

# 有机硅基导热硅脂的改性及渗油机理研究

任晓雯 孙敬文 陈砚朋 隋微微

(上海卫星装备研究所,上海 200240)

**摘要** 针对目前传统导热硅脂渗油现象严重的问题,以铝粉和银粉为填料制备有机硅基导热硅脂,采用硅烷偶联剂改性粉体、添加聚硅氮烷改性硅油、添加纳米氮化铝粒子3种方法改善导热硅脂的渗油性能,分别测试其在高温加热和热循环实验后的渗油性能。结果表明,3种改性导热硅脂的渗油抑制性能相较于市售导热硅脂明显改善,其中添加纳米氮化铝粒子的导热硅脂渗油抑制效果最佳,其分油量为0.049%(质量分数)。改性导热硅脂经过热循环后,渗油性未发生明显变化。

**关键词** 导热硅脂,改性,渗油性,空间环境适应性

## Study on modification and oil penetration of the new thermal silicone grease

Ren Xiaowen Sun Jingwen Chen Yanpeng Sui Weiwei

(Shanghai Institute of Spacecraft Equipment, Shanghai 200240)

**Abstract** The traditional thermal silicone grease has serious oil penetration phenomenon. For this reason, new thermal silicone grease were prepared through three ways, including powder modified by silane coupling agent, silicone resin modified by adding polysilazane and nano-particles respectively, to inhibit the oil penetration. Oil penetration was tested in high temperature and after thermal cycle. The experimental results revealed that the three ways were all reduce the oil penetration effectively. The thermal silicone grease modified by nano-particles had better oil penetration inhibition. The test shown that its points of oil was 0.049wt%. The thermal silicone grease had good temperature tolerance.

**Key words** thermal silicone grease, modification, oil penetration, space environment suitability

航天器在飞行过程中需要经历极为恶劣的热环境,为保证航天器正常工作需要对航天器内外各组件、单机及仪器设备之间的导热过程进行有效控制。为了在单机内部热源与卫星表面建立散热通道,需克服一系列热阻。单机内部芯片产生的热量通过电路板先传到支架,再传到单机外壳,然后才传到卫星,最终由卫星热控系统热量通过卫星表面辐射至空间环境,这些过程每一步都存在接触热阻,接触热阻已成为影响实际导热过程的一个重要因素<sup>[1-2]</sup>。

导热硅脂界面材料具有温度敏感性较低、黏度受温度影响较小、对不同热界面的适应性大且易于涂覆、后期清理容易等特点<sup>[3]</sup>,广泛应用于电子元器件、散热板或散热器<sup>[4-9]</sup>。目前使用的导热硅脂普遍存在渗油严重的现象,油脂沿着接插件进入综合网络层,从而影响产品性能。卫星上安装有纵向拼装单机及底面带有螺钉孔的单机,使用传统导热硅脂

进行导热安装时这些单机与仪器板之间也存在渗油现象,影响了单机性能。

针对目前传统用导热硅脂渗油现象严重的问题,本研究以铝粉和银粉为填料制备有机硅基导热硅脂,通过硅烷偶联剂改性粉体、添加聚硅氮烷改性硅油、添加纳米氮化铝(AIN)粒子3种途径改善导热硅脂的渗油性能,分别测试其经过高温加热、热循环实验后的渗油性能,并对其渗油抑制机理进行研究。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

苯基硅油、羟基硅油、聚硅氮烷(实验室自制)、铝粉(粒径1~30 $\mu\text{m}$ )、银粉、纳米AIN粒子、硅烷偶联剂KH550。

场发射扫描电子显微镜(SEM, S-4800型),日

本日立公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, 6700 型),美国 Nicolet 公司。

## 1.2 导热硅脂的制备

将一定质量的硅烷偶联剂 KH550 加入到无水乙醇中,搅拌使其溶解。加入一定量导热填料超声振荡,使金属粉体均匀分散在溶液中,在适宜温度下搅拌、抽滤、烘干,得到改性导热粉体。将改性导热粉体加入到混合硅油(苯基硅油+羟基硅油)中,在三辊研磨机上混合均匀后,置于真空烘箱干燥 2h,制备出导热硅脂样品 GDRZ-1。在 GDRZ-1 中分别添加聚硅氮烷改性硅油和纳米 AlN 粒子,制得导热硅脂样品 GDRZ-2 和 GDRZ-3。

## 1.3 导热硅脂性能测试

对 3 种导热硅脂样品和市售导热硅脂样品分别进行高温加热和热循环实验,在温度冲击箱中于  $-100\sim 120^{\circ}\text{C}$  条件下进行 100 次热循环实验。将经过高温加热和热循环的导热硅脂涂覆在热控涂层试片表面,涂覆的导热硅脂直径为 30mm,厚度为 1.5mm。将涂覆导热硅脂的热控涂层试片放入  $45^{\circ}\text{C}$  烘箱,在不同保温时间下测试导热硅脂的渗油性能。采用渗油比(从导热硅脂中渗出的油迹的直径与导热硅脂样品初始直径的比值)评价导热硅脂渗油性,渗油比计算方法见式(1):

$$r = D'/D \quad (1)$$

式中, $r$  为渗油比,%; $D$  为导热硅脂样品的初始直径,mm; $D'$  为从导热硅脂中渗出的油迹的直径,mm。未渗油时  $r=1$ , $r$  值越大,表明渗油越明显。为降低测量误差,每组实验选取 2 个样品测试,每个样品取 4 组数据,取平均值作为最终渗油比。

按照 SH/T 0324、ASTM D1742《润滑脂钢网分油测定法》标准,使用 SYP 4108 润滑脂钢网分油试验器测定导热硅脂的分油量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 分析

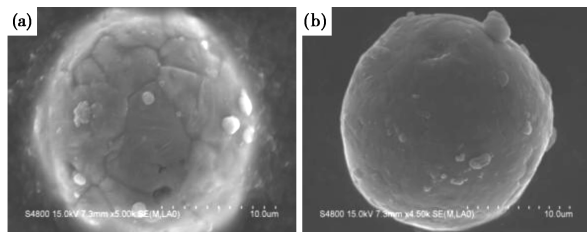


图 1 使用硅烷偶联剂改性前后铝粉的 SEM 图  
[(a)改性前;(b)改性后]

使用硅烷偶联剂 KH550 对导热填料——铝粉

进行表面改性,改性前后铝粉的 SEM 图见图 1。由图可知:改性前铝粉表面特别不平整[见图 1(a)];使用硅烷偶联剂改性后,铝粉表面相对较为光滑,且无明显的凹坑[见图 1(b)]。用改性铝粉作为导热硅脂填料可以提高其与硅氧烷体系的相容性。

### 2.2 FT-IR 分析

使用硅烷偶联剂 KH550 对纳米 AlN 粒子进行表面改性,改性前后纳米 AlN 粒子的 FT-IR 谱图见图 2。由图可以看出: $700\text{cm}^{-1}$  附近为纳米 AlN 粒子的特征吸收峰; $3447\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为羟基的特征吸收峰,表明纳米 AlN 粒子表面存在羟基; $1086\text{cm}^{-1}$  处为硅烷偶联剂中 Si—O 键的特征吸收峰,说明用硅烷偶联剂改性的纳米 AlN 粒子表面存在 Si—O 键,证实了硅烷偶联剂成功包覆纳米 AlN 粒子。

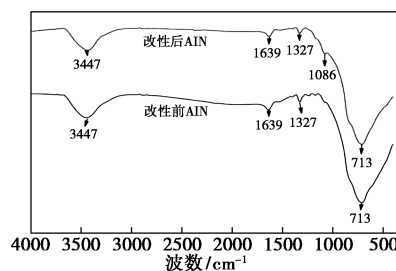


图 2 改性前后纳米 AlN 粒子的 FT-IR 谱图

### 2.3 渗油对比实验

对制备的 3 种导热硅脂样品与市售导热硅脂样品进行渗油对比实验。图 3 为导热硅脂样品在  $45^{\circ}\text{C}$  烘箱中放置 96h 的外观图。由图可以看出:在  $45^{\circ}\text{C}$  烘箱中放置 96h 后市售导热硅脂油迹向外扩散 5mm[见图 3(a)],图中导热硅脂外圈黑色阴影区域

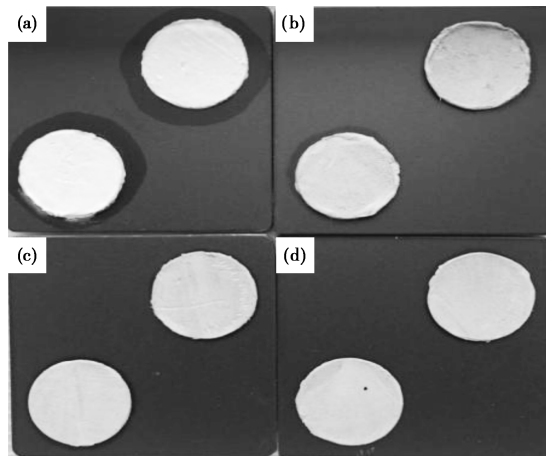


图 3 导热硅脂样品于  $45^{\circ}\text{C}$  烘箱中放置 96h 的外观图  
[(a)市售导热硅脂;(b)GDRZ-1 样品;(c)GDRZ-2 样品;  
(d)GDRZ-3 样品]

为渗出油迹;GDRZ-1 样品油迹仅向外扩散 1mm 左右[(见图 3(b)];GDRZ-2 样品油迹向外扩散 0.4mm 左右[(见图 3(c)];GDRZ-3 样品油迹仅向外扩散 0.3mm 左右[(见图 3(d))].由此可知,GDRZ-3 样品渗油抑制效果最佳。

导热硅脂样品于 45℃ 烘箱中放置不同时间的渗油情况对比见表 1。由表可知,制备的 3 种导热硅脂样品的渗油比始终小于市售导热硅脂样品的渗油比,说明 3 种导热硅脂样品的渗油抑制性能较市售导热硅脂有明显改善,其中 GDRZ-3 样品渗油抑制效果最佳。对 GDRZ-3 样品进行分油量测定,其分油量为 0.049%(质量分数)。

表 1 导热硅脂样品渗油情况对比

| 45℃ 保持<br>时间/h | 渗油比    |        |        |        |
|----------------|--------|--------|--------|--------|
|                | 市售导热硅脂 | GDRZ-1 | GDRZ-2 | GDRZ-3 |
| 0              | 1      | 1      | 1      | 1      |
| 6              | 1.032  | 1      | 1      | 1      |
| 12             | 1.062  | 1.028  | 1      | 1      |
| 24             | 1.087  | 1.041  | 1      | 1      |
| 48             | 1.155  | 1.051  | 1      | 1      |
| 72             | 1.226  | 1.061  | 1.009  | 1.006  |
| 96             | 1.330  | 1.073  | 1.023  | 1.021  |

## 2.4 渗油抑制机理研究

GDRZ-1 样品比市售导热硅脂样品有更好的渗油抑制能力,一方面是因为选用不同粒径的导热填料进行填充,使导热填料的填充量达到尽可能大,这样既能保证导热硅脂的导热性能,又能使填料在短时间内形成稳定的结构,可减轻析油和渗油现象,提高贮存和使用稳定性;另一方面是因为制备导热硅脂的过程中采用硅烷偶联剂对金属粉体进行了包覆。硅烷偶联剂同时含有有机官能团和可水解的无机官能团。硅烷偶联剂 KH550 中含有水解基团  $\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$ ,水解后形成的  $\text{Si}-\text{OH}$  能与金属粉体表面的羟基发生脱水缩合反应形成  $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$  结构。通过一系列化学反应,硅烷偶联剂一端与铝粉形成化学键,另一端与硅油分子因为相容性较高,互相缠绕在一起,从而抑制硅油分子向外扩散,改善了导热硅脂的渗油性。

与 GDRZ-1 样品相比,GDRZ-2 样品的渗油性明显改善。这是因为与大部分聚合物相比,聚硅氧烷分子结构较规整,具有表面张力低的特点,导致以聚硅氧烷为基体制备的导热硅脂容易渗油。其中聚甲基苯基硅氧烷因含有苯基,其结构规整性降低,表面张力与其他聚硅氧烷相比相对高一些。在保持聚

硅氧烷其他性能不变的条件下,进一步降低聚硅氧烷的结构规整性,可有效降低导热硅脂的渗油性。制备导热硅脂时,在不降低导热硅脂填充量的基础上加入少量聚硅氮烷,在加热条件下,聚硅氮烷可与羟基封端聚二甲基硅氧烷发生扩链反应,形成相对分子质量较高的聚硅氧烷、嵌段共聚物或交联网络,降低硅油体系的结构规整性,在基础油中形成骨架结构,使得制备的导热硅脂具有较好的安定性,从而抑制渗油。

GDRZ-3 样品是在 GDRZ-1 中加入少量纳米  $\text{AlN}$  粒子制备而成。纳米材料是指结构单元尺寸  $<100\text{nm}$  的物质,介于微观的原子、分子和典型宏观物质的过渡区域。物质微粒达到纳米量级时,将表现出强烈的小尺寸效应、量子效应和巨大的表面效应<sup>[10]</sup>。由于纳米材料具有较大的比表面积和较多的表面原子,导致表面原子的配位不足、不饱和键及悬键增多,使这些表面原子具有很高的活性,容易与其他原子结合,形成如羟基等活性基团,因而表现出较强的吸附特性<sup>[11]</sup>。在 GDRZ-1 中加入纳米  $\text{AlN}$  粒子后,既填补了导热填料间的空隙,又能因纳米效应将基础油吸附和固定在结构骨架中,从而降低基础油的爬油倾向,抑制渗油。

## 2.5 热循环实验

将市售导热硅脂样品和 GDRZ-1 样品置于温度冲击箱,于  $-100\sim 120^\circ\text{C}$  条件下进行 100 次热循环实验。热循环前后导热硅脂样品的外观图见图 4。由图可知:市售导热硅脂样品在热循环过程中渗油较严重,且裂纹明显,出现很多空隙,因此实际使用过程中其导热性能会大幅度降低;GDRZ-1 样品经

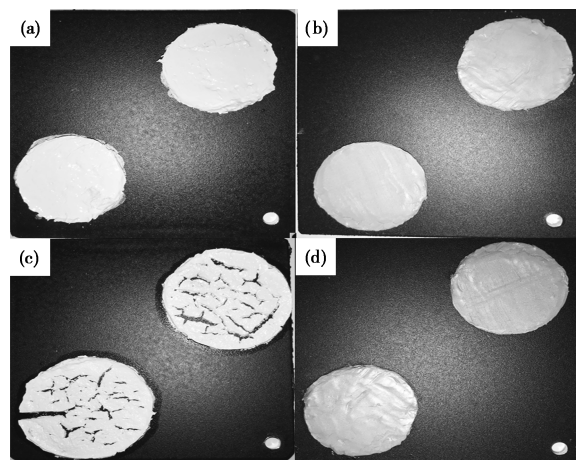


图 4 热循环前后导热硅脂样品的外观图

[(a)热循环前的市售导热硅脂;(b)热循环前的 GDRZ-1 样品;  
(c)热循环后的市售导热硅脂;(d)热循环后的 GDRZ-1 样品]

(下转第 140 页)