复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第28卷 第4期 8月 2011年
Vol. 28 No. 4 August 2011

文章编号：1000-3851(2011)04-0046-06

碳包铝纳米粒子填充硅橡胶制备散热复合材料

林 锦，张海燕*，洪浩群，涂文英
（广东工业大学 材料与能源学院，广州 510006）

摘 要： 以甲基乙烯基硅橡胶为基胶，碳包铝(C-Al)纳米粒子为填料，采用机械混炼法制备了散热用C-Al/硅橡胶复合材料。采用SEM研究了C-Al纳米粒子在硅橡胶中的分散情况；并研究了填料对复合材料热导率、热膨胀系数(CTE)和热稳定性的影响。结果表明：C-Al纳米粒子在硅橡胶中分散性良好；C-Al/硅橡胶复合材料的热导率随C-Al填充量的增加而增大，填充体积分数超过50%时热导率开始下降，C-Al适宜用量为总体积的50%；随着填料的增加，复合材料CTE减小。TGA分析表明，填充C-Al纳米粉体的复合材料热稳定性高于未填充硅橡胶。

关键词： 碳包铝纳米粒子；热导率；热稳定性；热膨胀系数；散热复合材料
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Heat dissipation composites prepared by carbon coated aluminum nanoparticles filled silicone rubber

LIN Jin, ZHANG Haiyan*, HONG Haoqun, TU Wenying
(Faculty of Materials & Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: With methyl vinyl silicone as the base rubber, filled with carbon coated aluminum(C-Al) nanoparticles, the heat dissipation composites were prepared by using the method of mechanical blending. The SEM was employed to analyze the dispersion of C-Al nanoparticles disperse in silicone rubber which showed that the nanoparticles uniform distribution in silicone rubber. The effect of C-Al nanoparticles on thermal conductivity and coefficient of thermal expansion (CTE) of the silicone rubber were investigated, and it was found that thermal conductivity of the composite increases with increasing the C-Al nanoparticles content, the thermal conductivity begins to decrease when the C-Al volume fraction reaches 50%. The optimum filling amount of C-Al nanoparticles is 50%. The CTE decreases with the loading increasing. TGA shows that the addition of C-Al nanoparticles increases the thermal stability of the silicone rubber.

Keywords: carbon coated aluminum nanoparticles; thermal conductivity; thermal stability; CTE; heat dissipation composites

随着微电子技术的发展，电子元器件向薄、轻、小、多功能化方向变化，元器件组装密度越来越高，发热元器件的散热已成为一个突出问题。如果积聚的热量不能及时散出，将导致元器件工作温度升高，直接影响到各种高精密设备的寿命和可靠性[1]。如在需要快速散热的LED行业，相比常用的导热金属、导热陶瓷而言，导热高分子材料成型加工简单，成本低，质量轻，化学稳定性高，通过配方调整，可制得满足绝缘要求的散热复合材料，在某些场合导热高分子材料有逐渐取代导热金属的趋势，但是导热高分子材料的热导率毕竟无法与金属相比，因此开发高导热、低热膨胀系数同时又具有较高强度和良好成型加工性能的复合材料仍然是摆在研究者面前的一大难题。

散热是以热传导为前提的，若热量不能及时传导，易形成局部高温，进而可能损伤元器件、组件，

收到初稿日期： 2010-07-27；**收到修改稿日期：** 2010-12-24
基金项目： 国家自然科学基金（20971027）；高等学校博士学科点专项科研基金（20094420110005）；广东省自然科学基金（9251009001000006）；广东省科技计划项目(2009A030301008，2009B090300017)；广州市科技计划项目(2009J1-C381)；广东省教育厅优秀青年创新人才培育项目(402082814)
通讯作者： 张海燕，教授，博士生导师，主要从事新型碳纳米功能材料的研究 E-mail：hyzhang@gdut.edu.cn

从而影响系统的可靠性及正常工作周期。为了更好地解决热传导问题，需要在发热部件和散热部件之间使用热界面材料（Thernal interfacid materials），填充型导热橡胶复合材料在电子封装方面已引起高度关注[2-3]。填充型高分子基复合材料硬度可调，填料体积分数小于30%时可制得质软的导热贴片，通过配方调整可使贴片表面有一定黏性，满足绝缘要求，这种薄片可以较好地贴合在发热部件和散热部件之间，既可使二者紧密贴合，起到减震作用，又可以解决缝隙中空气热导率低，影响散热的问题[2-4]。硅橡胶因其优良的物理化学性能和工艺性能成为散热复合材料基胶的首选[5]。随着工艺的不断成熟，高分子基导热复合材料在装备的防护、微电子封装、尤其是在高压大功率元器件、组件的防护中将起到越来越重要的作用。本文中以甲基乙烯基硅橡胶为基胶，实验室自制的C－Al纳米粒子为导热填料制备了具有较高热导率、优良热稳定性以及较低热膨胀系数(CTE)的散热用填充型硅橡胶复合材料。C－Al纳米粒子具有独特的纳米结构，在纳米C层中完全包裹进Al纳米颗粒，实现在纳米C包围中的纳米态导热，其中的纳米C具有大的比表面积，金属Al具有优良的导热性能[6-11]。

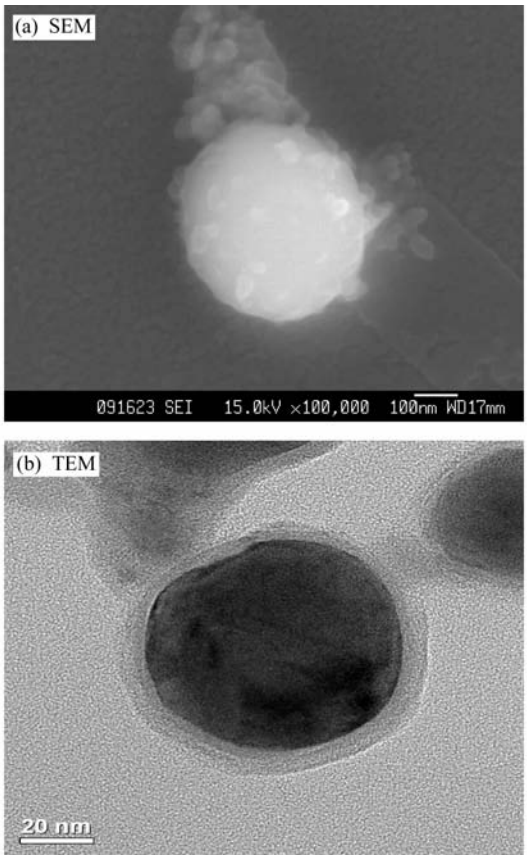

图1　C－Al纳米粒子SEM、TEM照片

Fig. 1　SEM and TEM photographs of C－Al nanoparticle

1　实　验

1.1　原材料

甲基乙烯基硅橡胶（邵A硬度为30，M_w＝400000～600000 g/mol，日本信越公司），乙烯基硅油适量，硫化剂为双2，5过氧化物，硅烷偶联剂KH－550，实验室自制C－Al纳米粒子导热填料变量。C－Al纳米粒子的制备方法、表征及性能等详见参考文献[6]。图1为C－Al纳米粒子的SEM及TEM照片。由图1(a)可看到，粒子表面为多层碳即石墨碳层，碳层表面不平整，缺陷较多，这种独特的结构使得粒子能与橡胶较好地结合；这种核壳型的纳米粒子为球形或类球形，直径分布在20～130 nm之间，呈正态分布。从图1(b)可看出，纳米粒子具有明显的核壳结构，外层C完整地包覆了内层Al核。

1.2　试样制备

填料前处理：用95%的乙醇溶解硅烷偶联剂KH－550配制25%的溶液，加入C－Al纳米粉体，超声分散20 min后，置于60 ℃水浴中搅拌约4 h。待溶剂蒸发完毕后放入烘箱，先在120 ℃下烘干10 h，后在150 ℃下烘干1 h。

试样制备：将硅橡胶生胶放在开炼机上混合，调整辊距，生胶包辊后，依次加入C－Al纳米粉体，羟基硅油。在辊筒上混合均匀，薄通5～10次。加入双2，5硫化剂，再次混合均匀，薄通下片，即得硅橡胶混炼胶。将混炼硅橡胶放入模具中，在平板硫化机上硫化，一段硫化条件：温度，170 ℃；压力，14 MPa；硫化时间10 min。一段硫化成型后的样品接着在电热恒温鼓风干燥箱中进行二段硫化，二段硫化的条件：室温下升温至180 ℃，保温1 h，随炉冷却，之后取出样品，即得到导热硅橡胶样品。

1.3　性能测试及表征

石英膨胀计测试线CTE；LFA－440（Netzsch，德国）热导率仪测试热导率，测试之前，样品先在干燥箱中干燥24 h，制成直径12.9 mm，厚度为1.5 mm的圆片，根据热导率计算公式$\lambda = \alpha c_p \rho$，计算热导率$\lambda$，其中$\alpha$为热扩散率，$c_p$为比热容，$\rho$为密度，室温测量；差式扫描量热仪（DSC，Q2000，美国）分析热稳定性；样品经液氮冷冻脆断，断面喷金，JSM－6330F场发射扫描电

镜观察断面。

2　结果与讨论

2.1　C－Al 纳米粒子在硅橡胶中的分散状态

纳米填料比表面积大、表面能高，在橡胶基体中分散困难，填料分布不均匀，导致加工、硫化困难，制约了材料性能的提高。因此，改善填料在橡胶基体中的分散状态尤为重要。图 2 为体积分数为 30％和 50％的 C－Al 纳米粒子填充硅橡胶复合材料中 C－Al 纳米粒子在硅橡胶中的分散状态。可以看出，C－Al 纳米粒子在硅橡胶中分散均匀，无明显的团聚。C－Al 纳米粒子表面为无定形碳，C 层表面不平整，在机械剪切力作用下，纳米粒子与硅橡胶黏合，从 SEM 图看出，C－Al 纳米粒子表面 C 层与硅橡胶相容性较好，图 2(b)中填料体积分数为 50％时未见气泡。

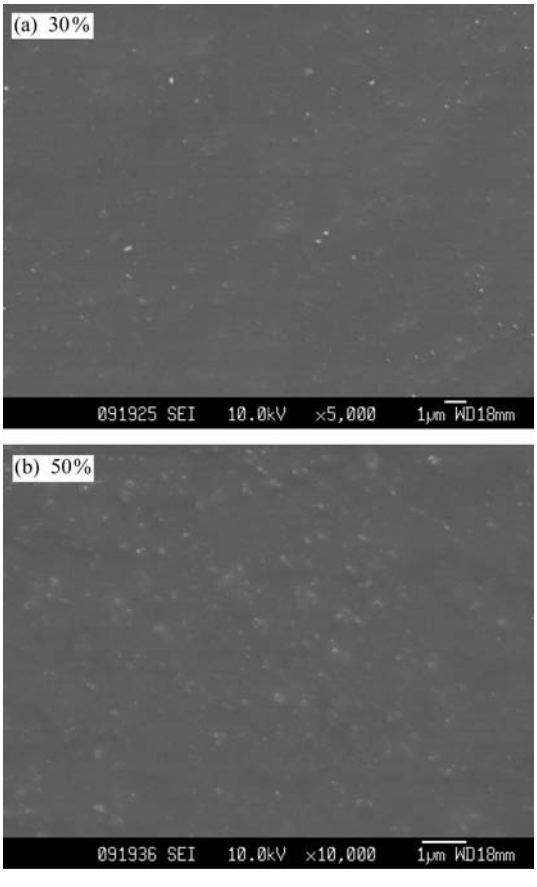

图 2　体积分数为 30％和 50％C－Al 纳米粒子/硅橡胶 SEM 照片

Fig. 2　SEM photographs of 30％ and 50％ C－Al volume fractions nanoparticles filled silicone rubber

2.2　C－Al 纳米粒子的填充量对硅橡胶导热性能的影响

C－Al 纳米粒子的填充量对复合材料热导率的影响如图 3 所示。可以看出，硅橡胶的热导率随 C－Al纳米粒子用量的增加而增大，C－Al 纳米粒子的填充体积分数为 30％左右时，C－Al/硅橡胶复合材料热导率出现一个明显的转折，曲线由平缓变得陡峭。分析认为：C－Al 纳米粒子填充量相对较少时，分散在硅橡胶基体中的绝大多数 C－Al 纳米颗粒被硅橡胶包覆着，导热填料之间不能形成有效接触，硅橡胶的热导率很低，热阻很大，从而在很大程度上阻碍了 C－Al/硅橡胶复合材料导热性能的提高。随着体系中 C－Al 含量的增加，C－Al 颗粒的接触几率逐渐增大，当 C－Al 的含量达到某一临界值时，硅橡胶粘结面密度减小，C－Al 纳米粒子之间接触面积增大，堆积越来越紧密，粒子间传热比率增大，传热速率加快，C－Al 纳米粒子彼此之间形成导热网链，热流通过这些传热通道进行传递，传热速率加快，因此热导率明显增大。当 C－Al填充体积分数为 40％时，导热硅橡胶的热导率达到了 1.541 W/(m·K)，随着 C－Al 填充量的继续增加，导热橡胶的导热系数与填充量基本呈线性关系，热导率增长速率相对 30％填充量之前明显加快，这说明体系内部的导热网络还未饱和。由于 C－Al 纳米粒子填充量增大，C－Al 纳米粒子之间接触几率更大，堆积更紧密，粒子间的传热比热更大，传热速率更快，热导率增大得更明显[7]。当 C－Al纳米粒子填充体积为 50％时，体系的热导率达到了最大值 2.633 W/(m·K)，填充量超过 50％

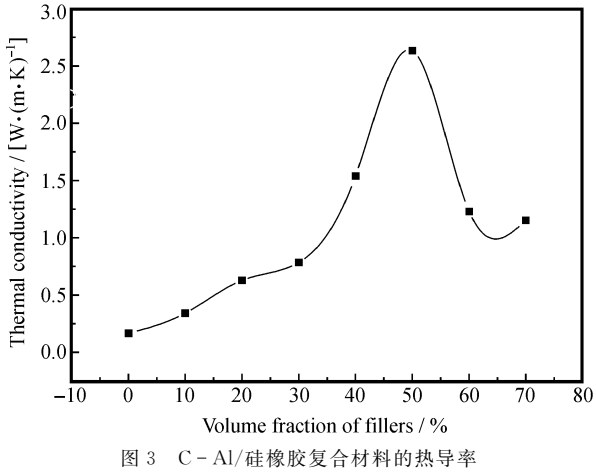

图 3　C－Al/硅橡胶复合材料的热导率

Fig. 3　Thermal conductivities of C－Al/silicome rubber composites

以后，体系的热导率反而下降了，这是因为一方面导热填料增加到一定量后，粒子间堆积方式、橡胶与粒子间界面作用的影响加大，导热填料量的影响减小，因而导热硅橡胶的热导率随之变化的速率变小；另一方面一些无橡胶粘结的 C－Al 颗粒的间隙被空气占据，空气导热性能较差，使得热导率下降。综合这两种矛盾的影响因素，材料的热导率变化呈下降趋势。由此可见，增大 C－Al 用量是提高硅橡胶导热性能的主要手段。此外，从加工性能的角度来看，C－Al 纳米粒子填充量小于 50％时，材料的加工性能较好，超过此值后胶料的黏度变大，混炼和硫化成型都比较困难，且复合材料的物理力学性能变差，明显变硬，故 C－Al 最大适宜用量为总体积的 50％。

2.3　C－Al 纳米粒子填充硅橡胶导热机制分析

纳米碳材料由于其高导热系数使其在热传递领域具有重要研究价值[8-9]，多壁纳米碳管轴向上热导系数理论值高达 3000 W/(m·K)[8-10]，远高于常用的无机导热填料。C－Al 纳米粒子结构中包覆在 Al 纳米粒子外面的 C 层除了较好地保护金属 Al 不被氧化，从而确保金属 Al 的导热性能外，增加纳米 C 层还能提高复合材料的导热性能。图 4 为 C－Al纳米粒子的 TEM 图片。可以看出 C－Al 纳米粒子表面碳层由 3 至 5 层厚度为 0.34 nm 的石墨层构成[11-12]，单层石墨热导率高达(4.84±0.44)×10^3 W/(m·K)至(5.30±0.48)×10^3 W/(m·K)[13-14]，Yu A 等[15-16]的研究表明添加质量分数 20％片层氧化石墨的环氧树脂热导率达到6.44 W/(m·K)，石墨复合材料是一种很有前途的散热界面材料[17-18]。填充型导热高分子复合材料中起导热作用的主要是导热填料，同时，导热填料与基体的润湿程度也尤为重要，填料与基体的粘结程度、基体与填料界面的热障、填料在基体中均匀分散的程度等直接影响复合体系的导热性能，相比传统导热填料，石墨的渗流阈值较小，在高分子基体材料中添加较少的石墨可显著提高导热性能[13]。

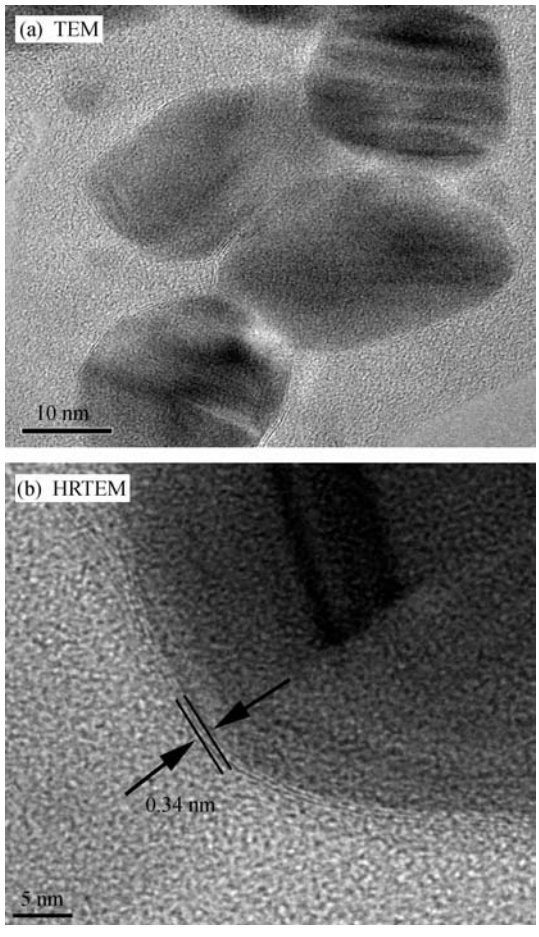

图 4　C－Al 纳米粒子的 TEM 和 HRTEM 照片

Fig. 4　TEM and HRTEM photographs of C－Al nanoparticles

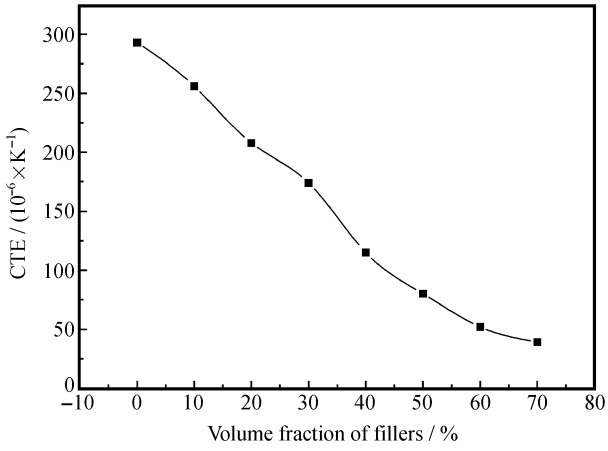

图 5　C－Al/硅橡胶复合材料的热膨胀系数(CTE)

Fig. 5　CTE of C－Al/silicome composites

2.4　热膨胀系数(CTE)

C－Al 纳米粉体具有独特的纳米结构，这种复合型纳米粒子外层 C 将内核金属 Al 完全包裹住，抑制了 Al 的膨胀，同时纳米粒子与橡胶分子接触的比表面积非常大，其相互作用力也很大，故对橡胶分子的牵制力加强，抑制了橡胶分子的热膨胀[19]，所以添加有 C－Al 纳米粒子填料体系的 CTE 比较小，体系 CTE 随填料用量增加显著降低，由图 5 可知，当填料含量为总体积的 50％时，体系的 CTE 降低到 79×10^{-6} K^{-1}，与纯硅橡胶相比，CTE 降低了 72％。复合材料 CTE 可用下式表示[2]：

$$\alpha_c = \alpha_f v_f + \alpha_m(1 - v_f) \quad (1)$$

其中：α_c、α_f、α_m 分别表示复合材料、填料、聚合物的 CTE；v_f 表示填料的填充含量。复合材料 CTE 与 Al 等金属处在同一数量级上，避免了当用于金属界面传热时，因为温度急剧变化而产生的较大热收缩，在热传导过程中复合材料与金属散热板之间能够较好地配合，不会使导热硅橡胶和金属界面之间产生空隙而导致热阻增加，从而有效地散发了发热元器件产生的热量[1-4]。

2.5　C－Al 导热硅橡胶热稳定性研究

图 6 为复合材料的 TGA 曲线，可以看出纯硅橡胶样品从 350 ℃开始分解失重，加入 C－Al 纳米粒子导热填料的硅橡胶，分解温度提高到 430 ℃，表明 C－Al 纳米粒子的加入可以提高散热硅橡胶的起始分解温度，提高复合材料的热稳定性。分析认为，C－Al 纳米粒子中包覆在 Al 核外面的 C 层较好的保护了金属 Al 不被氧化，同时，C－Al 复合型纳米粒子的热容较大[11-12]，与纯硅橡胶相比，加入 C－Al 纳米粒子的复合材料能吸收更多的热，提高了橡胶的起始分解温度[3]。此外，细小的纳米粒子填料和橡胶之间形成了很多物理和化学交联点，增大了分子间的作用力，随着填充量的增加，物理化学交联点增多，从而提高了体系的热稳定性[11-20]。

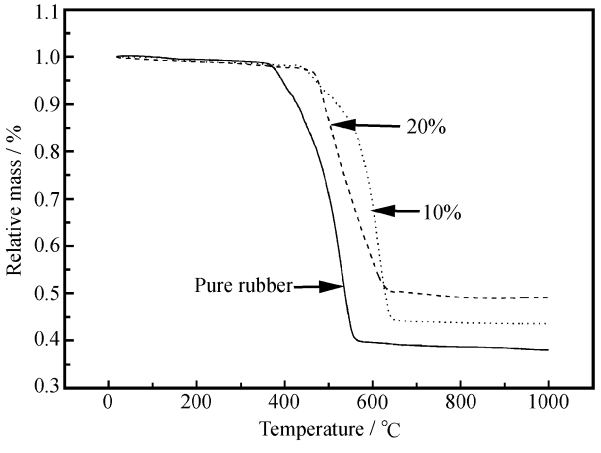

图 6　C－Al/硅橡胶复合材料的 TGA 曲线

Fig. 6　TGA of C－Al/silicome composites

3　结　论

（1）以 C－Al 纳米粒子作为导热填料可制得较高热导率硅橡胶散热复合材料，当 C－Al 纳米粒子填充量为总体积的 50%时，体系的热导率达到了最大值 2.633 W/(m·K)。

（2）C－Al 纳米粒子在硅橡胶中分散性较好，加入C－Al纳米粒子填料延缓了硅橡胶的氧化起始温度，复合材料的热稳定性高于纯硅橡胶。

（3）这种低热膨胀系数、较高热稳定性的高分子基散热复合材料，可用于对材料耐热要求较高的散热领域。

参考文献：

[1] Chung D D L. Materials for thermal conduction [J]. Applied Thermal Engineering, 2001, 21(16): 1593-1605.

[2] 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 [J]. Thermochimica Acta, 2005, 430(1/2): 155-165.

[3] Zhou H, Zhang S M, Yang M S. The effect of heat-transfer passages on the effective thermal conductivity of high filler loading composite materials [J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(6): 1035-1040.

[4] 周文英，李　勤，齐暑华，安群力，吴有明. 复合型散热硅橡胶研究 [J]. 高分子材料科学与工程，2007，23(4)：242-245.
Zhou Wenying, Li Qin, Qi Shuhua, An Qunli, Wu Youming. Heat conductive composites silicone rubber [J]. Polymer Materlals Science & Engineering, 2007, 23(4): 242-245.

[5] 张学忠，黄玉东，王天玉，胡立江. CF 表面低聚倍半硅氧烷涂层对复合材料界面性能影响 [J]. 复合材料学报，2006，23(1)：105-111.
Zhang Xuezhong, Huang Yudong, Wang Tianyu, Hu Lijiang. Influence of oligomeric sisesquioxane coatings treatment on the interfacial property of CF/PAA composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(1): 105-111.

[6] 陈　进，张海燕，李丽萍，陈天立. 核壳型碳-铝复合纳米粒子的制备及其抗氧化性能研究 [J]. 南京大学学报：自然科学版，2009，45(2)：297-303.
Chen Jin, Zhang Haiyan, Li Liping, Chen Tianli. Preparation and anti-oxidation performance of core-shell carbon coated aluminum nanoparticles [J]. Journal of Nanjing University: Natural Science, 2009, 45(2): 297-303.

[7] Hong J H, Lee J G, Hong C K, Shim S E. Effect of dispersion state of carbon nanotube on the thermal conductivity of poly (dimethyl siloxane) composites [J]. Current Applied Physics, 2010, 10(1): 359-363.

[8] Berber S, Kwon Y K, Tomanek D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes [J]. Physicl Review Letters, 2000, 84(20): 4613-4616.

[9] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. Nano Letters, 2008, 8(3): 902-907.

[10] Huxtable S T, Cahill D G, Shenogin S, Xue L, Ozisik R, Barone P, Usrey M, Strano M S, Siddons G, Shim M, Keblinski P. Interfacial heat flow in carbon nanotube

suspensions [J]. Nature Mater, 2003(2): 731-734.

[11] Guo Liangui, Song Wulin, Xie Changsheng, Zhang Xiaota, Hu Mulin. Characterization and thermal properties of carbon-coated aluminum nanopowders prepared by laser-induction complex heating in methane [J]. Materials Letters, 2007, 61(14/15): 3211-3214.

[12] Li L P, Zhang H Y, Pang J S, Lin J. Fabrication and performance of carbon coated copper nanoparticles [J]. Materials Science-Poland, 2010, 28(1): 181-187.

[13] Kuilla Tapas, Bhadra Sambhu, Yao Dahu, Kim Nam Hoon, Bose Saswata, Lee Joong Hee. Recent advances in graphene based polymer composites [J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(11): 1350-1375.

[14] Lee C, Wei X, Kysar J W, Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. Science, 2008, 321(13): 385-388.

[15] Yu Aiping, Ramesh P, Itkis M E, Elena B, Haddon R C. Graphite nanoplatelet - epoxy composite thermal interface materials [J]. Phys Chem C, 2007, 111(13): 7565-7569.

[16] Yu Aiping, Ramesh P, Sun Xiaobo, Bekyarova E, Itkis M E, Haddon R C. Enhanced thermal conductivity in a hybrid graphite nanoplatelet - carbon nanotube filler for epoxy composites [J]. Adv Mater, 2008, 20(24): 4740-4744.

[17] Kim H, Hahn H T, Viculis L M, Gilje S, Kaner R B. Electrical conductivity of graphite/polystyrene composites made from potassium intercalated graphite [J]. Carbon, 2007, 45(24): 1578-1582.

[18] Wang S, Tambraparni M, Qiu J, Tipton J, Dean D. Thermal expansion of graphene composites [J]. Macromolecules, 2009, 42(14): 5251-5255.

[19] 聂荣华，矫桂琼，王　波. 二维编制 C/SiC 复合材料的热膨胀系数预测 [J]. 复合材料学报，2008，25(2)：109-114.
Nie Ronghua, Jiao Guiqiong, Wang Bo. Prediction on coefficient of thermal expansion for 2-D/SiC composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(2): 109-114.

[20] Boudenne A, Ibos L, Fois M, Gehin E, Majeste J C. Thermophysical properties of polypropylene/aluminum composites [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2004, 42(4): 722-732.