property and thermal performance. The dielectric properties and thermal conductivity of composite materials were studied by LCR spectrum analyzer and thermal conductivity tester. Results showed that the silicon nitride and strontium titanate filling made the dielectric properties and thermal conductivity were increased. When the volume fraction of silicon nitride was 15%, the dielectric constant reached its maximum 5.4F/m. Further strontium titanate filling 20% volume, its dielectric constant reached 2.3 times of pure silicone rubber, and dielectric loss was below 0.05, its thermal conductivity also reached 3 times of pure silicone rubber.

Key words silicone rubber, dielectric property, silicon nitride, strontium titanate, composite material, coefficient of thermal conductivity

与普通树脂类聚合物相比,硅橡胶类材料具有良好的耐候性、耐高低温性、加工性及电绝缘性、高化学稳定性和特殊的生物惰性等特点^[1-3],广泛应用于电子封装,电子器件耐热、防热保护层,特殊电子连接件等电工电子和医学、生物材料等领域。然而,随着电子器件不断朝着高度集中化、小型化方向发展,导热率低、功能单一的纯硅橡胶材料已经不能满足电子元件发热量大、散热快的需求,因此有关导热硅橡胶的研究引起关注。程宪涛等^[4]用硅烷偶联剂修饰 Al_2O_3 填充硅橡胶,在填充量为 900 份时制备

的导热硅橡胶导热系数达到 $2.47\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。Mu 等^[5]用微米 ZnO 填充硅橡胶, ZnO 体积分数为 30%时,硅橡胶导热系数达 $0.57\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。Wang 等^[6]使用硅油修饰的炭黑作为导热填料,炭黑质量分数为 36.59%时,硅橡胶导热系数为 $0.591\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。但导热硅橡胶的介电性能差,无法起到均匀电场、储存电能的作用,使其在电介质材料领域的应用受到限制;由于在高填充量下才能实现导热通路,使得硅橡胶在填充的过程中出现黏度大、加工性能变差的现象,从而进一步限制了导热硅橡胶的应用范围。

基金项目: 武汉工程大学科学研究基金(16QD29);国家自然科学基金项目(21107033)

作者简介: 姚军龙(1973-),男,博士,副教授,硕士生导师,主要从事高分子复合材料制备与研究。

研究表明,单一类型填料很难同时提高硅橡胶的导热、介电性能。因此,研究介电性能优异的导热硅橡胶显得十分重要。

朱艳慧等^[7]分别用纳米氮化硅(Si_3N_4)和纳米氧化铝(Al_2O_3)为填料,制备了导电硅橡胶。当纳米 Si_3N_4 填充量最大时,导电硅橡胶导热系数可达 $0.8\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$;当纳米 Al_2O_3 填充量最大时,导电硅橡胶导热系数则高达 $1.7\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,但介电常数增幅有限(最大仅增加了 3)。周文英等^[8]使用不同粒径的 Si_3N_4 混杂填充时,复合材料导热系数最高可达 $1.79\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,但材料介电常数因小颗粒造成的空隙而减小。这充分说明仅填充导热填料时,由于填料介电常数普遍偏小,因此难以提高复合材料的介电性能;而填料复合、混杂填充则可以提高颗粒的填充率,减少空隙,增大复合材料的界面相,从而提高材料的导热与介电性能^[9-11]。本研究在使用导热填料 Si_3N_4 填充硅橡胶的基础上,通过实验筛选出介电性能最佳的 Si_3N_4 /硅橡胶材料,然后再填充介电陶瓷钛酸锶(ST)制备了 Si_3N_4 /ST/硅橡胶复合材料,考察了填料填充量对复合材料导热和介电性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

9030⁺ 硅橡胶(分析纯),密度 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$,深圳市红叶杰科技有限公司; α - Si_3N_4 (纯度 99.9%,密度 $3.44\text{g}/\text{cm}^3$),阿拉丁试剂有限公司;ST(密度 $4.81\text{g}/\text{cm}^3$),南通奥新电子科技有限公司;2⁺ 导电银胶,上海市合成树脂研究所。

电子天平(FA2004 型),上海舜宇恒平科技仪器有限公司;LCR 频谱分析仪(Agilent E4980A 型),深圳市安吉伦电子仪器有限公司;电热鼓风干燥箱(WGL-65B 型),天津市泰斯特仪器有限公司;导热系数测定仪(TC-II 型),上海复旦天欣科教仪器有限公司。

1.2 复合材料的制备

按照 5%(体积分数,下同)梯度分别称取 5 组 Si_3N_4 粉末和硅橡胶,在碾磨好的 Si_3N_4 中加入硅橡胶,混合均匀后平铺在聚四氟乙烯膜上,放入干燥箱成型,成型温度 70°C ,成型时间 $5\sim 7\text{h}$ 。测试 Si_3N_4 /硅橡胶复合材料的性能,在性能最佳的复合材料中添加 ST 粉末,并按 5%的比例逐渐增加 ST 添加量。为了更好地确定 Si_3N_4 对硅橡胶的补强作用,再做一组硅橡胶中只添加 ST 的实验,ST 添加

比例与 Si_3N_4 相同。

1.3 性能测试

1.3.1 介电常数及介电损耗的测定

将样品从聚四氟乙烯膜中剥离,选取厚度均匀、平整的位置测量样品厚度,再涂上一层银浆,置于 50°C 干燥箱中烘 4h 待用。用 LCR 频谱分析仪测试不同频率($100\text{Hz}\sim 1\text{MHz}$)时样品的介电损耗和电容。介电常数计算公式见式(1):

$$\epsilon = Cd/\epsilon_0 A \quad (1)$$

式中, C 为电容,F; ϵ 为介电常数,F/m; A 为样品面积, m^2 ; d 为样品厚度,m; ϵ_0 为真空介电常数,取 $8.85\times 10^{-15}\text{F}/\text{m}$ 。

1.3.2 导热系数的测定

按照测试要求将制备的样品剪成大小一致、厚度均匀的圆片,放置在 TC-II 型导热系数测定仪上。每个样品测试 3—5 次,取平均值作为导热系数。

2 结果与讨论

2.1 填料填充量对材料介电性能的影响

为考察添加 Si_3N_4 后复合材料的介电性能,采用 LCR 频谱分析仪在频率 $1\times 10^2\sim 1\times 10^6\text{Hz}$ 范围内对复合材料的介电常数和介电损耗进行测试,测试结果见图 1—图 2。由图 1(a)可知:随着 Si_3N_4 填充量的增加,复合材料的介电常数随之增大,但当填充量超过 15%(体积分数,下同)时,复合材料的介电常数反而出现了下降的趋势。由于 Si_3N_4 的介电常数小,其填充量大时会形成团聚从而降低材料的介电强度,导致材料介电常数减小^[12]。从图 1(b)可

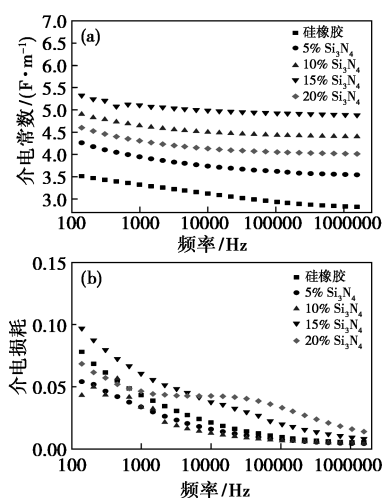


图 1 Si_3N_4 填充量不同时 Si_3N_4 /硅橡胶复合材料介电性能
[(a)介电常数;(b)介电损耗]

以看出, Si_3N_4 填充量为 15% 时, 复合材料的介电损耗有所增加, 但在中高频率时与纯硅橡胶相比介电损耗增幅不大, 由此可以确定 Si_3N_4 填充量为 15% 时, 复合材料介电性能最好。

在 Si_3N_4 填充量为 15% 条件下, 在硅橡胶中添加 ST 进一步考察 Si_3N_4 /ST/硅橡胶复合材料的介电性能。由图 2(a) 可知, 随着 ST 填充量的增大, Si_3N_4 /ST/硅橡胶复合材料介电常数呈现上升的趋势, ST 填充量为 20% 时介电常数达到最大值 8.2F/m, 约为纯硅橡胶介电常数的 2.3 倍。从图 2(b) 可知: 虽然复合材料介电损耗发生了变化, 但总体变化不大; 添加 ST 后, 5 组复合材料介电损耗均小于 0.05, 变化幅度不大, 进一步说明 ST 的添加对复合材料介电损耗影响不大, ST 能更好地提升复合材料的介电性能。

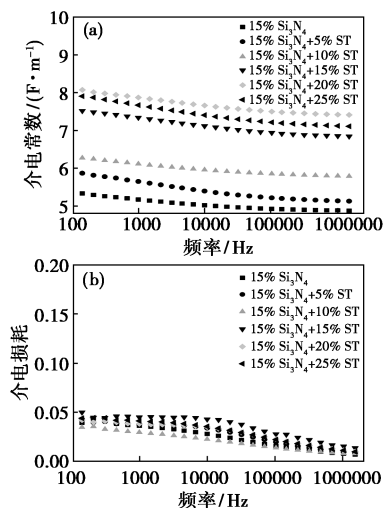


图 2 ST 填充量不同时 Si_3N_4 /ST/硅橡胶复合材料介电性能
[(a)介电常数;(b)介电损耗]

2.2 填充量对材料导热系数的影响

为了考察填料对复合材料导热性能的影响, 分别测试了 Si_3N_4 /硅橡胶、ST/硅橡胶、 Si_3N_4 /ST/硅橡胶复合材料的导热系数。图 3 为填充量不同的复合材料导热系数趋势图。从图 3(a) 可以看出: Si_3N_4 和 ST 都能提高复合材料的导热系数, 从而提高材料的导热性能。 Si_3N_4 和 ST 填充量低于 5% 时, 2 种复合材料的导热系数相差不大而且增幅有限; 但填充量超过 10% 时, 添加 Si_3N_4 的复合材料导热系数则高于添加 ST 的复合材料。由于填充量较小时填料无法大面积接触, 因此无法形成导热通路。填充量低于 10% 时, Si_3N_4 /硅橡胶、ST/硅橡胶复合材料导热系数相差也不大; 填充量提高时导热

通路逐渐形成, 由于 Si_3N_4 的导热性能远优于 ST, 使得 Si_3N_4 /硅橡胶复合材料的导热系数更大; 填充量为 20% 时, Si_3N_4 /硅橡胶复合材料的导热系数达 $0.32\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。从图 3(b) 可以看出: 在 Si_3N_4 填充量(15%)保持不变的条件下, 尽管大量研究^[13-16]表明 ST 的导热系数不大 [$<10\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$], 但导热系数仍出现随 ST 填充量增加而增大的趋势; ST 填充量为 20% 时材料导热系数达到 $0.62\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 是纯硅橡胶导热系数的 3 倍。这是由于 2 种填料粒径不同, 使得小颗粒能填充在大颗粒的空隙, 从而增加导热通路, 提高了材料的导热系数。

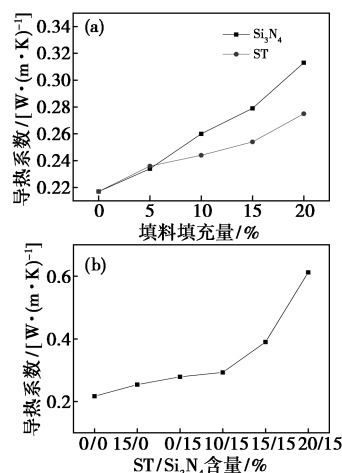


图 3 不同填充量复合材料的导热系数趋势图
[(a) Si_3N_4 /硅橡胶、ST/硅橡胶; (b) Si_3N_4 /ST/硅橡胶]

3 结论

(1) 使用导热填料 Si_3N_4 、介电陶瓷 ST 填充硅橡胶, 制备出 Si_3N_4 /硅橡胶、ST/ Si_3N_4 /硅橡胶、 Si_3N_4 /ST/硅橡胶复合材料, 并对复合材料的介电性能和导热系数进行测试。

(2) 复合材料介电性能和导热系数测试结果表明: 单一填料对材料介电、导热性能提升有限; Si_3N_4 填充量超过 15% 时, 复合材料介电常数开始下降; ST 填充量为 20% 时, 材料导热性能小幅提升。

(3) 同时添加 Si_3N_4 和 ST 可以明显提高复合材料的性能。 Si_3N_4 填充量为 15%、ST 填充量为 20% 时, Si_3N_4 /ST/硅橡胶复合材料介电常数达 8.2F/m, 介电损耗小于 0.05, 导热系数为 $0.62\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 复合材料的导热系数为纯硅橡胶导热系数的 3 倍。

(4) 介电陶瓷、导热填料的复合填充能明显提高硅橡胶类材料的介电、导热性能, 从而使其具有更广泛的应用范围和良好的应用前景。

参考文献

- [1] Jones R G, Ando W, Chojnowski J. Silicon-containing polymers; the science and technology of their synthesis and applications[M]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000: 185-243.
- [2] Smithers Rapra. Silicone elastomers 2013 conference proceedings[C]. Munich: Smithers Rapra Technology, 2013.
- [3] Shit S C, Shah P. A review on silicone rubber[J]. National Academy Science Letters, 2013, 36(4): 355-365.
- [4] 程宪涛, 姜宏伟. 氧化铝的表面改性及其在导热有机硅灌封胶中的应用[J]. 有机硅材料, 2012, 26(3): 148-152.
- [5] Mu Q H, Feng S Y, Diao G Z. Thermal conductivity of silicone rubber filled with ZnO[J]. Polymer Composites, 2007, 28(2): 127-130.
- [6] Wang Jibing, Bao Yubin, Li Qiuying, et al. Surface modification of carbon black and its effect on the thermal conductivity of carbon black silicone rubber[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2012, 29(5): 6-10.
- [7] 朱艳慧, 党智敏. 高热导率无机填料/硅橡胶复合绝缘材料的电性能[J]. 复合材料学报, 2011, 28(6): 33-38.
- [8] 周文英, 左晶. 二元混杂粒径氮化硅填充硅橡胶的性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(3): 76-78; 82.
- [9] 王好盛, 张东海, 薛扬, 等. 高热导环氧树脂介电复合材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2014, 42(8): 21-25.
- [10] 卢鹏荐, 王一龙, 孙志刚, 等. 高介电材料、低介电损耗的聚合物基复合材料[J]. 化学进展, 2010, 22(8): 1619-1625.
- [11] 李俊明, 虞鑫海, 罗道明. 导热填料在绝缘高分子材料中的应用[J]. 绝缘材料, 2013, 46(2): 25-28, 37.
- [12] 黄兴溢, 江平开. 聚合物绝缘与功能电介质材料的若干研究热点述评[J]. 绝缘材料, 2016, 49(9): 1-9.
- [13] Wang Yifeng, Kyoichi Fujinami, Zhang Ruizhi, et al. Interfacial thermal resistance and thermal conductivity in nanograined SrTiO₃ [J]. The Japan Society of Applied Physics, Applied Physics Express, 2010, 3(3): 1101-1103.
- [14] Shinsuke Yamanaka, Ken Kurosaki, Takuji Maekawa, et al. Thermochemical and thermophysical properties of alkaline-earth perovskites[J]. Journal of Nuclear Material, 2005, 344(1): 61-66.
- [15] Wen Fong Goh, Tiem Leong Yoon, Sohail Aziz Khan, et al. Molecular dynamics simulation of thermodynamic and thermal transport properties of strontium titanate with improved potential parameters[J]. Computational Materials Science, 2010, 60: 123-129.
- [16] Tosawat S, Gjindara W U D, Chanchana T, et al. Molecular dynamics simulation of strontium titanate[J]. Chinese Physics Letters, 2010, 27(2): 217-219.

收稿日期: 2017-07-24

修稿日期: 2018-08-30

(上接第 71 页)

- [7] Li Z S, Song T, Liu J G, et al. Thermal and combustion behavior of phosphorus-nitrogen and phosphorus-silicon retarded epoxy[J]. Iran Polym J, 2017, 26(1): 21-30.
- [8] Wirasaputra A, Yao X H, Zhu Y M, et al. Flame-retarded epoxy resins with a curing agent of DOPO-triazine based anhydride[J]. Macromol Mater Eng, 2016, 301(8): 982-991.
- [9] Min Y, Li P, Yin X G, et al. Synthesis and characterization of a novel flame retardant based on phosphaphenanthrene for epoxy resin[J]. Polym Bull, 2017, 74(1): 1-10.
- [10] Wang P, Cai Z S. Highly efficient flame-retardant epoxy resin with a novel DOPO-based triazole compound; thermal stability, flame retardancy and mechanism[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 137: 138-150.
- [11] 辛梅华, 郑德志, 李明春, 等. 磷酸胺类阻燃剂的合成及在硬质聚氨酯泡沫塑料中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(1): 19-24.
- [12] Zhang Y, Yu B, Wang B B, et al. Highly effective P-P synergy of a novel DOPO-based flame retardant for epoxy resin[J]. Ind Eng Chem Res, 2017, 56(5): 1245-1255.
- [13] Neisius N, Lutz M, Rentsch D, et al. Synthesis of DOPO-based phosphonamides and their thermal properties[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(8): 2889-2896.
- [14] Wang P, Yang F S, Li L, et al. Flame retardancy and mechanical properties of epoxy thermosets modified with a novel DOPO-based oligomer[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 129: 156-167.
- [15] Xie C, Du J F, Dong Z, et al. Improving thermal and flame-retardant properties of epoxy resins by a new imine linkage phosphorous-containing curing agent [J]. Polym Eng Sci, 2016, 56(4): 441-447.
- [16] Luo C Y, Zuo J D, Wang F Q, et al. High refractive index and flame retardancy of epoxy thermoset cured by tris (2-mercaptoethyl) phosphate [J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 129: 7-11.
- [17] Luo Q Q, Yuan Y C, Dong C L, et al. Intumescent flame retardancy of a DGEBA epoxy resin based on 5,10-dihydro-phosphazine-10-oxide [J]. RSC Adv, 2015, 5(84): 68476-68484.
- [18] Wang Z G, Liang B. Synthesis of a new phosphorus-nitrogen flame retardant GAP-DOPO and its flame retardant performance for epoxy resin[J]. 2017, 34(7): 382-388.
- [19] Xie C, Zeng B R, Gao H, et al. Improving thermal and flame-retardant properties of epoxy resins by a novel reactive phosphorous-containing curing agent[J]. Polymer Engineering and Science, 2014, 54(5): 1192-1200.

收稿日期: 2017-08-04

修稿日期: 2018-08-31