

# 碳化硅和碳纤维对甲基乙烯基硅橡胶导热复合材料性能的影响

钱天语, 刘春林\*, 刘 杰, 董淑强, 周开源

(常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 研究碳化硅和碳纤维对甲基乙烯基硅橡胶导热复合材料性能的影响。结果表明: 碳化硅和碳纤维能够均匀分散于硅橡胶基体中, 不同粒径的碳化硅复配能够进一步提高复合材料的导热性能; 在碳化硅填充硅橡胶中加入碳纤维不仅能够形成串联的导热网络, 还能提高复合材料的物理性能。

**关键词:** 甲基乙烯基硅橡胶; 碳化硅; 碳纤维; 导热性能; 物理性能

**中图分类号:** TQ330.38<sup>+</sup>3; TQ333.93 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2016)04-0231-04

随着科学技术的进步, 电器领域特别是微电子产品领域越来越走向微型化、精密化, 要求材料具有良好机械性能和加工性能的同时, 还要有优良的导热性能<sup>[1-4]</sup>。

硅橡胶有许多独特的性能, 如良好的耐低温性、电绝缘性以及抗衰老性等, 但其热导率很低, 只有 $0.2 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ , 很难满足一些特定要求, 因此, 导热硅橡胶复合材料得到广泛研究<sup>[5-6]</sup>。目前通常采用添加导热填料的方法提高复合材料的导热性能, 导热填料在基体中的分散状态及排布直接影响复合材料的导热性能。导热填料一般有碳化硅、氮化铝、氮化硅、氢氧化铝、氧化铝、氧化锌以及碳化硅纳米粒子、碳纳米管、石墨等, 其形状一般为粒状、片状、球状、纤维状等。当填料含量达到一定数值时, 填料间互相接触, 在基体内部形成类似网状或者链状结构的连接, 即形成热传导通路。添加无机填料的复合材料通常以声子扩散方式导热, 当热流通过材料内部时, 声子在导热通路中能够更快更好地扩散, 从而提高复合材料的导热性能<sup>[7-9]</sup>。

本研究将不同粒径的碳化硅加入到甲基乙烯基硅橡胶中, 考察碳化硅粒径对复合材料综合性能的影响, 同时加入高模量碳纤维, 考察碳纤维在

复合材料内部的分散情况及其对复合材料导热等性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

甲基乙烯基硅橡胶, 牌号110-2, 扬中博德氟硅材料有限公司产品; 碳化硅, 粒径1和10  $\mu\text{m}$ , 青岛一诺高新材料开发有限公司产品; 碳纤维, 规格12k(碳纤维丝束中单丝数量为12 000根), 连云港鹰游集团产品; 硅烷偶联剂KH570和疏水型气相二氧化硅(牌号s104599), 阿拉丁试剂(上海)有限公司产品; 硫化剂双25, 南京鑫联有限公司产品; 羟基硅油, 成都有机硅研究中心产品。

### 1.2 设备与仪器

75L-A型密炼机, 上海盈北机械设备厂产品; SK-160B型两辊开炼机, 上海橡胶机械厂产品; XLB-D350 $\times$ 350 $\times$ 2型平板硫化机, 常州市第一橡塑设备厂产品; Physica MCR 301型旋转流变仪, 德国安东帕公司产品; WDT-30型万能材料试验机, 深圳凯强利机械有限公司产品; DRL-II型真空热流法导热系数测定仪, 湘潭湘仪仪器有限公司产品; SUPRA55型扫描电子显微镜(SEM), 德国蔡司公司产品。

### 1.3 试样制备

碳化硅于80  $^{\circ}\text{C}$ 下在真空烘箱中干燥10 h备用。称取一定量的不同粒径的碳化硅、10份二氧

**作者简介:** 钱天语(1990—), 男, 江苏镇江人, 常州大学硕士研究生, 主要从事高导热绝缘材料方面的研究。

\*通信联系人

化硅和100份生胶备用。待密炼机温度升至40℃时,先将生胶放入密炼室内,密炼机转速调至40 r·min<sup>-1</sup>,依次加入称量好的二氧化硅、碳化硅、1~2份硅烷偶联剂、碳纤维及2份羟基硅油。胶料置于80℃真空干燥箱内干燥2 h,加入3份硫化剂双25。将试样置于平板硫化机上硫化,硫化条件为200℃×15 min,制得1和2 mm薄片及5 mm导热圆片。

#### 1.4 测试分析

##### 1.4.1 SEM分析

将试样置于液氮环境下脆断,断面喷金,观察复合材料断面形貌。

##### 1.4.2 物理性能

物理性能按照相应国家标准进行测试,拉伸性能测试速率为50 mm·min<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 填料提高硅橡胶导热性能的机理

固体内部导热载体分为电子、声子、光子3种。金属晶体因存在大量自由电子,其热导率很高。晶体导热是通过排列整齐的晶粒热振动实现,通常用声子概念描述。非金属材料中,晶体由于微粒远程有序性比非晶体大得多,因此导热性能也较好。结晶型聚合物由于结晶度高,因此热导率远高于非晶聚合物;非晶聚合物因声子自由程很小,故热导率很低。

对导热硅橡胶而言,热导率取决于橡胶和导热填料的共同作用。分散于橡胶中的不同形状的导热填料用量较小时,虽均匀分散,但彼此间未能形成接触和相互作用,材料导热性能提高幅度不大;当填料用量达到一定数值时,填料间互相接触,在橡胶基体内部形成类似网状或链状结构的连接,即形成了热传导通路。当导热通路的取向与热流方向一致时,材料导热性能提高最快;体系在热流方向上未形成导热网链时,会造成热流方向上热阻很大,导致材料导热性能很差。

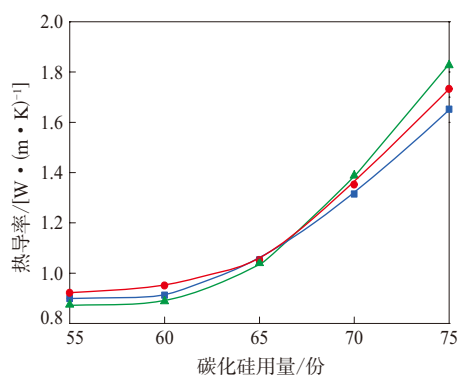
碳化硅热导率[80 W·(m·K)<sup>-1</sup>]比硅橡胶热导率大得多,填充碳化硅粒子可大幅提高硅橡胶导热性能,填料用量及粒径大小对热导率有显著影响。不同粒径导热粒子混合填充的橡胶导热性能可能优于单一粒径导热粒子填充橡胶。从架桥

的观点来看,混合填充可以使小粒径与大粒径导热粒子形成比较紧密的堆积,有利于形成更有效的导热网络。

### 2.2 导热性能

#### 2.2.1 碳化硅的影响

碳化硅用量和粒径对硅橡胶复合材料热导率的影响如图1所示。



—10 μm碳化硅;—10 μm碳化硅/1 μm碳化硅用量比为4/1;  
—10 μm碳化硅/1 μm碳化硅用量比为3/1。

图1 碳化硅用量和粒径对硅橡胶复合材料热导率的影响

从图1可以看出,硅橡胶热导率随碳化硅用量的增大而提高,碳化硅用量小于60份时,硅橡胶复合材料的热导率增长缓慢,之后随着碳化硅用量的增大迅速提高。碳化硅用量较小时,粒子被硅橡胶包围,彼此间相互孤立,因硅橡胶热导率小,热阻很大,导热性能差;随着碳化硅用量的增大,粒子开始接触,堆积越来越紧密,复合材料热阻减小,热导率明显提高。从图1还可以看出,碳化硅用量较小时,填充大小粒径复配的碳化硅和单一粒径的碳化硅对复合材料导热性能的影响相当,但随着碳化硅用量的增大,大小粒径复配体系的导热性能提高明显。主要原因是不同粒径粒子混合填充时,小粒子能有效地进入大粒子间隙中,粒子间相互接触点增多,在橡胶内部形成了更为紧密的堆积,降低了界面热阻,从而提高了硅橡胶的导热性能。

整体来看,10 μm碳化硅/1 μm碳化硅用量比为3/1时,硅橡胶复合材料的导热性能最佳,后续均采用10 μm碳化硅/1 μm碳化硅用量比为3/1的复配碳化硅进行试验。此外,从加工角度来看,碳化硅用量不宜超过70份,填充过多的碳化硅会导

致结块。

### 2.2.2 碳纤维用量的影响

在碳化硅用量为70份的基础上,考察碳纤维用量对硅橡胶复合材料热导率的影响,结果如图2所示。

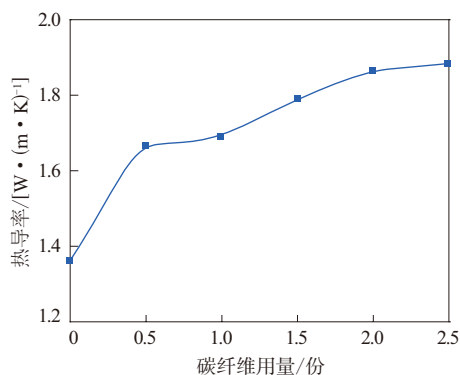


图2 碳纤维用量对硅橡胶复合材料热导率的影响

从图2可以看出,加入碳纤维后,硅橡胶复合材料的热导率有较大幅度的提高,且随着碳纤维用量的增大,复合材料的热导率继续增大,这是由于碳纤维之间互相接触,可以形成一个由较大热导率材料组成的新的导热网链。由于碳纤维由电子导热,因此其热导率远大于由声子导热的碳化硅,部分热量在碳纤维中能够较快地传递,而碳化硅包覆着碳纤维,既能起到很好的导热作用,同时也避免由于碳纤维的导电性能,造成产品易被高电压击穿损坏。

### 2.3 SEM分析

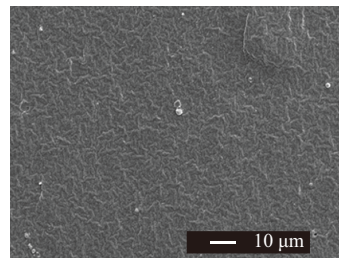
硅橡胶复合材料的SEM照片如图3所示。

从图3(c)可以看出,填充复配碳化硅时,导热填料能够很好地堆砌在一起。碳化硅很好地包覆着碳纤维,且碳纤维在硅橡胶和碳化硅中分散也较为均匀。从图3(e)可以看出,碳纤维用量为2.5份时,过多的碳纤维缠结在一起,这与图2所示碳纤维用量为2.5份时复合材料热导率增势趋缓相对应,此时碳纤维并没有起到形成有序导热通路、继续增大热导率的作用。

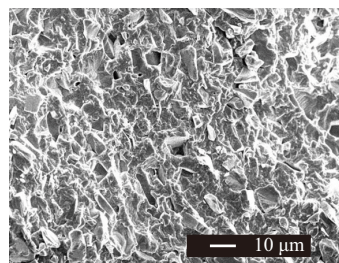
### 2.4 物理性能

复配碳化硅及碳纤维用量对硅橡胶复合材料物理性能的影响如表1所示。

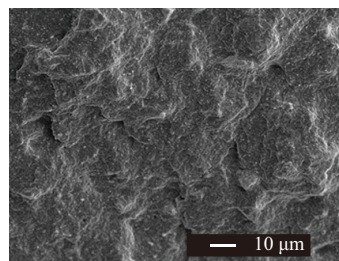
从表1可以看出:随着碳化硅用量的增大,复合材料的邵尔A型硬度和拉伸强度逐渐增大,拉断



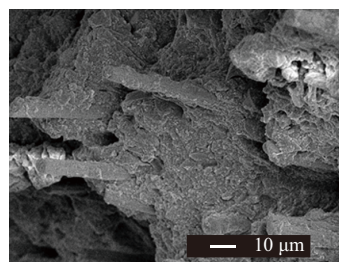
(a) 未填充硅橡胶



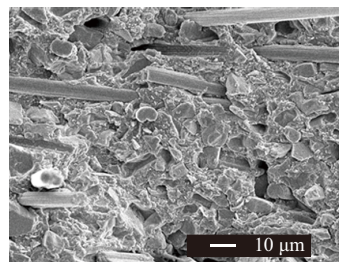
(b) 填充10 μm碳化硅的硅橡胶



(c) 填充复配碳化硅的硅橡胶



(d) 填充复配碳化硅和2份碳纤维的硅橡胶



(e) 填充复配碳化硅和2.5份碳纤维的硅橡胶

碳化硅用量为70份。

图3 硅橡胶复合材料的SEM照片

表1 复配碳化硅及碳纤维用量对硅橡胶复合材料

| 项 目        | 物理性能的影响   |      |      |      |      |
|------------|-----------|------|------|------|------|
|            | 复配碳化硅用量/份 |      |      |      |      |
|            | 55        | 60   | 65   | 70   | 75   |
| 邵尔 A 型硬度/度 |           |      |      |      |      |
| 未填充碳纤维     | 42        | 54   | 61   | 70   | 64   |
| 碳纤维用量为2份   | 50        | 60   | 62   | 66   | 70   |
| 拉伸强度/MPa   |           |      |      |      |      |
| 未填充碳纤维     | 1.55      | 1.82 | 2.10 | 2.28 | 2.52 |
| 碳纤维用量为2份   | 1.94      | 2.43 | 2.56 | 2.49 | 2.58 |
| 拉断伸长率/%    |           |      |      |      |      |
| 未填充碳纤维     | 202       | 198  | 155  | 109  | 106  |
| 碳纤维用量为2份   | 336       | 267  | 229  | 177  | 135  |

伸长率减小;复合材料邵尔A型硬度、拉伸强度和拉断伸长率总体均在添加2份碳纤维后有所提高。

3 结 论

随着碳化硅用量的增大,硅橡胶复合材料的热导率增大。10 μm碳化硅与1 μm碳化硅用量比为3/1时,复合材料的导热性能最佳。

在碳化硅填充硅橡胶中加入碳纤维可进一步提高复合材料的导热性能,同时提高了复合材料的物理性能。

参考文献:

[1] Nandi A K, Deb K, Datta S, et al. Studies on Effective Thermal

Conductivity of Particle-Reinforced Polymeric Flexible Mould Material Composites[J]. Journal of Materials Design and Applications, 2011, 225: 149-158.

[2] 王文志,张炜巍,钱黄海. SiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MVQ导热复合材料的制备与性能研究[J]. 特种橡胶制品, 2012, 33 (9): 10-12.

[3] Zhou W Y, Qi S H, An Q L, et al. Thermal Conductivity of Boron Nitride Reinforced Polyethylene Composites[J]. Materials Research Bulletin, 2007, 42 (10): 1864-1873.

[4] 韩熊伟. 导热硅橡胶的制备与性能[D]. 杭州:浙江大学, 2006.

[5] 程亚非,杨文彬,魏霞,等. PA基导热绝缘复合材料的制备及性能研究[J]. 功能材料, 2013, 44 (5): 748-751.

[6] Wang Q, Gao W, Xie Z M. Highly Thermally Conductive Room Temperature Vulcanized Silicone Rubber and Silicone Grease[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89 (12): 2397-2399.

[7] Kenichi H Ayashida, Shin T Suge, Hajime Ohtani. Flame Retardant Mechanism of Polydimethylsiloxane Material Containing Platinum Compound Studied by Analytical Pyrolysis Techniques and Alkaline Hydrolysis Gas Chromatography[J]. Polymer, 2003, 44 (19): 5611-5616.

[8] 吴学胜. 硅橡胶复合材料导热性的实验及理论研究[D]. 青岛:青岛科技大学, 2011: 1-5.

[9] Yang S Y, Lin W N, Huang Y L. Synergetic Effects of Graphene Platelets and Carbon Nanotubes on the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Composites[J]. Carbon, 2011, 49 (3): 793-803.

收稿日期: 2015-10-12

Effect of Silicon Carbide and Carbon Fiber on Properties of Thermal Conductive MVQ Composite

QIAN Tianyu, LIU Chunlin, LIU Jie, DONG Shuqiang, ZHOU Kaiyuan

(Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** The effect of silicon carbide and carbon fiber on the properties of thermal conductive methyl vinyl silicone rubber (MVQ) composite was investigated. The results showed that, silicon carbide and carbon fiber could be uniformly dispersed in MVQ matrix. Combination of silicon carbide particles with different particle size improved the thermal conductivity of the composites. The addition of carbon fiber in the silicon carbide filled MVQ further improved the thermal conductivity and the physical properties of the composites.

**Key words:** MVQ; silicon carbide; carbon fiber; thermal conductivity; physical property

欢迎在《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》杂志上刊登广告