

SiO₂@GNP/LDPE 复合材料的制备及其介电、导热性能

杨 晨, 杨丹丹

(上海第二工业大学 能源与材料学院, 上海 201209)

摘要: 5G 通信的快速发展对低介电常数高导热系数的介质材料提出了明确要求。通过溶胶-凝胶法, 将球状二氧化硅 (SiO₂) 紧密包覆在片状石墨烯 (GNP) 上, 得到 SiO₂@GNP (SG) 复合材料, 再将其填充至低密度聚乙烯基体 (LDPE) 中, 制得 SG/LDPE (SGL) 复合材料。研究表明, 相比于纯 LDPE, 当填料含量为 1% 时, SGL 复合材料的介电常数相比纯 LDPE 降低了 13.3% (10 Hz), 介电损耗低于 0.021 (10~10⁶ Hz), 导热系数达到了 0.555 W/(m·K), 较纯 LDPE 相比提升了 15%, 显示出良好的电绝缘性和导热性。这类具有低介电常数、低介电损耗和高导热系数的复合材料, 能够扩大应用场景, 提高使用寿命, 为 5G 通信领域的广泛应用提供一个可行的方向。

关键词: 低介电常数; 高导热系数; 二氧化硅; 石墨烯; 低密度聚乙烯

中图分类号: TQ325.1

文献标志码: A

Preparation and Dielectric and Thermal Conductivity of SiO₂@GNP/LDPE Composites

YANG Chen, YANG Dandan

(School of Energy and Materials, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

Abstract: With the rapid development of 5G communication, there are definite requirements for dielectric materials with low dielectric constant and high thermal conductivity. The spherical silica was tightly coated on flake graphene (GNP) and prepared SiO₂@GNP (SG) composites by sol-gel method, and then filled into the low density polyethylene (LDPE) matrix to prepare SG/LDPE (SGL) composites. Compared with pure LDPE, the dielectric constant of SGL composite with 1% filled content decreased by 13.3%, the dielectric loss is always lower than 0.021 (10~10⁶ Hz), and the thermal conductivity reaches 0.555 w/(m·K), which is increased by 15% of pure LDPE, showing good electrical insulation and thermal conductivity. This kind of composites with low dielectric constant, low dielectric loss and high thermal conductivity can expand the application scenario and improve the service life, providing a feasible direction for the wide application in the field of 5G communication.

Keywords: low dielectric constant; high thermal conductivity; silicon dioxide; graphene; low density polyethylene

0 引言

近年来, 为适应我国通信领域的高速发展, 开发高性能绝缘材料以降低发热引起的输电损耗显得尤为重要。输电损耗的增加, 是由于电力传输过程

中发热, 温度上升引起导体电阻增大造成的^[1-3]。聚乙烯作为该领域广泛应用的绝缘材料之一, 具有耐腐蚀, 绝缘性好, 但热导率低的特点^[4-5]。目前, 提高其热导率具有重要意义。提高聚合物热导率目前广泛的方法是填充导热填料^[6-8]。片状石墨烯 (GNP)

收稿日期: 2021-08-17

通信作者: 杨丹丹 (1980-), 女, 安徽滁州人, 副教授, 博士, 主要研究方向为电介质复合材料。E-mail: ddyang@sspu.edu.cn

基金项目: 上海第二工业大学大学生创新项目 (202112044102) 资助

是一种单层片状结构的二维平面薄膜材料, 具有极高电导率 (约 6 kS/m) 和热导率 [约 5 kW/(m·K)], 是目前材料界里厚度最薄、强度最大、硬度最高、热导率最高和导电性最好的二维纳米材料^[9], 被称为“新材料之王”^[10]。相比碳纳米管、纳米线及其他金属或无机导热材料, GNP 因超高热导率及高比表面积在聚合物内为声子热传递提供了极佳的宽阔导热通路, 在较低含量下可有效改善聚合物热导率、电导率及其他物理性能^[11-14]。近年来利用 GNP 改善聚合物热导率, 并将其复合导热材料应用于先进制造业、航空航天装备、高端电子产品和微电子器件等领域的研究取得了不少进展^[9-10,15-19]。无机纳米颗粒 SiO₂, 具有无毒、无味、无污染, 比表面积大、表面多介孔结构的特性, 其表面配位不足和表面欠氧等特点使其具有很强的活性^[20]。利用介孔 SiO₂ 具有的较大介孔孔道体积, 储存低介电常数 ($\epsilon = 1$) 的空气, 可大幅度降低复合材料的介电常数^[21-24]。利用介孔 SiO₂ 具有的纳米级孔径及孔壁厚度, 与聚合物复合后可最大限度地发挥其纳米效应, 使材料具备优异的物理力学性能和热性能等^[24-26]。

1 实验部分

1.1 实验材料

GNP, 正硅酸乙酯 (TEOS, 98%), 氨水 (NH₃·H₂O, 25%~28%), 无水乙醇 ($\geq 99.7\%$), 硅烷偶联剂 (KH-550, AR) 均购自上海泰坦科技股份有限公司。低密度聚乙烯颗粒材料 (LDPE), 市售。

1.2 GNP 预处理

将 GNP 置于 0.5~1 mol/L 稀硝酸中, 12 h 后取出洗净, 再置于 60 °C 烘箱干燥 12 h。

1.3 样品的制备

将 70 mL 蒸馏水, 60 mL 无水乙醇和 27 mL 氨水加入 300 mL 锥形瓶中, 记为溶液 A。将溶液 A 置于 40 °C 水浴锅中, 水浴加热 15 min。将 11.35 mL TEOS 与 75 mL 无水乙醇加入 100 mL 烧杯中, 混合均匀, 记为溶液 B。将配好的溶液 B 快速加入溶液 A 中, 置于电动搅拌器下反应, 转速为 580 r/min, 直至乳白色溶液出现后, 降低转速至 400 r/min, 向混合溶液中加入 1.5 g KH-550, 室温反应 0.5 h 后, 向混合溶液中加入 0.25 g 酸化石墨烯, 升高转速至 700 r/min, 室温反应 4.5 h 后, 将混合溶液倒入培养

皿中, 置于 60 °C 烘箱干燥 12 h 后研磨成粉, 即可制得 SiO₂@GNP (SG) 填料。

将一定量的 LDPE 置于 160 °C 流变仪中, 待颗粒熔化至黏稠状, 添加质量分数分别为 1%、5%、9%、13% 的 SG, 均匀混合, 脱模冷却, 即可制得 SG/LDPE (SGL) 系列复合材料。

使用热压压片机, 将 SGL 系列复合材料在 10 MPa、160 °C 下保持 10 min, 分别制得直径为 12 mm、厚度为 1 mm 和直径为 36 mm、厚度为 1 mm 的圆片, 前者两面均匀涂上导电银浆, 用于测试介电性能, 后者用于测试导热性能。

1.4 测试仪器

采用宽频介电阻抗谱仪 (Novocontrol Concept 80, Germany), 频率范围为 10~10⁶ Hz, 测试材料在室温下的介电常数、介电损耗和电导率。使用 TCI (C-Therm TCI, Canada), 用去离子水作导热介质, 温度范围为 22~25 °C, 测试材料在室温下的热导系数, 每个样品重复测试 5 次, 最终数据取平均值。

2 结果与讨论

2.1 SEM 形貌表征

SG 纳米材料的特征形貌如图 1 所示。GNP 为片状结构, SiO₂ 纳米颗粒大致为球状。通过酸化处理的石墨烯, 经过机械搅拌, 分散性较好, 表面变粗糙, 更容易使球状 SiO₂ 纳米颗粒吸附。

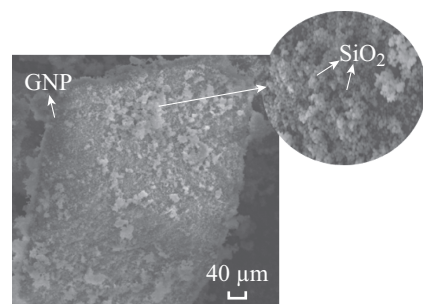


图 1 SG 纳米材料的 SEM 图像
Fig. 1 SEM image of SG nanocomposites

2.2 介电性能

2.2.1 介电常数

室温下纯 LDPE 与 SGL 复合材料介电常数与频率之间的关系图如图 2 所示。由图可知, SGL 复合材料的介电常数随着频率的升高产生小范围的波动。随着 SG 填料含量的增加, 介电常数先下降后缓慢增加。当 SG 填充量达到 13% 时, SGL 复合

材料在 $10 \sim 10^6$ Hz 频率范围内介电常数略高于纯 LDPE, 当 SG 填充量低于 9% 时, SGL 复合材料在 $10 \sim 10^6$ Hz 频率范围内介电常数均低于纯 LDPE。在频率为 10 Hz 时, 填充含量为 1%、5%、9% 和 13% 的 SGL 复合材料的介电常数分别为 5.43、5.92、6.21 和 6.41, 相比于纯 LDPE 的 6.26, 介电常数最大降低了 13.3%。

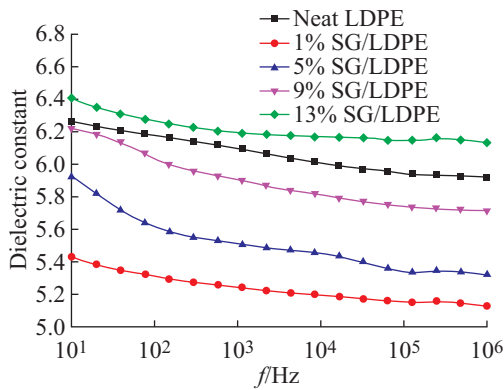


图2 室温下纯LDPE与SGL复合材料的介电常数与频率关系图

Fig. 2 Frequency dependence of dielectric constant for neat LDPE and SGL composites at room temperature

SGL 复合材料的介电常数下降主要是由于无机纳米颗粒 SiO_2 具有比表面积大、表面多介孔结构的特性, 能够有效降低其复合材料介电常数。随着 SG 填料含量的增加, SGL 复合材料介电常数随之增加。当填充量达到 13% 时, SGL 复合材料介电常数高于纯 LDPE。这是由于无机纳米颗粒 SiO_2 具有强表面能, 在复合材料中容易发生团聚, 使纳米颗粒的纳米效应不能够充分发挥, 进而限制了 SGL 复合材料介电常数进一步降低。

2.2.2 介电损耗

室温下纯 LDPE 与 SGL 复合材料介电损耗与频率之间的关系图如图 3 所示。由图可知, 在 $10 \sim 10^6$ Hz 频率范围内, SGL 复合材料的介电损耗始终保持在 0.04 以下波动。随着频率的增加, SGL 复合材料的介电损耗大致呈现降低的趋势。

纯 LDPE 属于非极性介质, 其聚集态结构不会对其在交电电场下的介电响应产生影响^[27], SGL 复合材料介电损耗的变化主要是 SGL 复合材料基体界面引起的。根据介电双层模型, 当 SiO_2 的粒径尺寸达到纳米级别或者 SiO_2 颗粒含量足够高时, 介电双层界面区域显著增大并可能发生重叠, 在低频电场作用下, SGL 复合材料基体界面的介电双层电荷

发生定向移动, 产生介电松弛行为, 进而影响复合电介质介电性能, 这是典型的低频“quasi-DC”电导现象^[27-29]。

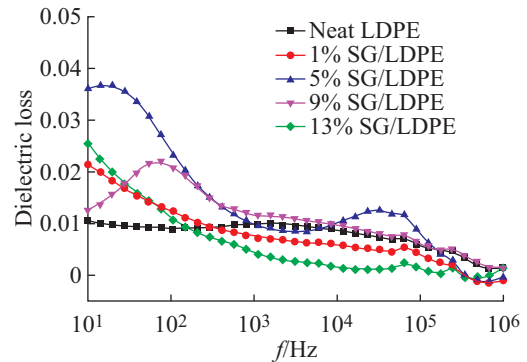


图3 室温下纯LDPE与SGL复合材料的介电损耗与频率关系图

Fig. 3 Frequency dependence of dielectric loss for neat LDPE and SGL composites at room temperature

2.2.3 电导率

室温下纯 LDPE 与 SGL 复合材料电导率与频率之间的关系图如图 4 所示。由图可见, SGL 复合材料的电导率随着频率的增加而增大 ($10 \sim 10^6$ Hz), 其值维持在 $10^{-13} \sim 10^{-8}$ S/cm 范围内。SGL 复合材料电导率与频率呈现一种线性关系, 在频率为 10 Hz 时, SGL 复合材料的电导率仍处于 10^{-12} S/cm 左右, 证明该材料绝缘性良好。当填充量达到 13% 时, SGL 复合材料的电导率与其他含量相比相差较大, 这可能是由于纳米填料发生部分团聚, 纳米效应不能充分发挥, 导致电导率变化较大。

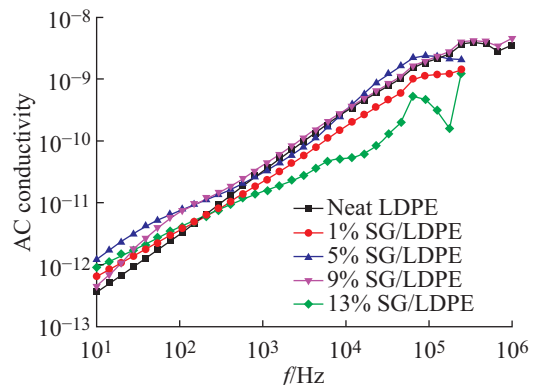


图4 室温下纯LDPE与SGL复合材料的电导率与频率关系图

Fig. 4 Frequency dependence of AC conductivity for neat LDPE and SGL composites at room temperature

2.3 导热性能

室温下纯 LDPE 与 SGL 系列复合材料的导热系数对比图如图 5 所示。由图可见, 填充含量分别为

1%、5%、9%和13%的SGL复合材料的导热系数 λ 分别为0.555、0.494、0.486、0.485 W/(m·K), 相较于纯LDPE的导热系数[0.481 W/(m·K)], SGL复合材料的整体导热性能有所提升, 且热导率呈现随着填料含量的增加先上升后下降的趋势, 在填充含量为1%时达到最大值, 较纯LDPE相比提升了15%, 证明少量的SG填料可以提高LDPE材料的导热性能, 这可能是由于SG填料在材料内部形成一定的导热通路, 从而导致SGL复合材料导热性能增加, 拓宽了材料的应用场景以及提升了材料在实际应用中的使用寿命。由图5可见, 5%、9%、13%的SGL复合材料的导热系数较纯LDPE提升较少, 这是由于SG填料含量增多, 纳米填料发生部分团聚, 从而影响导热性能的进一步提升。

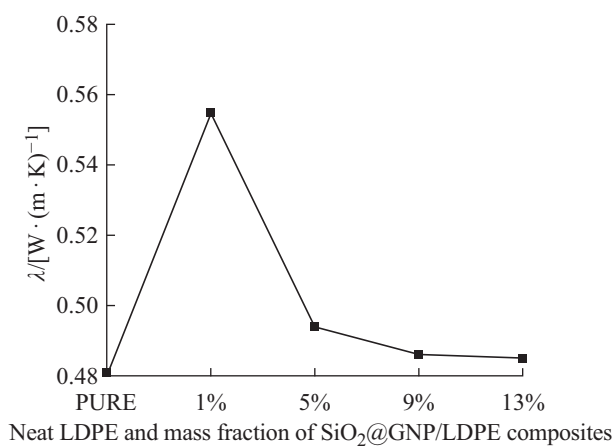


图5 室温下纯LDPE与SGL复合材料的导热系数
Fig. 5 Neat LDPE and the mass fraction of SGL composites on the thermal conductivity at room temperature

3 结论

通过溶胶-凝胶法制备了SG填料, 并将其加入到LDPE基体中, 得到SGL系列复合材料, 对其进行介电与导热性能的研究。由实验数据可知, 填料含量为1%的SGL复合材料, 介电常数相较于纯LDPE降低了13.3% (10 Hz), 导热系数为纯LDPE的115%, 证明少量的SG填料可以提高LDPE材料的介电及其导热性能。这为该类材料的改进以及广泛应用提供了一些可行的方向。

参考文献:

[1] 邱庚锐, 滕贺, 宋宝, 等. 导热绝缘聚乙烯电缆料的制备与性能[J]. 广东化工, 2020, 47(23): 23-25.

- [2] 李恒, 张丽鹏, 于先进, 等. 锂离子电池正极材料的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(6): 1486-1490.
- [3] 汤雁, 刘攀, 徐友龙, 等. 锂离子正极材料的研究现状与发展趋势[J]. 电子元件与材料, 2014, 33(8): 1-6.
- [4] LUO Z J, FAN D D, LIU X L, et al. High performance silicon carbon composite anode materials for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2009, 189: 16-21.
- [5] WU X L, JIANG L Y, CAO F F, et al. LiFePO₄ nano particles embedded in a nano-porous carbon matrix: Superior cathode material for electrochemical energy-storage devices[J]. Advanced Materials, 2009, 21: 2710-2714.
- [6] 张晓虹, 潘宇, 李瑞显, 等. EP/SiO₂/MMT微纳米复合材料耐电树枝性能[J]. 高电压技术, 2017, 43(9): 2808-2812.
- [7] YAN H Y, TANG Y X, SU J L, et al. Enhanced thermal-mechanical properties of polymer co-mposites with hybrid boron nitride nanofillers[J]. Applied Physics A, 2014, 114(2): 331-337.
- [8] 徐随春, 赵春宝. 环氧树脂/改性氮化硼导热复合材料的制备与性能研究[J]. 绝缘材料, 2017, 50(5): 16-20.
- [9] 周文英, 党智敏, 丁小卫, 等. 聚合物基导热复合材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2017.
- [10] 罗文谦. 石墨烯在导热散热领域的应用[J]. 新材料产业, 2018(11): 35-37.
- [11] 高正源, 孙程锦, 杨栋, 等. 石墨烯及其衍生物在防腐领域中的研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(3): 116-127.
- [12] 郭伟. 氧化石墨烯/聚合物复合材料力学性能的分子动力学模拟[D]. 郑州: 中原工学院, 2019.
- [13] 蒋静, 贾红兵, 王经逸, 等. 石墨烯/聚合物复合材料的研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2011, 34(6): 482-488.
- [14] 王冬华. 石墨烯/聚合物纳米复合材料制备方法及性能研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2017, 46(3): 104-107.
- [15] 寇雨佳, 周文英, 侯倩文, 等. 聚合物/石墨烯导热复合材料研究进展[J]. 中国塑料, 2018, 32(11): 1-6.
- [16] 黄竹品. 基于石墨烯的高导热复合材料的制备及性能研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2019.
- [17] 赵玉玉, 杨丹丹, 杨晨. UMTE复合材料的制备及其介电、导热性能[J]. 上海第二工业大学学报, 2020, 37(4): 265-269.
- [18] LI S H, YU X X, BAO H, et al. High thermal conductivity of bulk epoxy resin by bottom-up parallel-linking and strain: A molecular dynamics study[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(24): 13140-13147.
- [19] BURGER N, LAACHACHI A, FERRIOL M, et al. Review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory[J]. Progress in Polymer Science,

- 2016, 61: 1-28.
- [20] 赵瑞雪, 门汝佳, 徐晓晓, 等. 纳米 SiO₂ 添加对乙丙橡胶相对介电常数和电导特性的影响 [J]. 绝缘材料, 2021, 54(1): 18-24.
- [21] LIN J J, WANG X D. Novel low-k polyimide/mesoporous silica composite films: Preparation, microstructure, and properties [J]. Polymer, 2007, 48(1): 318-329.
- [22] SUZUKI N, KIBA S, YAMAUCHI Y. Low dielectric property of novel mesoporous silica/polymer composites using [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2011, 138(1/2/3): 123-131.
- [23] SEINO M, WANG W D, LOFGREEN J E, et al. Low-k periodic mesoporous organosilica with air walls: POSSPMO [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(45): 18082-18085.
- [24] 焦剑, 吴广力, 刘蓬, 等. 低介电常数的介孔 SiO₂/PMMA 杂化材料的研究 [J]. 材料科学与工艺, 2013, 21(6): 22-28.
- [25] ZHANG F A, LEE D K, PINNAVAIA T J. PMMA/mesoporous silica nanocomposites: Effect of framework structure and pore size on thermomechanical properties [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2011, 1(1): 107-113.
- [26] CHEN Z J, SONG C, BAI R, et al. Effects of mesoporous SBA-15 contents on the properties of polystyrene composites via in-situ emulsion polymerization [J]. Journal of Polymer Research, 2012, 19(3): 9846-9854.
- [27] 石泽祥. MMT/SiO₂/LDPE 微纳米复合电介质结构形态与电学性能的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2019.
- [28] LEWIS T J. Interfaces: Nanometric dielectrics [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005, 38(2): 202-212.
- [29] LAU K Y, VAUGHAN A S, CHEN G, et al. On the dielectric response of silica-based polyethylene nanocomposites [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2013, 46(9): 095303.

简 讯

我校获上海市科委 2021 年度自然科学基金项目资助

6 月 18 日, 上海市科委公示 2021 年度“科技创新行动计划”自然科学基金资助名单。我校能源与材料学院吴子华老师的“基于纳米流体的太阳能热电发电系统热量传递过程优化研究”项目脱颖而出喜获资助, 项目期 3 年, 资助力度为 20 万元/项。

上海市自然科学基金项目是上海市科委为加强上海市基础研究和应用基础研究工作, 鼓励自由探索, 培育科技创新人才, 使本市科学技术的发展具有巩固的基础和足够的技术储备而设立。基金项目每年集中受理 1 次, 征集通知以申报指南形式公开发布, 资助项目的研究期限一般为 3 年。近年来, 我校鼓励教师在应用基础研究领域进行探索研究, 持续激发创新动能, 学校教师逐渐形成了积极申报各级各类科研项目的良好氛围。