doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.08.026

导热绝缘复合材料的研究进展

徐建林,王程程,牛磊,张建斌,居春艳
(兰州理工大学材料科学与工程学院,兰州 730050)

摘要:介绍了聚合物基导热绝缘复合材料的概况,阐述了常用基体材料与导热填料各自的特点,讨论分析了其导热机理和导热理论模型,综述了该类复合材料的研究进展和应用现状。最后,展望了导热绝缘复合材料研究与应用前景及发展趋势。

关键词:导热;绝缘;复合材料;综述;研究进展;应用
中图分类号:**TB332** 文献标识码:**A** 文章编号:**1001-3539(2016)08-0120-04**

Research Progress on Thermal Conductivity and Electrical Insulation Composites

Xu Jianlin, Wang Chengcheng, Niu Lei, Zhang Jianbin, Ju Chunyan
(College of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The general situation of thermal conductivity and electrical insulation composites was introduced. The characteristics of common matrix material and thermal conductive filler were described respectively. Then, thermal conductive models and thermal conducting mechanism of the composites were discussed. Furthermore, research progress and application status of the composites were reviewed. Finally, the research and application foreground and development trends of thermal conductivity and electrical insulation composites were prospected as well.

Keywords: thermal conductivity; electrical insulation; composite; review; research progress; application

随着科学技术的发展,现代社会对产品设备的性能要求越来越高。在一些工作温度要求严格的工况中,设备或材料的散热问题成为影响其使用性能和寿命的关键问题。如大功率电子产品、电动机等设备,常常因工作温度过高导致性能恶化和寿命缩短的现象。在要求散热和绝缘的场合,采用导热绝缘材料是解决问题的一个有效途径。尽管金属材料具有优异的导热性能,但其绝缘性能不尽人意,无法满足该类产品的需求;聚合物材料具有较好的电绝缘性能,但其导热性过低,也无法满足使用要求。对于无机非金属材料,其有较好的导热性能和绝缘性能,但加工成型性较差,限制了其应用范围。复合材料性能的可设计性,为研发新型导热绝缘材料提供了一个新的途径。因此,导热绝缘复合材料的研究和开发,及其应用范围的拓展成为目前导热材料领域研究与生产关注的焦点。

1 聚合物基导热绝缘复合材料概况

聚合物基导热绝缘复合材料主要由聚合物与金属氧化物、氮化物等无机粒子通过混合改性制备而成。其中,聚合物基体材料赋予了复合材料高绝缘性、优良的力学性能和成型性能等特性;无机填料则赋予复合材料较高的导热性能和绝缘性能等。该类复合材料材料兼具了导热、绝缘、优良的力学性能和成型性能等特性,可满足导热绝缘工况下产品对材料性能的要求。正因为如此,聚合物基导热绝缘复合材料成为目前市场的新宠儿,其需求量不断大幅攀升,成为导热绝缘材料的主力军。

1.1 基体材料

聚合物基导热绝缘复合材料常用聚酰胺 (PA)6、聚碳酸酯 (PC)、聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 等材料作为基体材料,也有采用 PA46, PA66,聚苯硫醚 (PPS),丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS) 等材料的情况。这些基体材料作为发展历史较长的工程应用型材料,它们具有优良的力学性能、较好的耐磨性、自润滑性能、耐腐蚀性能以及加工成型性能,在工业发展中占有重要地位,并在生活中得到广泛的应用[1]。近年来, PA 类和聚酯类材料的改性及应用也得到人们广泛关注,为了提高 PA 类和聚酯类材料的物理及化学性能,扩大其在生活中的应用领域,可以采用各种改性方法提高材料的性能,已经开发出一系列综合性能优良的改性类新材料。

1.2 填料粒子

作为复合材料导热填料的物质有多种,一般常用的材料是金属填料,如铜、铝、铁、锌、镍和银等金属。其中,铝由

联系人:徐建林,博士,教授/博导,主要从事材料制备、微结构与性能等方面的研究

收稿日期:2016-05-10

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

于具有相对较高的导热系数、低的密度和高填充率等因素,是首选的金属填料[2]。尽管,金属填料具有较高的导热系数,填充量较低时,就可使复合材料具有较高的导热性,成为长期以来使用广泛的导热填料,但该类填料降低了材料的绝缘性能,因此,在散热绝缘的场合,该类填料无法满足使用要求。为此,目前主要采用无机粒子来代替金属填料。无机粒子填料主要为金属氧化物和金属氮化物,常见的有氮化硅、氮化硼 (BN)、氮化铝 (AlN)、碳化硅 (SiC)、氧化钙、氧化镁、氧化硅、氧化铝 (Al_2O_3) 和氧化铋等无机填料。无机填料电绝缘性能优良,价格低廉,来源广泛,但与金属填料相比,导热性能逊色,为此,要实现优良的导热性能,通常采用高填充量的方式来实现[3]。氮化物填料是无机填料中导热性能和绝缘性能都比较优异的一类填料,如氮化硅、氮化硼和氮化铝等,是导热绝缘填料中优先选择的填料,但实际中,该类填料价格昂贵,一般只是少量添加,即其作为辅助填料与其它填料共同添加来实现复合材料导热绝缘性能的提高。

2 导热绝缘复合材料导热机理及模型研究

2.1 导热机理

聚合物材料的导热性能与金属材料和无机非金属材料相比要低的多。聚合物材料通常为饱和体系,材料的导热主要靠声子来进行,而聚合物的分子链较长,分子链之间容易发生缠结,且分子量巨大,导致其结晶度较低,使材料的导热性能下降。相比金属材料来讲,由于其无自由电子运动,其导热性能通常仅为金属材料的 0.1%～0.2%。相比无机非金属材料来讲,由于结晶度较低,其导热性能通常仅为无机非金属材料的 1%～2%。实际上,无机非金属材料存在晶体型和非晶体型,其导热性能差异也较大,且晶体型材料的导热性能还受缺陷晶体的作用有所降低[4]。

对填充型聚合物基导热绝缘复合材料而言,由于其基体中填充了大量的导热绝缘填料,其导热性能主要依赖于聚合物基体和填料之间的协同作用来实现。当填料比例相对较低时,填料被包覆在聚合物基体内,粒子之间不能接触,两相界面形成热阻,阻碍热量的传递,此时导热性能受制于聚合物基体的导热性能;随着填料含量的增加,导热粒子相互接触,在基体内部形成一定的网链结构——导热网链,热量可沿着导热网链传递,可显著提升复合材料的导热性能,这也是目前普遍认可的一种导热机理。在此状况下,复合材料的导热性能主要取决于填料自身的导热性,但也受填料形状、填料种类、粒径大小、组分构成等因素的影响[5]。提高复合材料导热性能主要有两个途径:一是促使材料内部导热网链的形成,例如可采用提高填料含量、改变填料粒子形状以及采用不同粒径的填料复配使用等方法来实现;二是降低界面热阻,即减小声子扩散过程中的散射,一般常采用改性剂对材料表面进行改性的方法来实现。

2.2 导热模型的研究

影响聚合物基导热绝缘复合材料导热性能的因素是多方面的,但科学准确地预测该类材料的导热性能对其设计与应用具有重要的指导作用。目前,各国研究者相继提出了一些可预测导热性能的理论模型,但大部分理论模型是针对特定的复合材料体系建立的,其应用范围受到一定的限制。其中,可用于二元复合材料体系的模型居多,然而,在这类模型中,常常随着填料在复合材料中含量的增加,预测结果会产生较大的偏差[6]。常见的主要预测模型有 Maxwell 模型[7]、Nielsen-Lewis 模型[8] 和 Agari 模型[9]。

Maxwell 模型是一种较为常见的导热模型,该模型可用于预测均一球型填料填充复合材料的导热系数,但 Maxwell 模型仅适用低填充量 (质量分数 <20%) 且分散均匀的二元复合材料体系。Zhao Chunbao 等[10] 以 BN 为导热填料,制备了氰酸树脂／环氧树脂基导热复合材料,并对其导热性能进行了研究。结果表明,当 BN 质量分数低于 10% 时,实测结果与 Maxwell 模型计算结果基本吻合,但当 BN 质量分数超过 10% 时,实测结果与预测结果产生了较大的误差。

Nielsen-Lewis 模型为半理论模型,该模型主要将填料粒子的形状、填料粒子在复合材料中的聚集类型和取向方式对体系导热性能的影响统筹考虑。

Agari 模型认为当填料填充量较高时,填充粒子之间相互接触,形成导热网链,并考虑了聚合物形态以及基体材料的结晶度和晶体尺寸等因素的影响[11]。

Mu Qiuhong 等[12] 在制备甲基乙烯基硅橡胶／ZnO 导热复合材料时,分别采用 Nielsen-Lewis 和 Agari 模型计算复合材料的导热性能,并与实测结果相对比。结果表明,当填料体积分数低于 10% 时,两种模型的计算值能很好地与实测值相吻合;当填料体积分数超过 10% 时,且随着填充量的增加,Nielsen-Lewis 模型计算值与实测值出现了一定程度的偏离,且偏离程度逐渐增大,而 Agari 模型的计算值与实测值始终保持着较高的吻合。由此可见,Agari 模型可较好地预测高填充量下聚合物基导热复合材料的导热性能。

导热性能的预测模型还很多,但是,目前还没有一个模型能够做到广泛地、精确地预测,这主要与填料粒子在聚合物基体中分散的随机性与复杂性有关,各种模型在建立时,对一些条件进行了简化与理想化处理,所以要想建立统一的、精确的预测模型将是一个任重道远的任务。而建立具体的、有针对性的预测模型成为当前解决导热性能预测的一个有效途径。

3 导热绝缘复合材料的研究进展

在 20 世纪 70 年代末期,国外就开始了导热高分子材

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

料的研究，到 80 年代中期，开始对导热绝缘复合材料进行研究。如 T. Kavlsson 等对高导热多胶粉云母带展开了研究，实现了其在电动机上的应用，并获得专利[13]。此后，随着研发的深入，国外在研究成果和产品方面都具有较高的水品和性能，技术总体上处于国际领先水平。如福井大学研究发现，当在高熔体流动速率的聚丙烯中添加质量分数为 29% 的大粒径 (7~10 μm) 的 BN 时，制备的复合材料的导热性能最好，其导热系数为 2.0 W／(m · K)[14]。S. Choi 等[15] 以硅烷偶联剂改性后的环氧树脂为基体，以不同粒径的 Al_2O_3(粒径 0.5 μm 和 10 μm) 和 AlN(粒径 0.1 μm 和 10 μm) 为导热填料，制备了导热复合材料。研究结果表明，当填料质量分数为 58%，10 μm 的 AlN 和 0.5 μm 的 Al_2O_3 质量比为 7∶3 时，复合材料的导热系数可以达到 3.408 W／(m · K) ；当填料质量分数为 58%，0.1 μm 的 AlN 和 10 μm 的 Al_2O_3 质量比为 7∶3 时，复合材料的导热系数可以达到 2.842 W／(m ·K)。这些研究表明，当采用不同的复合体系时，复合材料的导热性能会产生差异。

同时，研究的产业化进程也不断推进，一些大型集团公司已经形成了一些成熟的产品，如 DSM，Albis，Cool Polymer，Ticona，Laticonther，LNP，Ovation Polymers 等公司[16]。荷兰的 DSM 公司推出了以 PA46 为基体的各种高性能导热产品，其中 Stanyl TC 产品以 PA46 为基体，其导热系数达到 8~14 W／(m · K)，主要应用在散热外壳、散热器及 LED 塑料包装方面。此外，该公司还生产以 PPS，PC 等为基体的耐高温材料。美国的 Cool Polymer 公司 2000 年成功开发了导热塑料产品，并建立了生产线，生产的 D5506 (LCD)，E5101 (PPS 基体)，E3603 (PA46 基体)，E4505 (PC 基体) 和 D5108 (PPS 基体) 等产品具有较高的导热性能，其导热系数为 10~20 W／(m · K)，产品可用于板插件、散热器、基板、LED 模板和反射器等方面。

我国对聚合物导热绝缘复合材料的研究相对较晚，起步于 20 世纪 90 年代末期。当时，主要对高导热多胶粉云母带和高导热半导体填充胶开展了研究[13]。随着研究的深入，目前，研究已经拓展到众多类型的导热绝缘复合材料。在聚合物基导热绝缘复合材料中，基体主要以 PA 类、聚酯类、PC 等材料为主，也有选用 PPS，ABS 等力学性能较好的材料。如孙芳等[17] 采用熔融共混法制备了一种导热绝缘复合材料，该材料以 PA6 为基体，以两种不同粒径的 Al_2O_3 (6 μm 和 35~40 μm) 以及 AlN (15 μm) 为复配填料。研究表明，当 AlN 填料质量分数为 50%，两种粒径的 Al_2O_3 质量分数均为 5% 时，复合材料的导热系数达到 1.06 W／(m · K)。程亚飞等[18] 以 PA6 为基体，以采用 KH-550 改性的鳞片状石墨、SiC 晶须、Al_2O_3 为填料，在不同比例的填料复配下，通过挤出成型制得 PA 基导热绝缘复合材料，并对其性能进行测试。结果表明，当混合填料的质量分数为 50%，石墨∶SiC∶Al_2O_3 质量比为 2∶1∶3 时，复合材料导热系数达到 1.407 W／(m · K)，且体积电阻率为 1.03×10^{11} Ω · cm，材料具有良好的绝缘性。

国内企业生产的导热绝缘材料逐步成熟，市场规模也逐渐扩大。主要企业有深圳卓尤、佛山宝利玛以及东莞兆科等公司。深圳卓尤集团生产的 TPP 系列导热塑料已投放于市场，产品有 PAKCOOL TPP-8130，TPP-7130，TPP6130-EX 等种类，主要应用于 LED 及电子行业，该系列产品的导热系数可达 1.5~1.7 W／(m · K)。宝利玛公司成功研发出 PPS 导热塑料，其板间导热系数为 2 W／(m · K)，板内导热系数为 18 W／(m · K)。该材料如果应用在导热塑料灯杯方面，可满足最大瓦数为 9 W 的 LED 灯的应用。东莞兆科公司开发的 TIF 系列超薄硅胶垫片，具有较好的导热性、绝缘性以及阻燃性，导热系数可达 1.5~6.5 W／(m · K)，阻燃性可达 UL 94 V-0 级别。

由于国内导热绝缘复合材料的研究起步较晚，在材料的研发和应用上，与国外相比仍有较大的差距，尤其在具有较高导热性能的复合材料的研究上目前还处于实验室研究阶段，无法实现大规模的产业化。为提高材料的导热性能，国内企业目前主要通过提高填充量来满足材料的需求，然而，较高的填充量对材料的力学性能产生较大的影响，尤其会降低材料的韧性；此外，通过化学或物理方式来获得本征型导热绝缘复合材料的制备工艺较为复杂，操作步骤繁琐，难度较大，还处于实验室研究阶段。国内导热绝缘复合材料的制备目前几乎全部采用熔融共混法，尽管该法简单易行，制造成本低，但填料在基体中的分散均匀性无法有效保证，致使材料的导热性受到影响；再者，国内产品通常采用单一的导热填料，如 Al_2O_3、氧化镁和氧化硅等，若采用成本较高的导热填料，如 BN，SiC 和 AlN 等，会使产品的成本增加，失去市场竞争力，因此，对新型导热填料的开发以及多分组导热填料的复配研究与应用显得尤为重要。

4 导热绝缘复合材料的应用现状

4.1 LED 照明领域的应用

LED 产业的快速发展使得市场对具有高导热性以及绝缘性能的复合材料需求也越来越大。聚合物基导热绝缘复合材料可应用于 LED 散热片、LED 热传导材料、支架以及 LED 灯座等方面。该类材料的应用可满足 LED 灯高导热性和绝缘性的要求，有效地降低 LED 灯的使用温度，提高其使用寿命。此外，该类材料具有较好的设计自由度和成型性能，所制造的 LED 灯具具有质轻、美观等特点。如陈兵等[19] 采用 FloEFD 软件对聚合物基导热绝缘材料代替铝合金作

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

LED 灯具外壳的可行性进行了模拟,并采用 DSM 的 Stanyl TC115 材料 (高导热 PA46) 为基体,设计并制备了塑包铝灯具外壳,并对其进行了测试。结果表明,导热绝缘材料的应用不仅提高了材料导热性能,同时也降低了加工难度,提高了安全性,降低了生产成本。

4.2 电子封装领域的应用

过去,电子封装材料主要采用无机导热绝缘材料,但随着电子产品集成技术的发展,电子器件的数量和密集程度越来越高,传统的无机导热绝缘封装材料由于自身性能的限制和难成型性,已无法满足现代集成电子产品封装的使用要求。如 Intel 芯片、电路板涂层以及智能手机在高频率工作下,电子原件的温度会急剧上升,导致使用寿命急剧降低[20]。聚合物基导热绝缘复合材料不仅封装工艺简单,且适用于大规模产业化,不仅可将产品工作时产生的热量散出,延长其使用寿命,同时具有很高的绝缘性能,可确保电子产品使用的安全性。

4.3 汽车领域的应用

随着汽车工业的轻量化、美观化、安全节能等要求的提高,聚合物基导热绝缘复合材料在汽车行业的应用也逐渐增加。如在汽车油箱盖、油管线卡、发动机周边等零部件方面,以玻璃纤维增强的 PA 系列导热塑料由于较高的设计自由度和质轻的特点得到很好的应用[21]。

4.4 发电机领域的应用

高压发电机工作时产生的热量如果不及时散出,会严重影响电机的工作效率。早期我国大多数发电机采取空气冷却散热,由于空气的导热性很小,因此极大地限制了发电机的装机容量。导热绝缘材料的应用不仅提高了导热性能,同时由于基体为聚合物,有效提升了材料的绝缘性能,使复合材料具有较高的体积电阻率和击穿电压,因此,该类材料在高电压大功率的电机方面具有广泛的应用前景。

5 展望

当前,科技的发展使得聚合物基导热绝缘复合材料具有广泛的应用领域和应用前景,极大地促进了导热绝缘材料的研发、生产和市场应用,但目前该类复合材料中填料填充量较高,使得复合材料力学性能急剧下降,同时由于填料粒径较小,表面能较高,在基体内部分散不均匀,团聚现象严重,因此新型导热填料的开发以及复合材料的分散性问题是亟需解决的问题。对此,可以从填料的选择、改性及其改性工艺、制备工艺的优化等方面入手,尝试选用新型导热填料,选择合适的改性剂及改性条件对填料进行表面改性,并通过添加玻璃纤维、橡胶弹性体等增强材料的方法,在提高导热和绝缘性能的同时,也改善材料的力学性能、阻燃性能及耐热性,优异的综合性能将是导热绝缘复合材料的发展趋势。

参 考 文 献

[1] 郭赫楠,等 . 工程塑料应用,2014,42(9):106-110.
Guo Henan, et al. Engineering Plastics Application,2014,42(9):106-110.

[2] 李名英,等 . 材料导报,2013,27(1):80-84.
Li Mingying, et al. Materials Review,2013,27(1):80-84.

[3] 王璞玉,等 . 材料导报,2010,24(5):108-111.
Wang Puyu, et al. Materials Review,2010,24(5):108-111.

[4] 邹文奇,等 . 高分子材料科学与工程,2015,31(7):178-183.
Zou Wenqi, et al. Polymer Materials Science and Engineering,2015,31(7):178-183.

[5] Li Minghui, et al. Materials and Design,2013,51(5):257-261.

[6] 李攀敏,等 . 电子元件与材料,2011,30(11):26-29.
Li Panmin, et al. Electronic Components and Materials,2011,30(11):26-29.

[7] 李珺鹏,等 . 材料导报,2012,26(2):69-72.
Li Junpeng, et al. Materials Review,2012,26(2):69-72.

[8] Shin Y K, et al. Ceramics International,2012,39 (1):569-573.

[9] 肖善雄,等 . 广东化工,2012,34(2):5-8.
Xiao Shanxiong, et al. Guangdong Chemical Industry,2012,34(2):5-8.

[10] Zhao Chunbao, et al. Advanced Materials Research,2014,893:259-262.

[11] Jung J, et al. Thermochimica Acta,2010,499(1-2):8-14.

[12] Mu Qiuhong, et al. Polymer Composites,2007,28(2):125-130.

[13] 董阜敏,等 . 电子技术,2009(1):5-8.
Dong Fumin, et al. Electrical Engineering,2009(1):5-8.

[14] Cheewawuttipong W, et al. Energy Procedia,2013,34:808-817.

[15] Choi S, et al. Composites Part B:Engineering,2013,51(51):140-147.

[16] 金荣福,等 . 工程塑料应用,2011,39(10):100-102.
Jin Rongfu, et al. Engineering Plastics Application,2011,39(10):100-102.

[17] 孙芳,等 . 塑料工业,2015,43(1):117-120.
Sun Fang, et al. China Plastics Industry,2015,43(1):117-120.

[18] 程亚飞,等 . 功能材料,2013,44(5):748-751.
Cheng Yafei, et al. Journal of Functional Materials,2013,44(5):748-751.

[19] 陈兵 . 通信电源技术,2015,32(4):101-105.
Chen Bing. Telecom Power Technology,2015,32(4):101-105.

[20] 秦丽丽,等 . 高分子材料科学与工程,2013,29(9):175-178.
Qin Lili, et al. Polymer Materials Science And Engineering,2013,29(9):175-178.

[21] 杨挺 . 化工新型材料,2013,41(5):1-5.
Yang Ting. New Chemical Materials,2013,41(5):1-5.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net