

填料填充型聚合物基导热材料的研究进展

汪朝宇¹, 郝 智^{1,2*}, 申 赓¹, 周 琴¹

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025; 2. 贵州省橡胶复合材料工程实验室, 贵阳 550025)

摘要:大多数聚合物由于导热性差等缺点,限制了其在许多领域的应用,因此需要添加导热填料增强聚合物的导热性能,提高材料的使用价值。但是导热填料难以均匀分散到聚合物中,极大地制约了其在高性能热界面材料中的应用,所以需要对填料进行表面功能化,提高其分散性和降低填料与基体之间的界面热阻。无论表面功能化的类型如何,不可避免地都会减弱填料间的声子传递,通过化学气相沉积法、溶胶-凝胶法等方法设计结构可以显著降低填料颗粒间的界面接触热阻。构建三维导热连接网络是降低填料颗粒间界面热阻的一种有效可行的策略。

关键词:导热; 分散性; 填料表面功能化; 三维导热网络; 界面热阻

引言

随着社会的进步,聚合物复合材料的应用越来越广泛,但是由于聚合物一般导热系数较小,导致聚合物复合材料的导热性能差,从而限制了其在电子、LED 照明、电池等许多技术领域的应用^[1~3]。填充导热填料增强聚合物复合材料导热性,是解决这一问题的方法之一。影响导热性能的因素有填料填充量、填料粒径、填料形状、基体与填料之间的界面热阻等^[4]。本文主要是从导热填料、导热填料改性和构建三维网络减少界面热阻三方面进行探讨。

1 导热填料对聚合物的影响

本征型导热高分子因制备工艺极其复杂、成本高而难以应用^[5]。故目前导热高分子主要以填充型为主,制备导热高分子常用填料主要有零维填料(三氧化二铝、氧化镁)^[6~8]、一维填料(碳纳米管、碳纤维)^[9]和二维填料(石墨烯)^[10~12]。填充一定量的导热填料,使导热粒子在聚合物中形成有利于声子传递的导热网络,此时体系具有优异的导热性能^[13],但是由于加入导热的填料会使复合材料制品的力学性能减弱^[14,15],所以应该适量加入导热填料使其满足需要的导热性能,并且其力学性能符合国家标准是非常重要的^[16]。

冷曾杰等^[17]研究了导热氧化镁对三元乙丙橡胶(EPDM)性能的影响。研究表明:随着导热氧化镁用量的增加,EPDM 热导率明显增大,从 0.337W/(m·K)增加到 0.776W/(m·K),导热系数提高了 130%,导热氧化镁填充到 EPDM 中,将大幅度提高 EPDM 的导热效率,可以制备一定导热性能的橡胶。Hone 等^[18]制备了一维填料碳纳米管的聚合物基相变材料。当质量分数仅为 0.6%时,可以有效地形成连续的导热通路,提升导热性能,其导热系数增强约 30%。张小璇等^[19]发现,与填充碳纳米管的硅橡胶相比,在相同填充质量比下,填充石墨烯的硅橡胶表现出更高的导热系数,最高达到了 1.099W/(m·K),这是因为石墨烯本身的导热系数大于碳纳米管,而且石墨烯二维平面结构更有利于填料之间互相接触形成导热通路。另外,一些研究表明通过结合不同的填料类型可以有效地增强热传导。安磊等^[20]研究了

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.01.003
收稿:2020-11-12;修回:2021-08-11;
基金项目:黔科合支撑[2019]2030 号;
作者简介:汪朝宇(1996-),男,贵州,研究生。E-mail:1820165448@qq.com;
* 通讯联系人:郝智(1978-),女,副教授,主要从事共聚物共混改性研究工作。E-mail:hz780104@sina.com.

碳纳米管(CNTs)与氧化石墨烯(GO)协同提高导热硅脂的热性能。结果表明:当填料量为 6%、CNTs/GO 复合材料中 CNTs 和 GO 质量比为 3 : 1 时,导热硅脂的热导率提高近 26%。由扫描电镜观察其微观形貌以及填料在聚合物中的分散情况可知,如图 1 所示:CNTs 对 GO 起到了分隔和桥连的作用,热阻大大降低,进而提高了导热硅脂的热传导性能。杨胜都等^[21]采用低温碱/尿素水溶液制备纤维素溶液,通过混合石墨烯纳米片(GNPs)与多壁碳纳米管(MWCNT),制备一种具有水平方向(In-plane)高热导率的复合薄膜热界面材料。多维形貌结构的导热填料之间形成协同效应,降低了填料-基体之间的界面热阻。但是由于填料粒子常为无机材料,填充到聚合物中时,无机填料粒子与聚合物之间无直接的键接作用。未改性的填料与聚合物相容性差、结合能力弱,存在很大的热阻,即使单个填充颗粒具有超高的导热系数,也很难将其优良的导热性能完全传递到聚合物中,因此并不能完全发挥填料导热性质,所以复合材料的导热性能仍然较低。

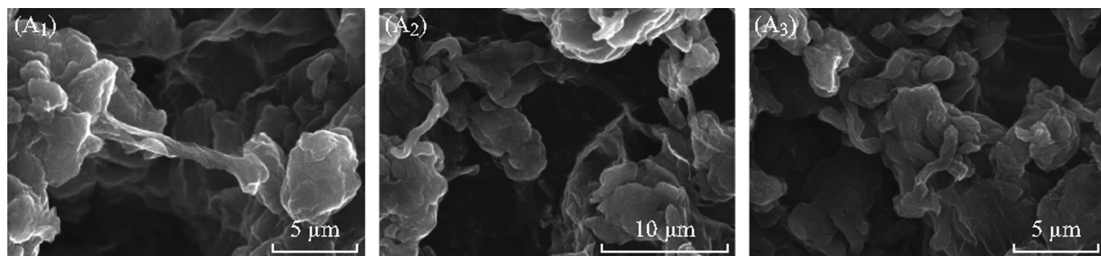


图 1 CNTs 与 GO 质量比分别为 1 : 3、1 : 1、3 : 1 的导热硅脂 SEM 图

Figure 1 SEM images of thermally conductive silicone greases with mass ratios of CNTs and GO of 1 : 3, 1 : 1 and 3 : 1

2 改性填料对聚合物导热性能的影响

在复合材料中,填料与填料、填料和基体之间会不可避免地产生声子散射,导致复合材料的导热性能变差。在这种情况下,通常对填充颗粒表面进行修饰,使改性填料与聚合物之间形成强共价界面,例如引入 π - π 相互作用、氢键作用,以提高其分散性以及基体与填料之间的相容性^[22]。减少填料与基体之间的声子散射,以此来减低聚合物基复合材料的界面热阻。

Fang 等^[23]利用超支化芳族聚酰胺(HBP)使氮化硼(BN)和三氧化二铝(Al_2O_3)功能化,制备了具有较好导热性、高击穿强度的环氧复合材料。结果表明:两种填料在聚合物中均表现出良好的分散性和均匀性,这种良好的相容性表明 HBP 的氨基与基体中的环氧基团之间形成了共价键,并且导热系数提高了近 43.19%。Bao 等^[24]通过芬顿(Fenton)试剂对多壁碳纳米管(MWCNTs)进行羟基化,然后分别用 3-巯基丙基三甲氧基硅烷和三乙氧基乙烯基硅烷进行化学修饰,通过偶氮二异丁腈(AIBN)作为热引发剂,通过硫醇-烯反应在碳纳米管之间形成化学键,形成传热网络,工艺示意图如图 2 所示,复合材料的导热系数比纯环氧树脂提高了 182%。戢炳强等^[25]利用多巴胺同时改性氮化硼(BN)和石墨烯纳米片(GNPs),提高了填料与环氧树脂相容性,复合材料的导热系数能达到 $0.63\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,与纯环氧树脂相比,导热系数增长了 238%。

用各种化学基团进行表面改性是优化填料颗粒在聚合物中的分散和相容性的有效策略,但是由于相邻填料之间的接触热阻会阻碍填料在导热复合材料中发挥作用,因此需探索效率更高的填料填充型聚合物导热材料,构建三维网络结构是有效方法之一。通过构建三维导热网络,减少聚合物与填料之间的界面接触,为散热提供较为完整的网络通路,从而提高材料的导热性能^[30]。

3 三维导热网络对聚合物导热性能的影响

通过设计结构可以显著降低填料颗粒间的界面接触热阻,构建三维导热网络是降低填料颗粒间界面

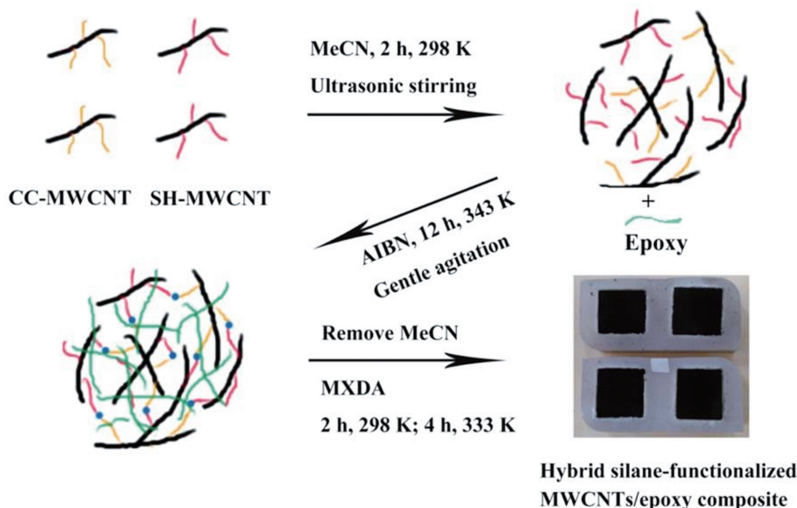


图 2 SH-MWCNTs 和 CC-MWCNTs 杂化制备环氧复合材料工艺示意图

Figure 2 Schematic diagram of the hybrid preparation process of SH-MWCNTs and CC-MWCNTs for epoxy composites

热阻的一种有效可行的策略。三维导热网络的常用的三种构建方法:(1)化学气相沉积法;(2)溶胶-凝胶法;(3)冷冻干燥法。三维导热网络可通过丰富的界面接触点可以有效增加声子传递路径,降低填料-填料的界面热阻,设计导热网络是当前的研究趋势^[27]。

3.1 化学气相沉积法

化学气相沉积(CVD)是以高温惰性、稳定的材料为基体,在基体上分散催化剂(铜、金或镍泡沫)颗粒,在高温下通入烃类等有机气体,在催化剂颗粒上生长三维网络的一种方法。Chen 等^[26]通过模板导向的化学气相沉积直接合成三维泡沫状石墨烯宏观结构。石墨烯泡沫(GFs)是由一个相互连接的柔性石墨烯网络组成,作为高导电性的载流子的快速传输通道。将 GFs 放入到聚二甲基硅氧烷(PDMS)浸润,制备了 GFs/PDMS 复合材料。即使 GFs 的加载率只有 0.5%(wt),GFs/PDMS 复合材料的电导率也非常高,达到了 10S/cm,导热性能也大幅度增加。Zhou 等^[27]利用常压化学气相沉积在氧化铝陶瓷上生长三维石墨烯。石墨烯/氧化铝复合材料显示出石墨烯片的互连框架结构,复合材料在这种三维互连网络结构中,界面热阻降低,热导率达到为 8.28W/(m·K)。形成机理是基于 Al₂O₃ 表面发生碳热还原,形成了铝-氧-碳、铝-碳和铝-铝键,这些键合的碳原子作为成核中心,使石墨烯紧密结合到氧化铝颗粒的表面以获得更好的热传导性能。优点是未使用催化剂,是一种具有应用前景的方法。Zhao 等^[28]采用模板定向 CVD 法将石墨烯沉积在镍泡沫表面,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)浸涂在样品上,在 180℃ 下固化,然后用 3mol/L 盐酸溶液作为蚀刻剂,在 80℃ 下溶解镍泡沫 4h,用丙酮脱除 PMMA 后,经冻干处理,最终得到独立的石墨烯泡沫(GFs)。室温下将炭黑(CB)加入聚二甲基硅氧烷(PDMS)中,在高速机械搅拌下,加入固化剂,将 GFs 放入到分散均匀的溶液中,80℃ 脱气,真空加热 4h,制备了 CB/GFs/PDMS 复合材料。复合材料导热系数达到 0.56W/(m·K),当 CB 加载量达到 8%(wt)时,与 GFs/PDMS 复合材料和纯 PDMS 相比,热导率分别上升了 72% 和 222%。复合材料的热传导路径由石墨烯泡沫和炭黑组成双网络,表现出了更好的导热性能。Yang 等^[29]也使用化学气相沉积法制备了三维铁/碳纳米管(CNTs)海绵。形成原理是二茂铁在 400℃ 以上的温度分解,在石英管壁上形成纳米铁颗粒,作为碳纳米管与含碳乙炔气体生长的催化剂,在合成过程中,由于二茂铁不断被送到反应区,纳米铁颗粒附着在碳纳米管的壁上,同时,乙炔气体也在不断被输送到反应区,促进铁纳米颗粒生长出新的 CNTs,最终形成三维海绵状多孔结构,具有较为完整的导热网络,界面热阻也显著降低。化学气相沉积可以生长连续的导热网络,因此在优化聚合物的导热系数方面更有效,但是这种方法工艺复杂且耗时,因此,未来的研究需要解决降

低制造成本,优化生长条件和快速去除催化剂的问题^[30]。

3.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是用含高化学活性组分的化合物做前驱体,在液体中均匀混合,并进行水解、缩合等化学反应,在溶液中形成稳定的透明溶胶体系,缓慢聚合形成三维网络结构的一种方法。Hong 等^[31]以超润湿聚丙烯(PP)气凝胶为支撑材料构建形态稳定相变复合材料。将颗粒状 PP 溶于对二甲苯中形成均匀溶液,通过沉淀并冻干的方法,形成气凝胶,以此气凝胶浸入石蜡材料中,渗透、干燥,得到 PP/石蜡复合材料。导热系数有所提高,是纯石蜡的两倍以上。Yang 等^[32]通过将石墨烯纳米片结合到三维纤维素气凝胶中来制备纤维素/石墨烯(GNPs)气凝胶,然后将纤维素/石墨烯(GNPs)气凝胶放入到聚乙二醇熔体中,在真空烘箱中浸泡 24h,干燥,得到聚乙二醇/纤维素/GNPs 复合材料。研究表明,当只有 5.3% (wt)的石墨烯纳米片时,导热系数为 $1.35\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,比纯的微晶纤维素高 416%。Li^[33]通过将氧化石墨烯和石墨烯纳米薄片(GNPs)的水混合物自组装,然后采用方便而经济的空气干燥工艺,制备出具有更高导热性和压缩性能的高密度石墨烯杂化气凝胶。而 GNPs 也可作为增强剂避免在空气干燥过程中网络的体积过度收缩。然后将石墨烯杂化气凝胶在真空烘箱中浸入熔融的十八醇中,放置 6h 后,在空气中冷却,从而获得具有特殊热传导率的十八醇/石墨烯相变复合材料。当含量为 12% (wt)石墨烯时,复合材料导热系数达到了 $5.92\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,高于纯的十八醇 26 倍。Wang 等^[34]以三聚氰胺骨架(MF)为基质,通过重复逐层组装(L-B-L)的方法制备了包裹三聚氰胺的三维氮化硼纳米薄片(BNNS)。合成的具有有序连接层的 MF@BNNS 作为热传导网络,并用环氧树脂浸润,从而获得 MF@BNNS/环氧树脂复合材料。当 BNNS 加载量仅含 1.1% (vol)时,可以获得较高的导热系数 $0.6\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,导热系数比纯环氧树脂提高 233%。通过溶胶-凝胶法构建三维导热网络,由于界面连接处有着较弱的界面结合力,会产生较大声子散射和三维网络结构非常易碎,因此如何增强界面结合力是当前迫切需要解决的问题之一。

3.3 定向冷冻干燥法

定向冷冻干燥技术是将溶液预先降温冻结成固体,然后在低温低压的条件下,从冻结状态不经过液态而直接升华除去水分的一种干燥方法。Han 等^[35]采用独特的双向冻结技术对含水氮化硼纳米薄片(BNNs)悬浮液进行冷冻,在冷冻过程中,低温聚二甲基硅氧烷楔块在水平和垂直方向会产生温度梯度,在这些温度梯度的引导下,冰晶成核并成长为一个长范围的层状图案,与此同时,BNNs 被排出并组装起来,以复制冰的形态,然后通过冷冻干燥和环氧树脂渗透得到 BNNs/环氧复合材料。示意图如图 3 所示,在 BNNs 负载量为 15% (vol)时,制备的复合材料具有很高的导热系数 $6.07\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、优异的电阻率和热稳定性,这使其在电子封装应用中具有很大的吸引力。

Shen 等^[36]通过单向冻结铸造法预构建垂直排列三维导热填料网络,制备高导热复合材料。复合材料的制备过程如下:(1)将固化剂在强力搅拌下均匀溶解在环氧树脂单体中;(2)垂直排列的碳化硅(SiC)三维网络完全浸入环氧树脂混合物中,然后转移到真空烘箱中 30min,以去除空气,然后在 150℃ 固化,得到 3D SiC/环氧树脂复合材料。复合材料在超低载荷下表现出显著的导热增强,仅含 1.32% (vol) SiC 的复合材料的导热系数(k)值为 $0.62\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,是纯环氧树脂和随机添加 SiC 的环氧复合材料的 3.9 倍和 2.3 倍。此种方法比较简便,只需要设计不同的模具,就可以制备出不同尺寸、不同形状的三维网络。Xing 等^[37]以氧化石墨烯水凝胶为前驱体,经定向冻结、冷冻干燥和 2800℃ 石墨化,制备了具有高排列石墨烯网络的石墨烯气凝胶。将环氧树脂、固化剂机械混合,石墨烯气凝胶放入到混合液中浸泡,在一定温度下固化得到复合材料。此复合材料具有优良的热导、电导和超弹性的性能,仅 0.75% (wt)的石墨烯时,复合材料垂直导热系数达到了 $6.57\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。Zeng 等^[38]利用冰模板组装策略构建三维氮化硼纳米片(3D-BNNs)网络,制备了 3D-BNNs/环氧树脂复合材料。在相对较低的 BNNs 加载条件下,具有优异的导热性能。Cai 等^[39]利用聚 3,4-乙烯二氧噻吩(PSS)与聚磺酸苯乙炔(PEDOT)作为功能性表面活性剂分散多壁碳纳米管(MWCNTs),并且 PEDOT 与 PSS 作为连接多壁碳纳米管的热传导桥梁,降低了多壁碳纳米管的热阻。然后采用冷冻干燥制备了具有三维网络的多壁碳纳米管泡沫复合材料。该方法

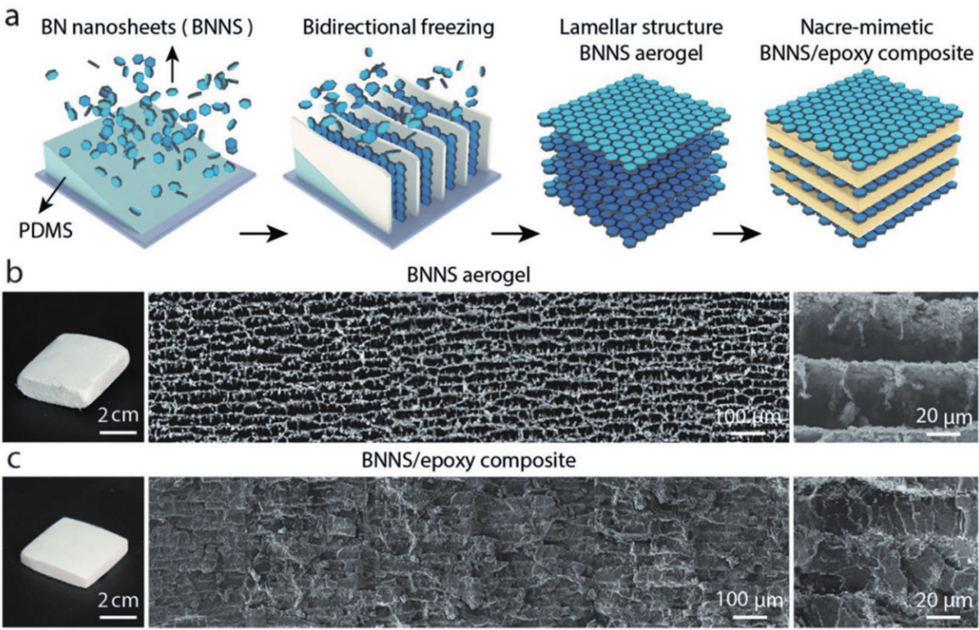


图 3 氮化硼纳米片/环氧复合材料的制备示意图与表征

Figure 3 Schematic diagram and characterization of preparation of boron nitride nanosheet/epoxy composites

制备会产生较大的成本,不利于连续化生产。

即便构建了三维导热网络,也不可避免地会产生界面热阻,但是由于三维导热网络具有内在的互连结构,可以减少基体与填料之间的接触面积。在低填料含量下,大大提高材料的导热系数,提高导热性能。

4 总结与展望

在聚合物中填充导热填料提高复合材料的导热系数,该方法简便易行,成本低,无需复杂的设备,但是填充颗粒在聚合物中的随机分散,导致接触面积相对较少,会产生团聚现象,会导致很高的热阻。因此,需要对填料进行表面改性,降低填料-基体之间的界面热阻(TIM),优化填料颗粒在聚合物基体中的分散和相容性。无论表面功能化的类型如何,晶格振动能量都会严重减弱,需要构建 3D 导热网络,更大程度地降低填料间的界面接触热阻。但是如何更大程度地降低填料-基体界面处的界面热阻和基体与填料之间的界面接触,是当前亟待解决的问题之一。

参考文献:

[1] Hou X, Chen Y P, Dai W. J Eng Technol, 2019, 27(23): 160~165.

[2] 戢炳强, 吴治平, 张平, 赵秀丽. 高分子通报, 2019, 9: 15~25.

[3] 沈衡, 赵宁, 徐坚. 高分子通报, 2016, 9: 27~33.

[4] 董梦杰, 张继川, 刘力. 高分子通报, 2018, 4: 15~26.

[5] 王子君, 周文英, 睢雪珍. 橡胶工业, 2015, 62(8): 505~510.

[6] Qiu J D, Wu T, Qu J P. Mater Lett, 2021, 73(2): 283~288.

[7] Zhou B, Liang Y, Zhang B, Liu Z. Chem Rec, 2020, 77(5): 67~86.

[8] Yang X T, Tang L, Guo Y Q. Compos Part A, 2017, 101(5): 237~242.

[9] Robert H, Cassity K, Andrews R. Appl Surf Sci, 2012, 258(11): 4835~4843.

[10] Depaifve S, Carlos E F, David R. Chem Rec, 2020, 167(6): 646~657.

[11] Li L, Zhou B, Han G J. Compos Sci Technol, 2020, 197(9): 678~682.

[12] 刘洋, 陈杰, 郑永立, 刘建军. 材料科学与工艺, 2020, 28(2): 72~79.

[13] 李丽, 王成国. 高分子通报, 2007, 7: 25~31.

[14] Ji T X, Feng Y Y, Qin M M. Carbon, 2018, 131(15): 149~159.

[15] Yang X T, Liang C B, Ma T B. Adv Compos Hybrid Ma, 2018, 1(2): 207~230.

[16] 邱海鹏, 郭全贵, 宋永忠. 材料科学与工艺, 2002, 30(3): 225~230.

[17] 冷增杰, 赵树发, 张向东. 弹性体, 2017, 27(2): 29~32.

[18] Hone J, Guo M C, Guo M J. Mater Sci, 2002, 74(3): 339~343.

[19] 张小璇. 导热硅橡胶的制备与性能研究. 济南: 山东大学, 2020.

[20] 安磊, 刘琦, 陈立飞. 上海第二工业大学学报, 2020, 37(1): 31~37.

[21] 杨胜都, 孙鑫, 李毅, 薛白, 谢兰. 塑料工业, 2019, 47(9): 147~153.

[22] Yang X T, Liang C B, Ma T B. Adv Compos Hybrid Ma, 2018, 1(2): 207~230.

[23] Fang L, Wu C, Qian R. RSC Adv, 2014, 4(6): 148~154.

[24] Bao R, Yan S L, Qin Y. J Appl Polym Sci, 2017, 134(8): 137~143.

[25] 戴炳强. 基于多巴胺修饰的氮化硼/环氧树脂导热复合材料研究. 成都: 西南科技大学, 2020.

[26] Chen Z, Ren W, Gao L. Nat Mater, 2011, 10(6): 424~427.

[27] Zhou M, Lin T, Huang F. Adv Funct Mater, 2012, 12(7): 429~434.

[28] Zhao Y H, Zhang Y F, Wu Z K. Compos Part B-Eng, 2016, 84(3): 52~58.

[29] Yang G, Choi W, Pu X. Energ Environ Sci, 2015, 8(6): 1799~1807.

[30] Cheng P, Chen X, Gao H Y, Zhang X W. Macromol Mater Eng, 2018, 10(6): 142~146.

[31] Hong H, Pan Y, Sun H. Sol Energ Mat Sol C, 2018, 174(13): 307~313.

[32] Yang J, Zhang E, Li X. Carbon, 2016, 98(17): 50~57.

[33] Li X, Han S. J Mater Chem A, 2016, 10(8): 1039~1043.

[34] Wang X, Wu P. Chem Eng J, 2018, 8(3): 140~145.

[35] Hong H, Pan Y, Sun H. Sol Energ Mat Sol C, 2018, 174(13): 307~313.

[36] Shen Z, Feng J. Compos Technol, 2018, 8(3): 170~175.

[37] Li X H, Li P F, Wang X F. Carbon, 2018,17(8): 307~310.

[38] Zeng X L, Zheng Y. Photonic Nanostruct, 2015, 11(46): 315~320.

[39] Chang J, Cai W. Compos Part B-Eng, 2018, 16(14): 125~130.

Research Progress of Filler-filled Polymer-based Thermal Conductive Materials

WANG Chao-yu¹, HAO Zhi^{1,2*}, SHEN Zong¹, ZHOU Qin¹

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China ;

2. Guizhou Province Engineering Laboratory for Rubber Composites, Guiyang 550025, China)

Abstract:Most polymers have poor thermal conductivity and other shortcomings, which limit their applications in many fields. Therefore, it is necessary to add thermal conductive fillers to enhance the thermal conductivity of polymers and improve the use value of materials. However, it is difficult to uniformly disperse the thermally conductive filler into the polymer, which greatly restricts its application in high-performance thermal interface materials. Therefore, it is necessary to functionalize the filler to improve its dispersibility and reduce the interfacial thermal resistance between the filler and the matrix. Regardless of the type of surface functionalization, phonon transmission between fillers will inevitably be weakened. Designing structures by chemical vapor deposition, sol-gel method and other methods can significantly reduce the interface contact thermal resistance between filler particles. Constructing a three-dimensional thermally conductive connection network is an effective and feasible strategy to reduce the interface thermal resistance between filler particles.

Key words: Heat conduction; Dispersibility; Filler surface functionalization; Three-dimensional thermally conductive network; Interface thermal resistance