

• 研究论文 •

低迁移导热硅凝胶的制备与性能研究

杨丹[†], 王智健[†], 叶能, 李京超, 卢咏来^{*}

(先进弹性体材料研究中心 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要:针对导热硅凝胶在宇航环境中服役时出现的硅油迁移问题, 本文设计合成了一种具备多长支链结构的聚硅氧烷(B-PDMS), 并在 B-PDMS 中填充纳米 ZnO, 得到基于物理缠结网络的导热硅凝胶, 以同黏度的线型聚硅氧烷(L-PDMS)为对比。通过核磁和红外表征, 证明了 B-PDMS 的成功合成, 并发现 B-PDMS 相较于同黏度的 L-PDMS 具备更大的分子量、更低的分子运动能力。通过对导热硅凝胶进行环境扫描电镜、导热性能、流变性能、渗油性能以及热真空损失测试, 发现纳米 ZnO 在 B-PDMS 中的分散性更好; 虽然 B-PDMS 基导热凝胶的热导率略低、零切黏度更大, 但是其具备良好的触变性, 随着剪切速率的提高, 黏度与 L-PDMS 基导热凝胶趋同。重要的是, B-PDMS 基导热凝胶的渗油性能有很大改善, 填充 200 质量份的纳米 ZnO 制得的导热硅凝胶的渗油率仅为 1.08, 基本实现了无硅油迁移, 且其热真空质损率(TML)仅为 0.26 wt%, 满足空间环境对材料放气性能的要求。

关键词:支链结构; 聚硅氧烷; 物理缠结网络; 导热硅凝胶; 硅油迁移

Preparation and Properties of Low Migration Thermal Conductive Silicone Gel

YANG Dan[†], WANG Zhi-jian[†], YE Neng, LI Jing-chao, LU Yong-lai^{*}

(Center of Advanced Elastomer Materials, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: For insolving the problem of “oil migration” when thermal conductive silicone gel is used in aerospace environment, a polysiloxane with long branched chain is designed and synthesized (B-PDMS), then fill nano-ZnO in it to obtain a thermal conductive silicone gel based on physical entanglement network, and fill the same amount of nano-ZnO in the linear polysiloxane with the same viscosity as comparison samples. Through the characterization of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR), we prove that polysiloxane with long branched chain is synthesized successfully, and we find that B-PDMS has larger molecular weight and lower molecular movement ability than L-PDMS with the same viscosity. Through the characterization of environmental scanning electron microscope, thermal conductivity, rheological properties, oil migration performance and total mass loss test, it is found that nano-ZnO has better dispersion in B-PDMS; the thermal conductivity of B-PDMS based thermal conductive gel is lower than that of L-PDMS based thermal conductive gel under the same filling amount; the zero shear viscosity of B-PDMS based silicone gel is higher than that of L-PDMS based silicone gel, but the former has good thixotropy, the viscosity tends to be the same as the latter with the shear rate increasing. Importantly, the oil migration performance of B-PDMS based silicone gel has been greatly improved, the oil migration rate of thermal conductive gel filled with 200 mass parts

收稿: 2022-05-01; 修回: 2022-05-20

基金项目: 国家卓越青年基金(JCJQ-ZQ-XXXX)资助项目

[†] 共同第一作者

^{*} 通讯联系人: 卢咏来, E-mail: luyonglai@mail.buct.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.03.006

of nano-ZnO is only 1.08, which basically realizes no oil migration; and its TML is only 0.26 wt%, which meets the requirements of the space environment for the outgassing performance of the material.

Keywords: Branched chain; Polysiloxane; Physical entanglement network; Thermal conductive silicone gel; Oil miagrations

随着电子器件愈加集成化和小型化,设备在运行时产生的热量剧增且难以耗散,严重影响了其长期使用的安全性和可靠性,热界面材料是辅助电子散热的重要组成部分,是热管理领域备受重视的关键材料^[1~3]。有机硅材料凭借其优异的电绝缘性、耐高低温性^[4]、化学惰性被广泛地应用在热界面材料领域^[5,6],主要包括导热硅橡胶垫片^[7,8]、有机硅胶粘剂^[9,10]、导热硅脂三类^[11]。其中,导热硅脂是我国宇航领域主要采用的热界面材料,但是由于其是低分子量硅油和导热填料的混合物^[12],在宇航环境下经高低温变、高能粒子辐照和高真空作用时,会出现如图 1 所示的硅油迁移现象,迁移出来的硅油会凝集在冷表面上,从而造成污染,严重威胁器件的安全可靠性。美国宇航史上就曾因硅橡胶挥发物的问题发生事故^[13],因此“全国宇航技术及其应用标准化技术委员会”制定的《Q/W1451—2015 航天器用导热硅脂规范》中规定:对可凝挥发物、油类等敏感的仪器及设备不建议使用硅脂,光学系统内部等禁止使用导热硅脂,这导致了目前国内没有可以应用于航天器电子器件理想的热界面材料。

针对上述问题,本工作通过对硅凝胶的拓扑网络结构设计来抑制硅凝胶体系中聚硅氧烷的迁

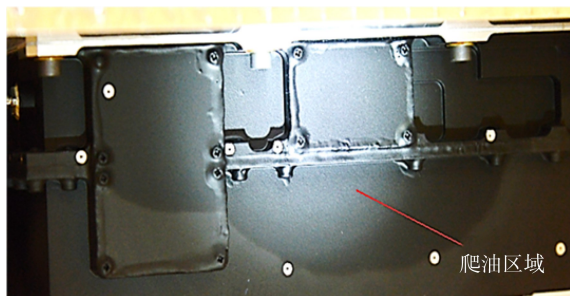


图 1 导热硅脂在航天器上应用时出现的“爬油”现象
Figure 1 The phenomenon of “oil migration” in the application of thermal silicone grease on spacecraft

移,由于同黏度的多支链型聚硅氧烷(B-PDMS)相较于线型聚硅氧烷(L-PDMS)具备更大的分子量,分子链的运动能力更低,受到纳米 ZnO 的吸附力和摩擦阻力更大,因此能够有效抑制硅凝胶体系中聚硅氧烷的迁移。首先通过硅氢加成反应合成具有规则结构的 B-PDMS,如图 2 所示,对其进行结构、分子量、黏度、 T_g 弛豫时间和热学性能表征;然后向 B-PDMS 中填充纳米 ZnO 制得导热硅凝胶,并在同黏度的 L-PDMS 中填充相同份数的纳米 ZnO 作为对比,研究了纳米 ZnO 在两类聚硅氧烷中的分散性,并对两类聚硅氧烷制得的导热硅凝胶进行了导热性能、流变性能、渗油性能和热真空失重测试表征。

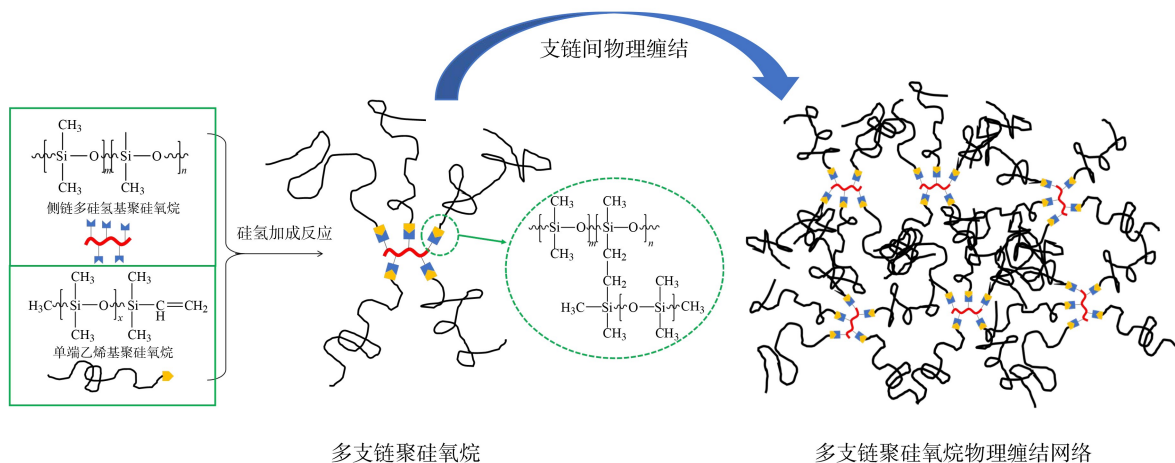


图 2 多长支链聚硅氧烷物理缠结网络

Figure 2 The physical entanglement network of branched polysiloxane with multi long branched chain

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器设备

多硅氢基聚硅氧烷(PHMS),牌号 RH-LHC-3,浙江润禾有机硅新材料有限公司产品;单乙烯基封端的聚硅氧烷,牌号 MCR-V21,Gelest 公司产品;铂金催化剂(Karstedt),5000 ppm,东莞市东晟合成材料有限公司产品;八甲基环四硅氧烷(D_4),纯度 $>98\%$,Aladdin 公司产品;四甲基氢氧化铵五水化合物($TMAOH \cdot 5H_2O$),纯度 97% ,Aladdin 公司产品;十甲基四硅氧烷(DMTS),纯度 $>97\%$,Aladdin 公司产品;纳米 ZnO , 30 ± 5 nm,Aladdin 公司产品;甲苯(AR),无水甲醇(AR),北京通广精细化工公司产品。

TENSOR27 型傅里叶变换红外光谱仪产自德国 Bruker 公司;AV300-400MHz 型核磁共振光谱仪产自德国 Bruker 公司;DVNEXT 型布氏黏度计产自美国 Brookfield 公司;G1310B 型凝胶渗透色谱仪产自美国 Agilent Technologies 公司;VT1712200031 型低场核磁共振仪产自上海纽迈电子科技有限公司;DSC 822e 型示差扫描量热仪产自瑞士 METTLER TOLEDO 公司;TG 209C 型热失重分析仪产自瑞士 METTLER TOLEDO 公司;QUANTA 200 型环境扫描电子显微镜产自美国 FEI 公司;DRL-III 型导热系数测试仪产自中国湘潭湘仪仪器有限公司;AR-G2 型流变仪产自美国 TA Instrument 公司;DZF-6020 型真空干燥箱产自中国上海市一恒仪器有限公司。

1.2 多支链型聚硅氧烷的合成

将单乙烯基封端的聚硅氧烷和 60 ppm Karstedt 催化剂溶解于甲苯中,溶液浓度为 0.1 g/mL 经 N_2 鼓泡 30 min 后,按照基团摩尔比 $n(Si-Vi)/n(Si-H)=1$ 加入适量多硅氢基聚硅氧烷,升高温度至 $60^\circ C$,进行硅氢加成反应;待反应完全后,用甲醇絮出,洗涤 3 次后置于真空烘箱中,在 $30^\circ C$, 0 MPa 的条件下干燥 12 h,得到产物。

1.3 线型聚硅氧烷的合成

将 100 g D_4 和 0.85 g DMTS 于 $5^\circ C$,真空度为 -0.1 MPa 的条件下除水 2 h;加入 0.2 g $TMAOH \cdot 5H_2O$,于 $80^\circ C$ 、常压下聚合 8 h 后;最后升温至 $150^\circ C$,于 -0.1 MPa 的真空度下破坏 $TMAOH \cdot 5H_2O$ 并除去未反应的单体。

1.4 导热硅凝胶的制备

采用超声分散和机械搅拌结合的方式来制备导热硅凝胶。分为以下几个步骤:(1)使用捏合机将填料和基体进行初步分散;(2)对混合体进行超声震荡处理约 30 min;(3)将超声后的样品置于 $60^\circ C$ 的真空环境下脱泡 30 min;(4)重复步骤(1)~(3)至少 3 次,直至得到细腻均匀的导热硅凝胶。

1.5 测试与表征

1.5.1 傅里叶红外光谱(FT-IR)表征

将样品完全溶解于 THF 后,取适量样品滴在 KBr 膜上,待 THF 完全挥发后,采用 TR 模式进行测试,测试的波数范围为: $4000 \sim 500$ cm^{-1} 。

1.5.2 核磁共振光谱表征(^1H -NMR)表征

取适量样品溶解于氘代氯仿中,溶液浓度为 5 mg/mL,并注入到核磁管中,进行 400 MHz 的 ^1H -NMR 测试。

1.5.3 黏度测试

将 15 g 左右样品置于布氏黏度计配套的直筒型容器中,选用 0 号转子,转速设置为 20 r/min,测试时间设置为 1 min。

1.5.4 凝胶渗透色谱测试(GPC)

适量样品溶解于甲苯中,按照 $1 \sim 5$ mg/mL 的浓度配制溶液,待样品完全溶解后,用 0.45 μm 和 0.22 μm 的滤膜串联过滤后进行测试,得到数均分子量(M_n)、重均分子量(M_w)、分子量分布(PDI)以及每个分子量所占的面积。

1.5.5 T_2 弛豫时间表征

首先设置好测试的温度,待温度稳定 30 min 后;然后选择 FID 序列,设置宽带、等待时间、重复采样次数,需确保振幅的差值小于其绝对值的 2% ;放置好样品后,适当调整采样宽带和重复采样次数,保证弛豫结束的时间低于测试时间的 $1/3$ 后,更换为 CPMG 序列进行样品的 T_2 弛豫测试。

1.5.6 示差扫描量热法测试(DSC)

取适量样品于仪器配套的坩埚后置于仪器内,使用液氮冷却,待温度以 $-10^\circ C/min$ 的速度降至 $-140^\circ C$ 后,保温 10 min,再以 $10^\circ C/min$ 的升温速率升高至 $25^\circ C$,得到样品的 DSC 升温曲线。

1.5.7 热重分析测试(TGA)

取适量样品于仪器配套的坩埚中,并置于仪器内,在 N_2 氛围下,以 $10^\circ C/min$ 的升温速率,从

25 ℃升温至 800 ℃,得到样品的 TGA 曲线。

1.5.8 环境扫描电子显微镜表征

取适量样品粘在导电胶上,并固定在样品台上,经喷金处理后,在低真空模式下对样品的形貌进行观察。

1.5.9 导热性能测试

将样品涂抹于夹具中,并置于导热系数测试仪中,给样品施加一定的压力进行测试。参照标准 ASTM-D5470《热导性电绝缘材料热传输特性标准试验方法》。

1.5.10 流变性能测试

将适量样品涂抹于仪器配套的夹具中,设置剪切速率为 $0.1 \sim 100 \text{ s}^{-1}$ 对样品进行测试,得到样品在不同剪切速率下的黏度和剪切力数据。

1.5.11 渗油性能测试

将相同质量的硅脂涂覆在滤纸上,置于温度为 100 ℃、真空度为 -0.1 MPa 的真空烘箱中,观察硅脂 0~120 h 的渗油性能。其渗油性能用渗油率 r 来表示, $r = D_m/D_0$, 其中 D_0 为样品的初始直径; D_m 为样品渗油后包含油迹的直径^[14]。

1.5.12 热真空失重测试

取适量样品于温度为 125 ℃、真空度为 -0.1 MPa 的真空烘箱中静置 24 h 后称重,计算测试前后的总质量损失。参照标准 ASTM-E595《总质量损失和收集挥发性物质的标准试验方法》。

2 结果与讨论

2.1 聚硅氧烷的结构表征

将制得的多支链型聚硅氧烷(B-PDMS)和线型聚硅氧烷(L-PDMS)分别进行 FT-IR 和 ^1H -NMR 测试,测试结果如图 2 和图 3 所示。

波长 800 cm^{-1} 附近为 $-\text{CH}_3$ 的平面内弯曲振动峰;波长 1095 和 1020 cm^{-1} 附近为线状 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的伸缩振动峰;波长 1260 和 1410 cm^{-1} 左右为 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 、 $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ 的对称变形振动峰;波长 2965 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 反对称伸缩振动峰。通过对比我们发现,相比于 L-PDMS, B-PDMS 中 C-H 键相关峰的峰宽均发生了增加,在 2965 cm^{-1} 附近的峰尤为明显,该峰向低频区域扩展,这代表 B-PDMS 中引入了具有推电子性质的一 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$ 支链结构。

由图 4 可以发现,相较于 L-PDMS, B-PDMS 的核磁谱图在 $\delta=0.40 \sim 0.5$ 左右出现了新的峰,

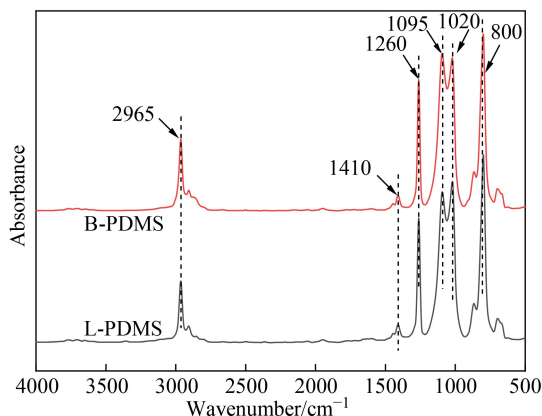


图 3 B-PDMS 和 L-PDMS 的红外光谱图

Figure 3 FT-IR spectra of B-PDMS and L-PDMS

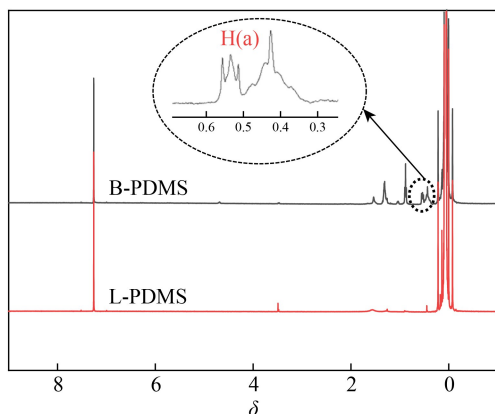


图 4 B-PDMS 和 L-PDMS 的 ^1H -NMR 谱图

Figure 4 ^1H -NMR spectra of B-PDMS and L-PDMS

这代表 CH_2-CH_2 中的 H(a)^[15],说明单乙烯基聚硅氧烷(MCR-V21)和侧链多硅氢基聚硅氧烷(PHMS)进行了 β -加成反应,加成机理如图 5 所示。结合红外光谱给出的信息,我们从分子结构角度确认了 B-PDMS 的合成。

2.2 黏度及分子量测试

通过表 1 可知,在黏度基本相同的条件下, B-PDMS 主要分子量产物要显著大于 L-PDMS,约为 4 倍多,分析这是由于 B-PDMS 相较于 L-PDMS 有着更大的线团体积,因此 B-PDMS 的分子量要高于同黏度的 L-PDMS。

2.3 T_2 弛豫时间表征

T_2 弛豫的数学定义是当横向磁化矢量衰减到最大值的 37% 时所需要的时间。通过低场核磁共振仪将制得的多支链型聚硅氧烷及对应同黏度的线型聚硅氧烷分别在 30 和 90 ℃ 下进行 T_2 弛豫表征,其弛豫谱图如图 6 所示。



Figure 5 β -Addition reaction mechanism of MCR-V21 and PHMS

表 1 B-PDMS 和 L-PDMS 的 GPC 及黏度数据

Table 1 GPC and viscosity data of B-PDMS and L-PDMS

聚硅氧烷名称	$\eta/(\text{mPa}\cdot\text{s})$	$M_n/(\text{g/mol})$
B-PDMS	1915	144226
L-PDMS	1923	33174

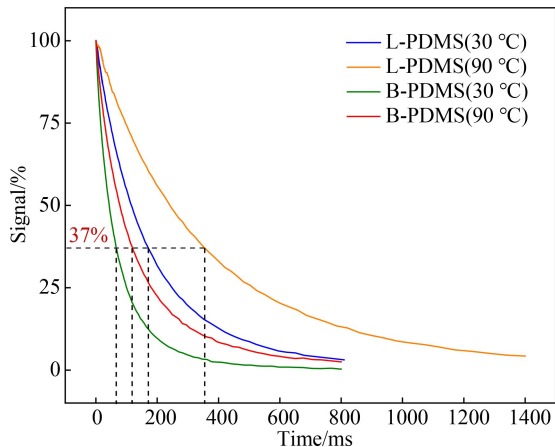


图 6 B-PDMS 和 L-PDMS 在 30 °C 和 90 °C 的 T_2 弛豫曲线

Figure 6 T_2 decay of B-PDMS and L-PDMS at 30 °C and 90 °C

将在 30 ℃ 和 90 ℃ 下的 T_2 弛豫时间,以及多支链型聚硅氧烷相较于同黏度线型聚硅氧烷 T_2 弛豫时间减少的百分比汇总在表 2 中。可以发现,聚硅氧烷的 T_2 弛豫时间在 30 ℃ 时均要低于 90 ℃ 时,说明温度越低,分子链运动得越慢;在相同温度下,同黏度的 B-PDMS 的 T_2 弛豫时间要低于 L-PDMS,这是由于同黏度的多支链型聚硅氧烷相较于线型聚硅氧烷,前者的分子尺寸更大且分子结合得更加紧密,因此前者分子的运动能力低于后者;随着温度的提高,B-PDMS 相较于同黏度 L-PDMS 的 T_2 弛豫时间减少百分比也在进

一步的提高,这表明多支链型聚硅氧烷对温度的敏感性更高。

表 2 B-PDMS 和 L-PDMS 在 30 ℃ 和 90 ℃ 下的 T_2 弛豫时间及 T_2 弛豫时间减少百分比

Table 2 T_2 relaxation time and percentage reduction in T_2 relaxation time of B-PDMS and L-PDMS at 30 °C and 90 °C

序号	T_2/ms	T_2 减少百分比/%
L-PDMS (30 °C)	171	60.82
B-PDMS (30 °C)	67	
L-PDMS (90 °C)	355	66.20
B-PDMS (90 °C)	120	

2.4 热学性能表征

将 B-PDMS 和 L-PDMS 进行 DSC 表征,如图 7 所示,将其玻璃化转变温度(T_g)、结晶温度(T_c)、熔融温度(T_m)、熔融焓总结在表 3 中。由表 3 可知,虽然 B-PDMS 的数均分子量要显著大

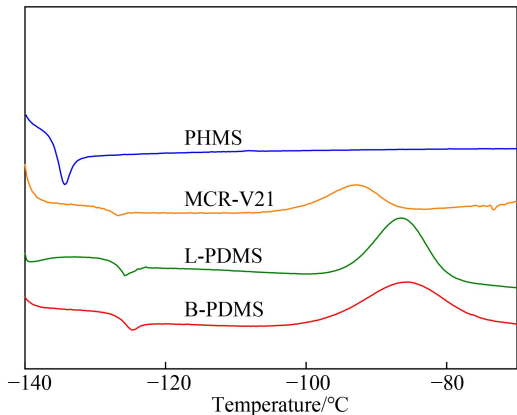


图 7 聚硅氧烷的 DSC 曲线

Figure 7 DSC curves of polysiloxanes

于同黏度的 L-PDMS,但其玻璃化转变温度 T_g 均低于 $-126\text{ }^{\circ}\text{C}$,结晶温度 T_c 均低于 $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$,与 L-PDMS 烷相近,满足空间环境对于材料使用温度的需求。

表 3 聚硅氧烷的 T_g 和 T_c 数据

Table 3 The data of T_g , T_c of polysiloxanes

聚硅氧烷名称	$T_g/{}^{\circ}\text{C}$	$T_c/{}^{\circ}\text{C}$
PHMS	-135.75	—
MCR-V21	-128.12	-92.84
B-PDMS	-126.76	-85.49
L-PDMS	-126.81	-86.37

将 B-PDMS 和 L-PDMS 进行 TGA 表征,如图 8 所示,将它们在不同失重比下的温度以及在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的残重汇总在表 4 中。由表 4 可知,在热失重为 5% 时,B-PDMS 对应的热失重温度要略低于 L-PDMS,这是由于 B-PDMS 中未反应的 Si—H 键及低分子量产物发生了热降解或挥发;在热失重为 20% 时,B-PDMS 对应的热失重温度开始显著大于 L-PDMS,在热失重为 30% 时,这种现象更加明显;在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,原料 MCR-V21 和 L-PDMS 的残重为 0%,B-PDMS 在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的残重仍超过了 65%,分析这是由于其支链位阻大,会阻碍 Si—O 成环,且硅氢加成反应生成了 Si—C 键,Si—C 键的键能更大,因此会生成 SiC、SiO₂ 等物质残留下来。结合 DSC 的测试结果,可以看出,B-PDMS 具备良好的耐高低温性能,具有更宽的使用温度范围。

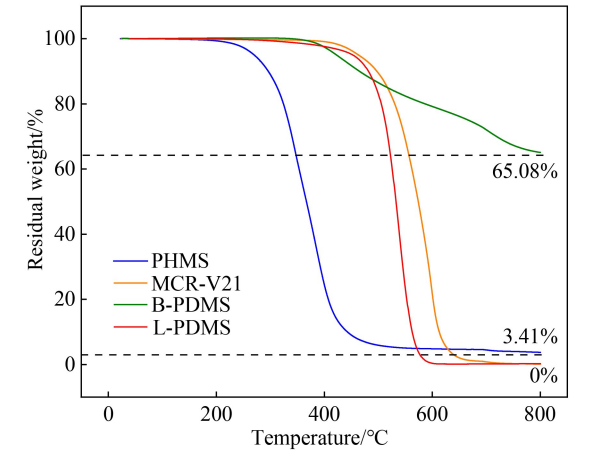


图 8 聚硅氧烷的热失重曲线

Figure 8 Thermogravimetric curves of polysiloxanes

2.5 环境扫描电子显微镜表征

将在 B-PDMS 和 L-PDMS 中分别填充 100

表 4 聚硅氧烷在不同失重比下的温度及 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的残重
Table 4 The temperature in different weight loss and residual weight at $800\text{ }^{\circ}\text{C}$

聚硅氧烷名称	$T_{(-5\%)} / {}^{\circ}\text{C}$	$T_{(-20\%)} / {}^{\circ}\text{C}$	$T_{(-30\%)} / {}^{\circ}\text{C}$	残重 _(800 °C) / %
PHMS	270	325	340	3.41
MCR-V21	463	530	548	0
L-PDMS	452	505	517	0
B-PDMS	422	586	719	65.08

质量份和 200 质量份纳米 ZnO 制得的导热硅凝胶进行环境扫描电镜测试,观察不同质量份数的纳米 ZnO 在两类聚硅氧烷中的分散性,测试结果如图 9 所示。由图 9(a)和 9(b)可以看出,在纳米 ZnO 低填充量时(100 质量份),其在两类聚硅氧烷中的分散性差距不大,均分散得比较均匀;随着纳米 ZnO 填充量的增大(200 质量份),如图 9(c)和 9(d)所示,其在 L-PDMS 中明显有较多的团聚,而在 B-PDMS 中依旧分散得比较均匀,侯冠—^[16]通过分子动力学模拟的方法也验证了纳米颗粒在支链聚合物中的分散性相较于线形聚合物更好。

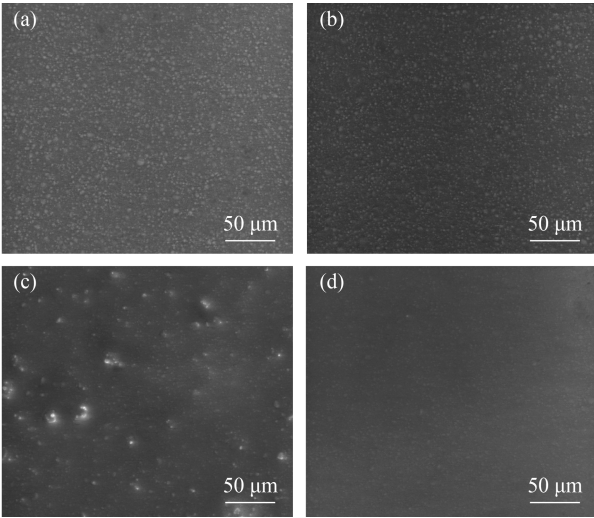


图 9 导热硅凝胶的微观结构: (a) 100 质量份 L-PDMS 中填充 100 质量份纳米 ZnO; (b) 100 质量份 B-PDMS 中填充 100 质量份纳米 ZnO; (c) 100 质量份 L-PDMS 中填充 200 质量份纳米 ZnO; (d) 100 质量份 B-PDMS 中填充 200 质量份纳米 ZnO

Figure 9 Microstructure of thermal conductive silicone gels: (a) 100 phr L-PDMS & 100 phr nano-ZnO; (b) 100 phr B-PDMS & 100 phr nano-ZnO; (c) 100 phr L-PDMS & 200 phr nano-ZnO; (d) 100 phr B-PDMS & 200 phr nano-ZnO

2.6 导热性能表征

在 B-PDMS 和 L-PDMS 中分别填充 100、150、200 质量份数的纳米 ZnO 制得导热硅凝胶并测试其热导率。由图 10 可以发现,在纳米 ZnO 相同填充量下,B-PDMS 基硅凝胶的热导率要略低于 L-PDMS 基硅凝胶,分析这可能是由于 B-PDMS 中的长支链对纳米 ZnO 形成了更完善的包覆,使得纳米 ZnO 之间难以相互接触^[17],不利于导热通路的形成,从而导致其热导率均要略低于线型聚硅氧烷制得的产物。

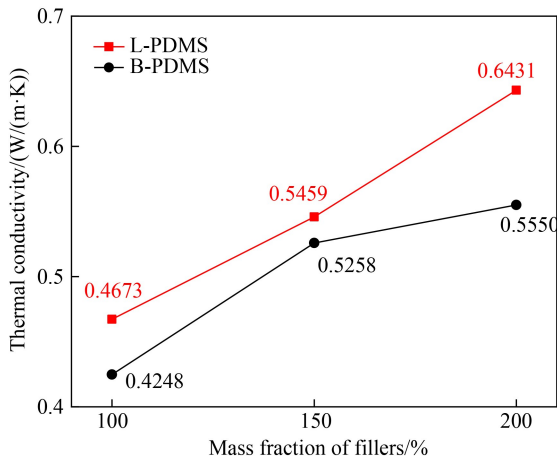


图 10 硅凝胶的热导率

Figure 10 Thermal conductivity of silicone gels

2.7 流变性能表征

将 B-PDMS 和 L-PDMS 中分别填充 100、150、200 质量份纳米 ZnO 制得的导热硅凝胶进行流变性能测试。由图 11 可知,B-PDMS 基导热凝胶的零切黏度均要高于 L-PDMS 基导热凝胶,该现象随着纳米 ZnO 填充量的提高越明显,但是 B-PDMS 基导热凝胶对剪切作用有很高的敏感性,随着剪切速率的提高,黏度和 L-PDMS 基导热凝胶趋同,保证其具备良好的可涂覆性。这种现象可以用管子模型^[18]来解释,由于支化链的管子与主链的管子不在一个方向上,所以支链必须发生回缩才能运动,支链对整链的运动起到羁绊作用,造成其零切黏度较大;但是在剪切作用下,支化链的管子与主链的取向趋同,对支链回缩的依赖性降低;其次随着纳米 ZnO 填充量的增加,多支链型聚硅氧烷相较于线型聚硅氧烷与填料之间的摩擦阻力也相应增大,这也导致了其零切黏度较大。

2.8 渗油性能测试

在 B-PDMS 和 L-PDMS 中分别填充 100、150、200 质量份纳米 ZnO 制得的导热硅凝胶在

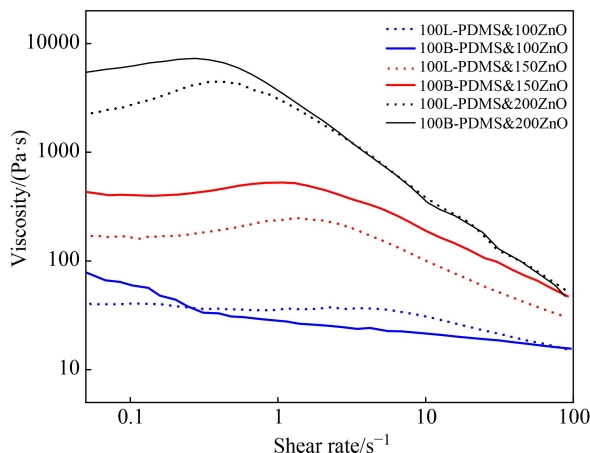


图 11 B-PDMS 和 L-PDMS 中填充不同份数纳米 ZnO 的流变曲线

Figure 11 Rheological curves of B-PDMS and L-PDMS filled with different fractions of ZnO

100 ℃的,0 Pa 的真空烘箱中进行 0~120 h 的渗油性能测试,如图 12 所示,图中编号为 1 的是线型聚硅氧烷基导热凝胶;编号为 2 的是多支链型聚硅氧烷基导热凝胶。

通过测量导热凝胶在滤纸上的渗油环,可以计算得到其渗油率 r ,如图 13 所示,可以发现:(1)随着测试时间的增加,渗油率在不断提高,在 96 h 左右达到渗油平衡值,随着时间的进一步增加,渗油率没有明显的变化;(2)在聚硅氧烷种类一定的条件下,随着纳米 ZnO 填充量的增大,导热凝胶的渗油率降低,这是由于聚硅氧烷分子链和纳米 ZnO 都是纳米尺度,具有高表面积纳米 ZnO 对聚硅氧烷分子链的迁移会产生摩擦阻力,随着纳米 ZnO 填充量的增大,摩擦阻力也在进一步地增大^[19];其次是由于纳米 ZnO 填充量的增大,单位体积导热凝胶中的聚硅氧烷的量对应减少,因此体系中可以发生迁移的聚硅氧烷的量也相应减少,B-PDMS 中填充 200 质量份的纳米 ZnO 制得的导热硅凝胶的渗油率仅为 1.08,基本实现了不渗油;(3)在纳米 ZnO 同等填充量的条件下,同黏度 B-PDMS 基导热硅凝胶的渗油率要显著低于 L-PDMS 基导热凝胶,在低填充量下尤为显著,这是由于多支链结构的 B-PDMS 相较于线型结构的 L-PDMS 分子链尺寸更大,在迁移过程中受到的阻力更多,导致其迁移困难;其次,纳米尺寸的 ZnO 对聚硅氧烷链有吸附作用^[20],单位 B-PDMS 所受到的吸附力相较于 L-PDMS 更大,因此 B-PDMS 基导热硅凝胶的渗油率更低。

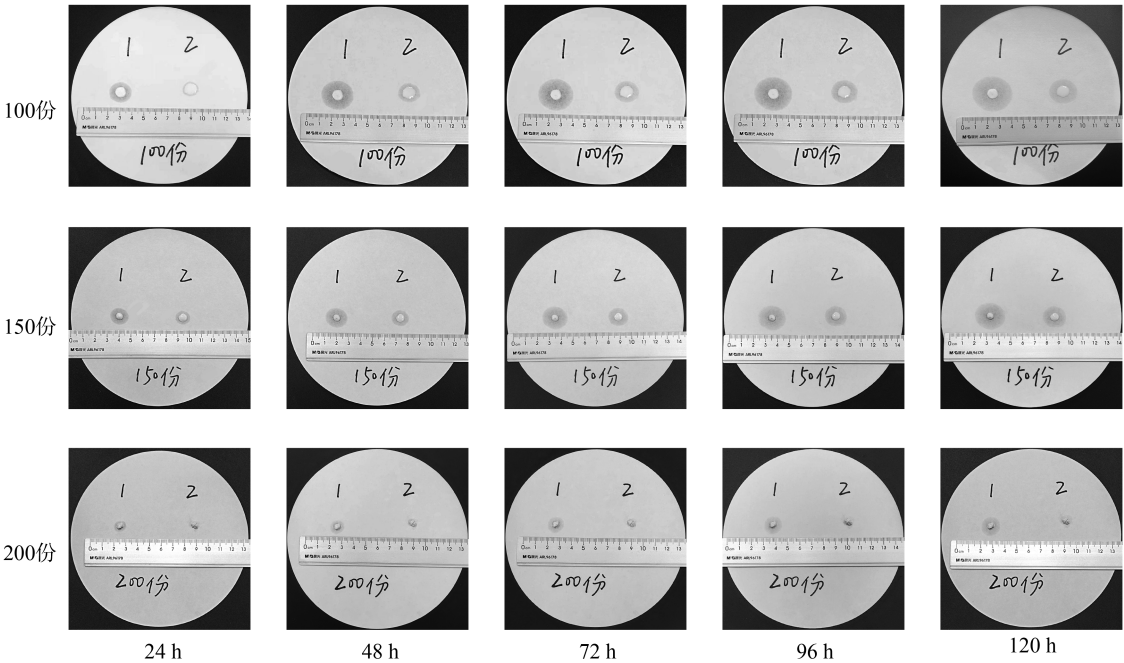


图 12 导热硅凝胶的渗油性性能对比

Figure 12 Comparison of oil migration properties of thermal conductive silicone gels

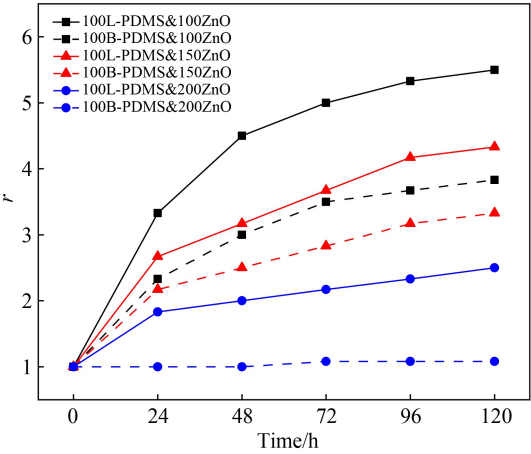


图 13 导热硅凝胶的渗油率

Figure 13 Oil migration rate of thermal conductive silicone gels

2.9 热真空失重测试

航天器材料在真空环境适应性试验标准规定材料的总质量损失(TML)必须要低于 1%,收集的可凝挥发物(CVCM)必须要低于 0.1%,这是宇航用材料所必须满足的性能^[21]。因此将填充 200 质量份的纳米 ZnO 的产物置于 125 °C、0 MPa 条件下进行测试,对比测试前后的总质量损失(TML)。由表 5 可以发现,由于 B-PDMS 基导热凝胶的 TML 低于 0.3%,满足空间环境对材料排气性能的要求;而 L-PDMS 烷基导热凝胶的 TML

均要大于 1%,这可能是由于 L-PDMS 在 125 °C、0 MPa 的环境下发生了部分挥发,而 B-PDMS 由于分子量大,分子链尺寸大,与填料之间的相互作用力更强,导致其不易挥发。

表 5 导热硅凝胶的总质量损失

Table 5 Total mass loss of thermal conductive silicone gels

样品名称	总质量损失/%	测试结果
100B-PDMS&200ZnO	0.26	符合要求
100L-PDMS&200ZnO	1.01	不符合要求

3 结论

通过硅氢加成反应在多硅氢基聚硅氧烷上接枝单乙烯基聚硅氧烷成功制得了多支链型聚硅氧烷(B-PDMS),通过黏度和分子量表征发现同黏度的 B-PDMS 的数均分子量均是 L-PDMS 的 4 倍多; T_2 弛豫表征发现 B-PDMS 分子链的运动能力要低于同黏度的 L-PDMS;DSC 和 TGA 测试结果表明 B-PDMS 具备良好的耐高低温性能,其玻璃化转变温度 $T_g < -126$ °C,结晶温度 $T_c < -85$ °C,在 800 °C 时其残重仍超过 65%,而 L-PDMS 在 600 °C 左右已分解完全。通过环境扫描电镜表征发现纳米 ZnO 在 B-PDMS 中的分散性相较于在 L-PDMS 中更好;在纳米 ZnO 同等填充量的条件

下,B-PDMS 制得的硅凝胶热导率均要略低于 L-PDMS 制得产物;流变性能测试表明虽然 B-PDMS 基导热硅凝胶的零切黏度要大于 L-PDMS 基导热硅凝胶,但是对剪切作用有很高的敏感性,随着剪切速率的提高,两者黏度趋同,保证了良好的可涂覆性;通过渗油性能测试,发现 B-PDMS 基导热硅凝胶的渗油率要显著低于 L-PDMS 基导热硅凝胶,且随纳米 ZnO 填充量的增大,渗油率越低,在 B-PDMS 中填充 200 质量份的纳米 ZnO 制得的导热硅凝胶的渗油率仅为 1.08,基本实现了不渗油;热真空失重的测试结果表明,B-PDMS 基导热凝胶的热真空质损率(TML)为 0.26%,满足空间环境对材料放气性能的要求,而 L-PDMS 基导热凝胶的 TML 超过了 1%,不满足要求。

参考文献:

- [1] Moore, A. L.; Shi, L. Emerging challenges and materials for thermal management of electronics. *Mater. Today*, **2014**, 17(4), 163-174.
- [2] He, X. H.; Wang, Y. C. Recent advances in the rational design of thermal conductive polymer composites. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2021**, 60(3), 1137-1154.
- [3] Barako, M. T.; Roy-Panzer, S.; English, T. S.; Kodama, T.; Asheghi, M.; Kenny, T. W.; Goodson, K. E. Thermal conduction in vertically aligned copper nanowire arrays and composites. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7(34), 19251-19259.
- [4] Chowdhury, A. S. M. R.; Rabby, M. M.; Kabir, M.; Das, P. P.; Bhandari, R.; Raihan, R.; Agonafer, D. A comparative study of thermal aging effect on the properties of silicone-based and silicone-free thermal gap filler materials. *Materials (Basel)*, **2021**, 14(13), 3565.
- [5] Zhang, W. Y.; Kong, Q. Q.; Tao, Z. C.; Wei, J. C.; Xie, L. J.; Cui, X. Y.; Chen, C. M. 3D thermally cross-linked graphene aerogel-enhanced silicone rubber elastomer as thermal interface material. *Adv. Mater. Interfaces*, **2019**, 6(12), 1900147.
- [6] Razeeb, K. M.; Dalton, E.; Cross, G. L. W.; Robinson, A. J. Present and future thermal interface materials for electronic devices. *Int. Mater. Rev.*, **2018**, 63(1), 1-21.
- [7] Zhou, W. Y.; Qi, S. H.; Tu, C. C.; Zhao, H. Z.; Wang, C. F.; Kou, J. L. Effect of the particle size of Al_2O_3 on the properties of filled heat-conductive silicone rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, 104(2), 1312-1318.
- [8] Kumaresan, V.; Sreekantan, S.; Devarajan, M.; Mohamed, K. Effect of hybrid filler ratio and filler particle size on thermal conductivity and oil bleed of polydimethylsiloxane/ Al_2O_3 /ZnO liquid thermal filler for microelectronics packaging applications. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **2021**, 32(1), 861-874.
- [9] Antosik, A. K.; Bednarczyk, P.; Czech, Z. Aging of silicone pressure-sensitive adhesives. *Polym. Bull.*, **2018**, 75(3), 1141-1147.
- [10] Storozhenko, P. A.; Minas'yan, R. M.; Polivanov, A. N.; Nikitushkin, I. V.; Minas'yan, O. I. New thermally conductive silicone adhesive sealants. *Polym. Sci. Ser. D*, **2017**, 10(3), 221-224.
- [11] Shishkin, R. A.; Zemlyanskaya, A. P.; Beketov, A. R. High performance thermal grease with aluminum nitride filler and an installation for thermal conductivity investigation. *Solid State Phenom.*, **2018**, 284, 48-53.
- [12] Liang, W. J.; Ge, X.; Ge, J. F.; Li, T. H.; Zhao, T. K.; Chen, X. J.; Zhang, M. C.; Ji, J. Y.; Pang, X. Y.; Liu, R. L. Three-dimensional heterostructured reduced graphene oxide-hexagonal boron nitride-stacking material for silicone thermal grease with enhanced thermally conductive properties. *Nanomaterials (Basel)*, **2019**, 9(7), 938.
- [13] 杨始燕, 谢择民. 系列空间级室温硫化硅橡胶. 有机硅材料, **2000**, 14(3), 3-6.
- [14] 陈冉冉, 任晓雯, 孙敬文, 王帆, 朱亚平, 齐会民. 低渗油高导热硅脂界面材料的制备及其性能. 材料科学与工程学报, **2020**, 38(6), 954-960.
- [15] Chojnowski, J.; Cypriak, M.; Fortuniak, W.; Scibiorek, M.; Rózga-Wijas, K. Synthesis of branched polysiloxanes with controlled branching and functionalization by anionic ring-opening polymerization. *Macromolecules*, **2003**, 36(11), 3890-3897.
- [16] 侯冠一. 分子动力学模拟辅助设计高性能弹性体材料. 北京: 北京化工大学, **2020**.
- [17] Sim, L. C.; Ramanan, S. R.; Ismail, H.; Seetharamu, K. N.; Goh, T. J. Thermal characterization of Al_2O_3 and ZnO reinforced silicone rubber as thermal pads for heat dissipation purposes. *Thermochimica Acta*, **2005**, 430(1-2), 155-165.
- [18] 励杭泉, 武德珍, 张晨. 高分子物理. 第 2 版. 北京: 中国轻工业出版社, **2020**.
- [19] 周文英, 齐暑华, 涂春潮, 赵红振, 吴波. Al_2O_3 对导热硅橡胶性能的影响. 合成橡胶工业, **2006**, 29(6), 462-465.
- [20] Shen, L.; Zhang, K.; Zhang, L.; Liu, Y.; Zhang, X. Gel-type thermal interface material. US, 2019/0249007 A1. 2019-08-15.
- [21] 曹镛, 胡春野, 贝建中, 胡文彦, 王竹庭, 刘香鸾. 空间级硅橡胶的研究. 特种橡胶制品, **1981**, 2(6), 1-7.