

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.06.002

改性球形氧化铝/褶皱结构石墨烯导热硅橡胶的制备及性能

葛舟¹, 石煜锋², 葛润琦¹, 吕晓静², 张诚², 葛鹰¹

(1.常州贺斯特科技股份有限公司,江苏常州 213125; 2.浙江工业大学化学与工程学院,杭州 310014)

摘要: 面对5G时代,高功率化、集成化设备器件的热管理已成为影响性能的关键因素,热管理技术的飞速发展对导热界面材料的柔软性、绝缘性、导热性及可靠性等提出了更高的要求。以二维片状石墨烯(GNP)和不同粒径的球形氧化铝(Al_2O_3)为导热填料,对其进行改性以改善填料在硅橡胶基体中的分散性,增强界面间结合,减少界面热阻。然后采用热压原位固化工艺,利用球形 Al_2O_3 将各向异性的GNP形成褶皱结构,制备了改性球形 Al_2O_3 /褶皱结构石墨烯导热硅橡胶复合材料。探讨了导热填料的含量、复合材料样品厚度等对导热硅橡胶复合材料综合性能的影响。结果表明,当复合材料样品厚度为0.8 mm,GNP质量分数为8%, Al_2O_3 质量分数为50%时,复合材料面内热导率可达12.058 W/(m·K),面外热导率可达5.097 W/(m·K)。复合材料具有较好的柔性,添加GNP和 Al_2O_3 后,断裂伸长率均超过120%,最高可达171.68%。另外,在GNP质量分数为5%, Al_2O_3 质量分数为50%时,当调节复合材料厚度为2 mm时,其击穿电压能够达到3.5 kV,满足一定的绝缘性能要求;此时面内热导率为1.979 W/(m·K),面外热导率为1.231 W/(m·K)。与传统共混浇铸制备的硅橡胶片相比,该策略能够形成互联导热网络以获得高导热性能硅橡胶片,在大功率电子器件领域具有巨大的应用前景。

关键词: 导热界面材料;硅橡胶;石墨烯;氧化铝;协同效应

中图分类号: TQ314.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)06-0008-06

Preparation and properties of modified spherical alumina/wrinkled graphene thermal conductive silicone rubber

GE Zhou¹, SHI Yufeng², GE Runqi¹, LYU Xiaojing², ZHANG Cheng², GE Ying¹

(1. Changzhou Hystar Technology Inc., Ltd, Changzhou 213125, China;

2. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract : Facing the 5G era, the thermal management of high-power and integrated equipment components has emerged as a key factor impacting performance. The rapid development of thermal management technology requires higher performances of thermal conductive interface materials including flexibility, insulativity, thermal conductivity and reliability. Taking spherical alumina (Al_2O_3) with varying particle sizes and two-dimensional graphene nanoplates (GNP) as thermal conductive fillers, they were modified to enhance their dispersion in silicone rubber matrices, strengthen interfacial bonding, and reduce interfacial thermal resistance. Then the modified spherical Al_2O_3 /wrinkled GNP thermal conductive silicone rubber composite was prepared by a hot pressing in-situ curing process to form an anisotropic GNP into a wrinkled structure using spherical Al_2O_3 . The effect of content of thermal conductive fillers, as well as the thickness of the composite sample on the comprehensive performances of the composite were systematically investigated. The results indicate that the composite with 8 wt% GNP content and 50 wt% Al_2O_3 content reaches an in-plane thermal conductivity of 12.058 W/(m·K) and an out-of-plane thermal conductivity of 5.097 W/(m·K) when the composite sample thickness is 0.8 mm. The thermal conductive silicone rubber composites have good flexibility, after adding GNP and Al_2O_3 , the elongation at break are more than 120%, and the maximum is 171.68%. Moreover, the breakdown voltage of the composite with 8 wt% GNP content and 50 wt% Al_2O_3 content reaches 3.5 kV, satisfying the insulation requirements when the composite sample thickness is 2 mm. Meanwhile it can also reaches an in-plane thermal conductivity of 1.979 W/(m·K) and an out-of-plane thermal conductivity of 1.231 W/(m·K). In comparison to the traditional silicone rubber sheet prepared by blending casting, this approach forms an interconnected thermal network to achieve high thermal conductive silicone rubber sheet which shows significant potential for applications in high-power electronic devices.

Keywords : thermal conductive interface material ; silicone rubber ; graphene ; alumina ; synergistic effect

基金项目: 江苏省重点研发计划项目(BE2022104)

通信作者: 吕晓静,博士,副研究员,硕士生导师,研究方向为聚合物基复合材料

收稿日期: 2024-04-26

引用格式: 葛舟,石煜锋,葛润琦,等. 改性球形氧化铝/褶皱结构石墨烯导热硅橡胶的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(6): 8-13.

GE Zhou, SHI Yufeng, GE Runqi, et al. Preparation and properties of modified spherical alumina/wrinkled graphene thermal conductive silicone rubber[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(6): 8-13.

随着5G时代的来临,电子器件、CPU、高集成芯片、电池等高性能产品越来越精细化、高功率化,这些关键产品工作产生的热量难以排出,导致热失效问题频频发生^[1]。目前,设备的散热已经是限制电子设备性能和使用寿命进一步提升的主要因素之一。

导热硅橡胶具有优异的柔性,可以在较低的施加压力下(<700 kPa)充分填充发热源与散热器之间的空隙^[2],有效地降低接触热阻,高效率地排出热量,维持设备长时间的正常运作。导热硅橡胶作为热界面材料(TIMs),被广泛应用于电子器件、储能、汽车、发光二极管等领域^[3-4]。近年来,热管理技术的飞速发展,对具有高柔软性、高绝缘性、高导热性、高可靠性等特点的导热硅橡胶提出了迫切的需求。

复合材料的热导率可以通过许多的策略来提升,如改变填料在基体中的取向、对填料进行改性和构建导热3D骨架等^[5-6]。通过优化填料的种类,调节填料粒径大小、填料的负载量、聚二甲基硅氧烷(PDMS)的聚合程度、封端硅油种类、助剂等,可以获得不同柔软度的导热硅橡胶复合材料^[2]。例如,有研究表明使用甲基封端硅油的力学性能相对其他填料会更好^[7]。对于复合材料的绝缘性,则可以通过使用电绝缘填料[如氮化硼、氮化铝、氧化铝(Al_2O_3)、氧化锌等^[8]]来获得相应的提升^[9]。

Lin等^[10]提出了一种不对称动态交联链策略。由于动态共价键与非共价键具有更好的协同作用,与传统对称交联结构(1.7 MPa)相比,该交联网络的拉伸强度提高了3倍,达到5.1 MPa。通过优化导热填料(Al_2O_3 和BN)的尺寸和含量,有机硅复合材料的热导率能够达到2.9 W/(m·K)。该复合材料可反复自愈和再加工,其拉伸强度和热导率可恢复95%。Wertz等^[11]将二烯和亲二烯功能化的PDMS与 Al_2O_3 共混制备了热可逆交联的导热硅基复合材料。当温度高于130 °C时,复合材料可通过Diels-Alder交联进行再加工利用,这使得它们比其他TIMs材料更具优势。并且在低填充量(质量分数45%)下,热导率可达0.4 W/(m·K)。此外,发现材料的附着力在较低温度下(25 °C)比市售TIMs高7倍,在较高温度下(120 °C)比市售TIMs高2倍。

另外,利用不同尺寸填料的协同效应在聚合物基复合材料中有效构建导热网络是提高导热性能

的重要策略^[12]。Wei等^[13]通过构建负载BN-聚多巴胺(PDA)-银(BN-PDA-Ag)和碳纳米管-PDA-银(CNT-PDA-Ag)体系的硅橡胶复合材料,形成了协同增效的混合导热网络;PDA通过改善填料和聚合物基体之间的相容性来降低界面热阻,而Ag纳米粒子进一步增强导热性。研究发现硅橡胶复合材料的热导率值达到0.655 W/(m·K),是硅橡胶基体的4.17倍。

导热填料的加入是提升聚合物基体热导率的关键策略。当导热填料含量较低时,填料均匀地分散在聚合物基体中,形成了“海岛结构”,但没有形成连续的导热网络通路,复合材料的热导率随填料含量的增加而增加缓慢。根据热逾渗理论,随着导热填料含量继续增加达到逾渗阈值时,导热填料相互连接形成“海-海结构”,构成了连续的导热网络通路^[14]。另外,导热填料本身的结构尺寸等因素,也会影响其在聚合物基体中的分布。导热填料球形 Al_2O_3 具有价格低廉、各向同性、导热性好[常温热导率为30 W/(m·K)]、绝缘性能等优势,其来源广泛,能够在硅胶类材料中大量填充以提高导热性能^[15];二维片状石墨烯(GNP)具有超高的纵横比以及碳原子间强的共价 sp^2 键,可以抑制传热过程中的声子散射。GNP的导热性能呈现出明显的各向异性,其具有卓越的面内导热性能[可达5 300 W/(m·K)]^[16]和优异的力学性能等优势^[17],使其成为高导热聚合物复合材料理想的功能填料。

基于此,笔者以具有较好弹性和柔性的PDMS作为聚合物基体,通过结合改性的不同粒径的球形 Al_2O_3 和GNP作为导热填料,提高了导热填料在PDMS体系中分散性,减少了在聚合物基体中的团聚,增强了填料与聚合物基体间的结合性;采用热压原位固化工艺,制备了改性球形 Al_2O_3 /褶皱结构GNP导热硅橡胶复合材料。添加的不同粒径球形 Al_2O_3 可以尽可能地填充聚合物基体,减少填料与聚合物基体间的空隙,从而降低界面热阻;加入超高本征热导率的GNP填料,利用球形 Al_2O_3 的结构特点,与GNP薄片贴合从而形成独特的褶皱结构,改善GNP在垂直方向上的取向,形成了连续的导热通路,进一步强化导热性能,系统探讨了导热填料的尺寸和含量、复合材料厚度等对硅橡胶综合性能的影响。该工作提出了一种简单可控、成本低、易于规模化生产的高导热性能的硅橡胶复合材料制备

方法,可以根据不同的模具定制所需的形状,在大功率电子器件领域具有巨大的应用前景。

1 实验部分

1.1 主要原材料

球形 Al_2O_3 : 3~70 μm , 佛山市欧励特新材料科技有限公司;

GNP 粉末: 深圳穗衡石墨烯科技有限公司;

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、无水乙醇、冰醋酸、丙酮: 国药集团化学试剂有限公司;

硅烷偶联剂: KH-540, 南京曙光硅烷化工有限公司;

纳米 Al_2O_3 乙醇分散液: α 相, 宣城晶瑞新材料有限公司;

端乙烯基 PDMS、甲基含氢硅油(侧氢硅油、端氢硅油): 嘉善江南纺织材料股份有限公司;

卡斯特(铂金)催化剂(浓度为 5%)、1-乙炔基环己醇(抑制剂): 武汉拉那白医药化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

Labtech 程控降温 ASTM 压机: LP-S-50 ASTM, 泰国 Labtech Engineering 公司;

真空脱泡搅拌机: ITT-900S (双杯), 深圳市英泰特激光有限公司;

真空烘箱: DZF-6050, 深圳科晶智达科技有限公司;

激光导热仪: NETZSCH LFA 475 Micro Flash, 德国耐驰公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC214, 德国耐驰公司;

电容充放电测试仪: PK-CPR1901, 巨力科技有限公司;

电子万能材料试验机: 高铁 AI-7000-SU1, 高铁检测仪器(东莞)有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): Nova450, 美国 FEI 公司;

邵氏 A 硬度计: 台州艾测仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1)改性导热填料的制备: 称取 GNP 粉末 2 g, 纳米 Al_2O_3 乙醇分散液(其中纳米 Al_2O_3 质量分数为 20%) 20 g 和丙酮、去离子水(体积比 2:1)配置成 50 mL 溶液, 加入 PVP 60 mg; 超声 30 min 后, 搅拌 60 min, 再进行冷冻、冻干处理, 48 h 后得到负载纳米 Al_2O_3 的 GNP 粉末; 称取不同粒径(3, 5, 10, 40, 70

μm)的球形 Al_2O_3 (质量比为 1:1:1:2:3) 24 g 混合, 加入去离子水和乙醇(体积比 1:9), 再加入硅烷偶联剂 KH-540 120 mg, 配置成 50 mL 混合液, 通过冰醋酸调节 pH 为弱酸性(<7), 对球形 Al_2O_3 进行表面处理, 恒温下搅拌 3 h、超声处理 30 min, 再进行真空抽滤, 用去离子水洗净烘干后得到改性球形 Al_2O_3 粉末。

(2)硅橡胶预聚体原料的制备: 称取端乙烯基 PDMS 18.8 g, 甲基含氢硅油(侧氢)2 g, 甲基含氢硅油(端氢)0.03 g, 卡斯特催化剂 0.2 g, 1-乙炔基环己醇 0.02 g, 搅拌均匀后作为一份预聚体原料。

(3)改性球形 Al_2O_3 /褶皱结构 GNP 导热硅橡胶复合材料的制备: 将两种改性后的导热填料粉末和硅橡胶预聚体原料混合后置于真空脱泡搅拌机中进行真空搅拌 10 min, 得到 GNP/球形 Al_2O_3 /硅橡胶预聚体; 将得到的 GNP/球形 Al_2O_3 /硅橡胶预聚体倒入模具中进行一步法热压原位固化处理(热压温度 120 $^{\circ}\text{C}$, 压力 8 MPa), 最终得到改性球形 Al_2O_3 /褶皱结构 GNP 导热硅橡胶复合材料。

通过调节改性后的导热填料 GNP 质量分数(5%~8%), Al_2O_3 质量分数(30%~50%), 制备一系列厚度均一(0.8 mm)的导热硅橡胶复合材料, 记为样品 G1~G9。另外制备对照样品 G0, G9-1~G9-3。其中 G0 为未添加填料的纯 PDMS, G9-1 与样品 G9 相比, GNP 没有负载纳米 Al_2O_3 ; G9-2 与样品 G9 相比, Al_2O_3 没有经过 KH-540 改性; G9-3 与样品 G9 相比进行烘箱内热固化代替热压原位固化。不同样品所含导热填料的质量分数见表 1。

表 1 不同导热硅橡胶复合材料样品的填料质量分数

Tab. 1 Filler mass fraction for different thermal conductive silicon rubber composite samples

Samples	%	
	GNP	Al_2O_3
G0	0	0
G1	5	30
G2	5	40
G3	5	50
G4	6	30
G5	6	40
G6	6	50
G7	8	30
G8	8	40
G9	8	50
G9-1	8	50
G9-2	8	50
G9-3	8	50

1.4 测试与表征

击穿电压测试:采用电容充放电测试仪测试,范围为3~5 kV,充电速率为10 V/s;

力学性能测试:断裂伸长率按 GB/T 1040.1-2018 测试,拉伸速率为10 mm/min,对相同处理条件下的样条,取3根进行测试,取平均值;

热扩散系数按 GB/T 22588-2008 测试,密度按 GB/T 1033.1-2008 测试。

比热容测试:采用 DSC 仪进行测试,气氛为高纯氮气,气流速度为20 mL/min,升温速率为10 °C/min。

复合材料热导率按式(1)计算:

$$K = \rho \cdot \alpha \cdot C_p \quad (1)$$

式中: K 为热导率,单位 W/(m·K); ρ 为密度,单位 g/cm³; α 为热扩散系数,单位 mm²/s,由闪光法测得; C_p 为比热容,单位 J/(g·K),由比较法测定。

微观结构形貌测试:采用 SEM 观察样品的断面,测试前将样品在液氮中脆断,而后在断面处喷金,处理90 s,设备电压设置为15 kV。

硬度测试:使用邵氏 A 硬度计,把试样放置在坚固的平面上,拿住硬度计,压针距离试样边缘12 mm 平稳地把压足压在试样上,使压针垂直地压入试样至压足和试样完全接触时1 s内读数。在测点相距6 mm 的不同位置测量硬度值5次,取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 填料对复合材料导热性能的影响

实验制备了一系列厚度0.8 mm的导热硅橡胶复合材料,表2为系列复合材料样品的密度、热扩散系数、比热容以及计算得到的热导率。由表2可以看出在 GNP 含量不变时,随着 Al₂O₃ 的含量提升,复合材料的面内热导率总体上变化不大,但面外热导率明显提升;在 Al₂O₃ 含量不变时,随着 GNP 含量提升,其面外热导率总体上略有提升,面内热导率提升显著。当 GNP 质量分数达到8%,Al₂O₃ 质量分数达到50%时,样品 G9 的导热性能最佳,面内热导率达12.058 W/(m·K),面外热导率达5.097 W/(m·K)。这主要归因于一方面负载在 GNP 上的球形 Al₂O₃ 减少了填料与填料间的空隙,结合热压原位固化工艺,能够形成连续的导热通路;另一方面球形 Al₂O₃ 使 GNP 形成了明显的褶皱结构,在保持面内高导热性能的同时,提高了面外的导热性能。

表2 不同样品的密度(ρ)、热扩散系数(α)、比热容(C_p)和热导率(K)

Tab. 2 Density (ρ), thermal diffusion coefficient (α), specific heat capacity (C_p) and thermal conductivity (K) of different samples

Samples	ρ / (g·cm ⁻³)	α /(mm ² ·s ⁻¹)		C_p / [J·(g·K) ⁻¹]	K /[W·(m·K) ⁻¹]	
		//	⊥		//	⊥
G0	0.959	0.244	0.107	1.213	0.284	0.125
G1	1.454	0.669	0.348	2.296	2.233	1.162
G2	1.462	0.625	0.702	2.342	2.140	2.404
G3	1.470	0.711	0.785	2.223	2.323	2.565
G4	1.406	1.281	0.574	2.015	3.937	1.626
G5	1.440	1.193	0.526	2.067	3.551	1.566
G6	1.484	1.103	0.624	2.088	3.418	1.933
G7	1.553	3.012	0.502	2.230	10.460	1.740
G8	1.611	2.457	1.092	2.497	9.884	4.393
G9	1.793	2.787	1.178	2.413	12.058	5.097
G9-1	1.687	2.596	0.981	2.516	11.022	4.165
G9-2	1.786	2.115	0.925	2.402	9.072	3.967
G9-3	1.411	1.909	0.995	2.231	6.012	3.132

Notes: // represents in-plane α or in-plane K ; ⊥ represents out-of-plane α or out-of-plane K .

进一步,对不同厚度的导热硅橡胶复合材料进行了热导率测试,结果见表3。由表3可知,随着厚度的增加,复合材料的热导率均有一定程度的下降,这是由于厚度的提升,使得紧密贴合的 GNP 和 Al₂O₃ 减少,基体内未能形成连续的网络结构所导致的。

表3 不同厚度样品的热导率

Tab. 3 Thermal conductivity of samples with different thickness

Samples	Thickness/mm	Thermal conductivity/[W·(m·K) ⁻¹]	
		//	⊥
G3	0.8	2.323	2.565
	1	2.119	1.898
	2	1.979	1.231
G6	0.8	3.418	1.933
	1	3.327	1.679
	2	3.086	0.891
G9	0.8	12.058	5.097
	1	10.628	4.393
	2	8.981	2.175

Notes: // represents in-plane thermal conductivity; ⊥ represents out-of-plane thermal conductivity.

2.2 填料对复合材料绝缘性能的影响

击穿电压测试可以反映复合材料的绝缘性能。测试了实验组 G3, G6, G9 3 种样品不同厚度的击穿电压值,结果见表4。填料 GNP 具有极高的热导率和优异的力学性能,但是 GNP 作为热门的超级材料,其导电性能也同样很强^[18]。从表4数据可以看出,当厚度不变时,随着 GNP 质量分数从5%增加到8%,击穿电压降低,绝缘性能显著降低;当 GNP 含量不变时,随着厚度的提高,击穿电压增加,表明其

绝缘性能也明显提升。当添加的 GNP 质量分数为 5%, Al_2O_3 质量分数为 50%, 厚度为 2 mm 时, 击穿电压能够达到 3.5 kV, 具有较好的绝缘性能, 同时其面内热导率为 1.979 W/(m·K), 面外热导率为 1.231 W/(m·K), 能够满足大部分的应用场景。

表 4 不同样品的击穿电压

Tab. 4 Breakdown voltage of different samples		
Samples	Thickness/mm	Breakdown voltage/kV
G3	0.8	1.2
	1	2.0
	2	3.5
G6	0.8	0.8
	1	1.3
	2	2.5
G9	0.8	0.5
	1	1.2
	2	1.8

2.3 填料对复合材料力学性能的影响

对于导热界面材料, 需要其具有一定的柔韧性, 使之能够很好地填充空隙, 减少接触热阻, 高效地传导热量^[19]。测试了不同导热硅橡胶复合材料样品的邵氏 A 硬度, 结果如图 1 所示。从图 1 可以发现, 添加导热填料后硅橡胶的硬度有所上升。当 GNP 质量分数为 5%~8%, Al_2O_3 质量分数为 30%~50% 时, 样品的邵氏 A 硬度在 55~61 范围内, 均具有较理想的橡胶柔软程度, 利于作为导热界面材料使用。其中对照组样品 G9-1~G9-2 与 G9 的硬度相差不大, G9-3 的硬度相较于 G9 有较大的上升, 这是因为烘箱热固化导致复合材料表面粗糙不均匀。实验中所制备的导热硅橡胶 G9 照片如图 2 所示, 可以发现其具有优异的柔韧性和较好的弯曲后恢复原状的能力。

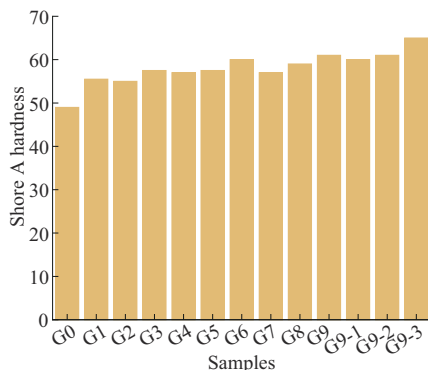


图 1 不同样品的邵氏 A 硬度

Fig. 1 Shore A hardness of different samples

不同导热硅橡胶复合材料样品的断裂伸长率如图 3 所示。由图 3 可知, 9 个实验组的样品的断裂

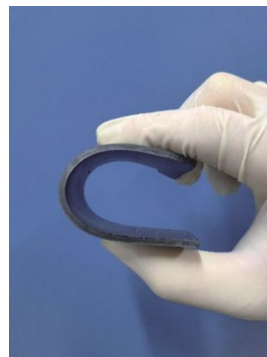


图 2 样品 G9 的数码照片

Fig. 2 Digital photo of sample G9

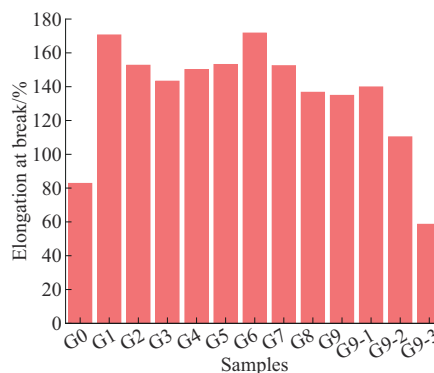


图 3 不同样品的断裂伸长率

Fig. 3 Elongation at break of different samples

伸长率均超过 120%, 最高可达 171.68%。总体上看, 随着填料含量(主要为 GNP)的增多, 断裂伸长率最终有下降的趋势, 表明较大含量的填料与聚合物基体之间产生了较多的应力中心^[20-21], 导致其断裂伸长率降低。

9 个实验组的样品相比于对照样品 G0 纯硅橡胶片(82.76%), 断裂伸长率提升显著, 表明了导热复合材料具有很好的延展性和韧性, 能够在受力过程中发生大量的塑性变形。当其作为导热界面材料使用时, 能够紧密地连接发热源和散热器, 填充空隙, 高效地把热量排出。

另外从样品 G9-1~G9-3 的数据可以看出, Al_2O_3 的分散性对复合材料的力学性能具有较大的影响。G9-2 中的 Al_2O_3 没有经过 KH-540 改性, 在基体中的分散性减弱, 与聚合物基体的界面结合性较差, 导致有 Al_2O_3 颗粒的团聚, 使得复合材料脆化, 从而降低了断裂伸长率; 从 G9-3 可以看出, 未经热压的复合材料断裂伸长率大大降低, 断裂伸长率仅为 58.61%。这是因为, 热压过程中存在排气和多次热压的过程, 可以排除高温造成的部分气体, 使复合材料质地紧密, 而烘箱热固化制备的复合材料内部

存在小孔,从而使材料在其内部空气未排尽时固化,进而导致断裂伸长率降低。

样品 G9 断面的 SEM 照片如图 4 所示。从图 4 可以看出,所制备的导热硅橡胶复合材料内部球形 Al_2O_3 与片状的 GNP 紧密结合在一起,从图 4a 可以较为明显看出,GNP 及聚合物基体包覆在了球形 Al_2O_3 上,形成了具有褶皱结构的石墨烯外层。从图 4b 可以明显看出,GNP 受球形 Al_2O_3 的形貌影响,构成了完整、弯曲但连续的导热通路,这有助于在保持面内高热导率的同时,提升面外热导率。

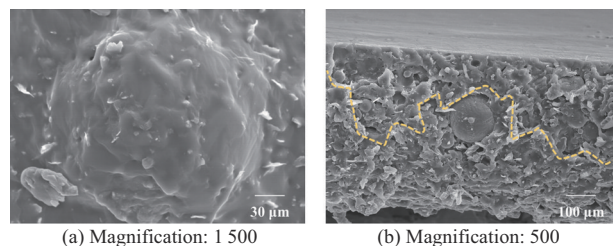


图4 样品 G9 的断面 SEM 照片

Fig. 4 SEM photos of cross-sectional view of sample G9

3 结论

(1)采用一步热压原位固化工艺,成功制备了改性的球形 Al_2O_3 /褶皱结构 GNP 导热硅橡胶复合材料。

(2)当 GNP 质量分数达到 8%, Al_2O_3 质量分数达到 50% 时,硅橡胶复合材料中(厚度为 0.8 mm)形成了连续的导热网络,导热性能提升显著,面内热导率可达 $12.058 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,面外热导率可达 $5.097 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

(3) Al_2O_3 和 GNP 提高了硅橡胶的邵氏 A 硬度和断裂伸长率。相比热压原位固化,烘箱热固化虽然能提升邵氏 A 硬度,但使断裂伸长率下降明显。

(4)当 GNP 质量分数为 5%, Al_2O_3 质量分数为 50% 时,复合材料(厚度为 2 mm)的击穿电压能够达到 3.5 kV,满足一定的绝缘性能要求;此时面内热导率为 $1.979 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,面外热导率为 $1.231 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,满足一定的导热需求。

(5)通过调节 GNP, Al_2O_3 的含量和复合材料的厚度,可以获得综合性能优异的导热硅橡胶,其作为热界面材料在大功率电器领域具有巨大的应用前景。

参考文献

[1] LIN Y, KANG Q, LIU Y J, et al. Flexible, highly thermally conductive and electrically insulating phase change materials for advanced thermal management of 5G base stations and thermoelectric generators[J]. Nano-Micro Letters, 2023, 15(1). DOI:10.1007/s40820-022-

01003-3.
[2] LIU J P, FANG Z M, AN J L, et al. Effect of the cross-linking of polyorganosiloxane on highly thermally conductive silicone rubber's mechanical, dielectric, and thermally conductive properties and thermal reliability[J]. Composites Communications, 2024, 45. DOI:10.1016/j.coco.2023.101781.
[3] WANG S S, FENG D, GUAN H, et al. Highly efficient thermal conductivity of polydimethylsiloxane composites via introducing "Line-Plane"-like hetero-structured fillers[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2022, 157. DOI: 10.1016/j.compositesa.2022.106911.
[4] RUAN K P, SHI X T, GUO Y Q, et al. Interfacial thermal resistance in thermally conductive polymer composites: A review[J]. Composites Communications, 2020, 22. DOI: 10.1016/j.coco.2020.100518.
[5] SONG J N, WU L, ZHANG Y. Thermal conductivity enhancement of alumina/silicone rubber composites through constructing a thermally conductive 3D framework[J]. Polymer Bulletin, 2020, 77(4): 2 139-2 153.
[6] NIU H Y, GUO H C, REN Y J, et al. Spherical aggregated BN/AlN filled silicone composites with enhanced through-plane thermal conductivity assisted by vortex flow[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430. DOI:10.1016/j.ccej.2021.133155.
[7] SHE LI Y F, ZANG C G, ZHANG Y L. Effect of the structure of hydrogen-containing silicone oil on the properties of silicone rubber [J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 248. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.122734.
[8] 李建忠. 导热绝缘硅胶材料用氧化铝性能研究[J]. 轻金属, 2012 (3):11-13, 25.
LI Jianzhong. Study on alumina properties for heat conductive insulating silicone rubber[J]. Light Metals, 2012(3):11-13, 25.
[9] KUMAR V, LEE D J, PARK S S. Multi-functionality prospects in functionalized and pristine graphene nanosheets reinforced silicone rubber composites: A focused review[J]. FlatChem, 2023, 41. DOI: 10.1016/j.flatc.2023.100535.
[10] LIN Z Q, JIN H, DENG H Y, et al. Robust, self-healable, recyclable and thermally conductive silicone composite as intelligent thermal interface material[J]. Composite Structures, 2024, 332. DOI:10.1016/j.compstruct.2024.117932.
[11] WERTZ J T, KUCZYNSKI J P, BODAY D J. Thermally conductive-silicone composites with thermally reversible cross-links[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(22):13 669-13 672.
[12] LIN Y, LI P, LIU W, et al. Application-driven high-thermal-conductivity polymer nanocomposites[J]. ACS Nano, 2024, 18(5): 3 851-3 870.
[13] WEI Q G, YANG D. Formation of thermally conductive network accompanied by reduction of interface resistance for thermal conductivity enhancement of silicone rubber[J]. ACS Applied Electronic Materials, 2022, 4(7):3 503-3 511.

(下转第 26 页)