

PI/SiO₂ 复合薄膜导热性能理论预测和实验验证

蔡 岸^{1,2}, 杨莉萍¹, 雒彩云¹, 陈江平², 奚同庚¹

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050 2. 上海交通大学, 上海 200240)

摘要: 在对复合材料导热性能的多种预测模型进行理论分析和对比研究的基础上, 应用自行研制的亚微米 / 微米薄膜材料热性能测试仪和差示扫描量热仪 (DSC) 对聚酰亚胺 (PI) 及其复合薄膜 PI/SiO₂ 的热扩散率和比热进行了实验研究, 通过导热系数实测值和模型预测值的对比, 显示预测模型中考虑填充颗粒尺寸分布的 Sorin 模型预测值与实验值更为吻合。理论预测和实验研究均表明, 在 20~160℃ 温区内, PI/SiO₂ 的导热系数随着 SiO₂ 添加量的增加和温度升高呈现明显增大的趋势。

关键词: PI/SiO₂ 复合薄膜; 导热系数; 预测模型; 激光脉冲法

DOI 10.3969/j.issn.1005-5053.2010.3.013

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2010)01-0061-05

聚酰亚胺 (PI) 是一种高性能聚合物材料, 有着良好的力学、电学性能和热稳定性, 在空间热控技术、微电子、低温超导和光学等领域得到了广泛的应用^[1]。为了进一步提高其性能, 采用无机纳米材料进行杂化制备纳米复合薄膜材料来改善 PI 的性能已成为近年来材料科学领域的研究热点^[2,3], 其中, 掺杂 SiO₂ 不仅具有补强作用, 而且能够调控 PI 薄膜的热物理性能^[4,5]。导热系数是 PI/SiO₂ 复合薄膜极其重要的物理参数, 决定着应用部件的传热特性和可靠性, 用理论预测和实验测定相结合的方法研究 PI/SiO₂ 复合薄膜的导热系数随温度和 SiO₂ 含量的变化规律, 不仅可以为应用部件的热设计提供重要的科学依据, 而且为复合薄膜配方的优选和性能优化提供一种经实验验证的导热性能预测方法, 从而大大节约实验工作量。

本研究在对复合材料导热系数的预测模型进行分析和对比研究的基础上, 应用自行研制的亚微米 / 微米薄膜材料热性能测试仪和差示扫描量热仪 (DSC) 对 PI/SiO₂ 复合薄膜的热扩散率和比热进行了实验研究, 进而对 PI/SiO₂ 复合薄膜的导热系数进行了理论分析和验证, 揭示了在 20~160℃ 温度

范围内温度和 SiO₂ 含量对 PI/SiO₂ 复合薄膜的导热系数的影响规律。

1 测试方法和装置

激光脉冲法测量热扩散率的热物理模型是: 在一个四周绝热的薄圆片正面, 垂直辐照一个能量为 Q 的激光脉冲, 在一维热流条件下, 试样背面温升 $T(t)$ 与热扩散率 α 和厚度 L 的关系是:

$$T(t) = \frac{Q}{\rho C_p} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{L^2} \alpha t\right) \right] \quad (1)$$

式中 ρ 、 C_p 分别为试样的密度和比热。从试样背面温升曲线可以获得温升达到最大值的一半对应的时间 $t_{1/2}$, 再由下式计算出热扩散率:

$$\alpha = \frac{\omega_{1/2} L^2}{t_{1/2}} \quad (2)$$

式中 $\omega_{1/2}$ 是采用 Cowan^[6] 方法进行修正的热损系数。基于以上激光热导物理模型, 作者成功研制激光脉冲热导仪^[7]后, 又成功研制了亚微米 / 微米薄膜激光脉冲法热扩散率测试仪^[3], 其装置如图 1 所示^[8]。激光器采用 Nd:YAG 激光器 (Continuum Electro-Optics Inc., SLI-1Q USA), 直径 8mm, 宽度 8ns, 脉冲能量 450mJ 且可调。红外探测器采用光伏型碲镉汞 (MCT) (PV-12-1, Femtonics Corp., USA), 光敏元直径 1mm, 峰值波长 10 μ m, 响应时间 10ns, 响应率 3A/W。低噪声前置放大器带宽 10MHz, 跨导因子 20K。采用红外增透的锗 (Ge) 透镜

收稿日期: 2009-09-30 修订日期: 2009-11-20

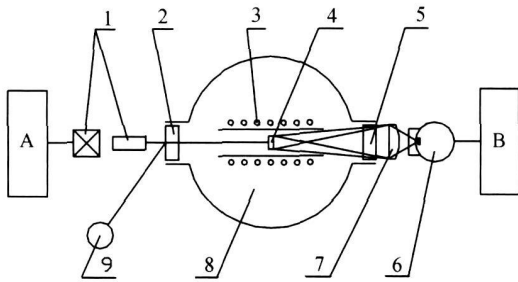
基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50706057)

作者简介: 蔡岸 (1979-), 男, 博士研究生, 主要从事固体材料热物理性质的研究, (E-mail) caian@mail.sic.ac.cn

将 6mm 直径的样品区域聚焦到光敏元上。

由于激光器光束直径大于红外探测样品直径,且光斑直径与试样厚度之比远大于 8 满足无限平板条件,故薄膜中心区域可以满足轴向一维热流边界条件。另外,样品处于真空室,且薄膜特征时间短,气相传导和对流热损对测试结果的影响可忽略。为校验该装置,测试了 44 μm 纯 Ni 箔 - 50~200 $^{\circ}\text{C}$ 的热扩散率,所得结果与 TPRC^[9]对纯 Ni 的推荐值吻合^[8]。

在测试 PI 及 PI/SO₂ 薄膜的热扩散率时,为防止薄膜透光影响测试结果,同时为了增强正面光照吸收,增大背面的红外信号,对薄膜进行双面镀金再喷涂石墨的方法进行处理,试样厚度为 40 μm ,试样正面和背面镀金和喷涂石墨后,厚度各增加约 2 μm ,金和石墨的导热系数通常比高分子材料高 3~4 个数量级,镀金和喷涂石墨引入的总热阻与 PI 薄膜本身热阻之比小于 0.05%,因此可忽略对热扩散率测量结果的影响。



A—laser power B—pre-amp data acquisition 1—Nd YAG laser
2—Silica window; 3—Furnace 4—Sample; 5—Anti-reflection Ge window;
6—MCT detector 7—Ge lens 8—Vacuum chamber 9—Pulse trigger

图 1 亚微米/微米薄膜激光脉冲法热扩散率测试装置示意图

Fig 1 Schematic diagram of thermal diffusivity measurement system by laser flash method

功率补偿型 DSC 测比热法是将样品以一定速率在一定气氛下匀速升温,在升温过程中,分别用独立的加热器和传感器来测量和控制样品和空盘的温度并使之相等,记录下样品与空盘的功率差,通过与标准样品(如蓝宝石)的功率差进行比较,计算出样品的比热。

对于样品来说,功率差如下式表示:

$$D_s = \frac{dH}{dt} = \frac{dH}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = m_s \cdot C_{P_s} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (3)$$

对于标准样品来说,功率差如下式表示:

$$D_{st} = \frac{dH}{dt} = \frac{dH}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = m_{st} \cdot C_{P_{st}} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (4)$$

其中 D_s 和 D_{st} 分别为样品和标准样品在某温度

的相对于基线的功率差, m_{st} 和 m_s 分别为样品和标准样品的质量, C_{P_s} 和 $C_{P_{st}}$ 分别为样品和标准样品在某温度的比热, $\frac{dT}{dt}$ 为升温速率。样品的升温曲线如图 2 所示。试样的比热按照下式计算得出:

$$C_{P_s} = C_{P_{st}} \frac{D_{st} \cdot m_{st}}{D_s \cdot m_s} \quad (5)$$

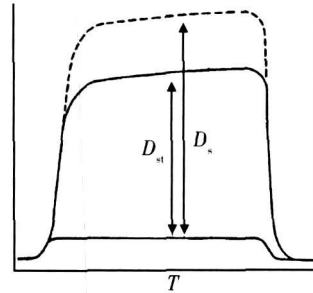


图 2 标准样品和待测样品的 DSC 升温曲线

Fig 2 DSC curve of samples

比热采用差示扫描量热仪 (DSC-2C, Perkin-Elmer USA) 测试,该仪器用微机控制和计算,测试精度为 $\pm 0.5\%$,误差为 $\pm 1\%$ 。

测出热扩散率 α 和比热 C_p 后,导热系数由下式计算得出:

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \quad (6)$$

2 结果与讨论

2.1 温度对 PI/SO₂ 薄膜导热系数的影响

图 3 和图 4 是 PI 薄膜的热扩散率和比热随温度变化的实测曲线,图 5 是根据公式 (6) 计算得出的导热系数曲线。从图中可以看出 PI 薄膜的导热系数随温度升高而略有增大,这主要是因为 PI 薄膜有着近似玻璃的“近程有序、远程无序”的结构,导热系数随温度的变化规律符合非晶态物质的变化规律。PI 薄膜填充非晶态 SO₂ 后,没有改变 PI 薄膜导热率随温度升高而增大的非晶态材料固有的变化规律,且随着添加量的增加,复合薄膜的导热系数随温度升高而增大的幅度增大。从图 6 的 TEM 电镜照片(超薄切片制样, JEM 2010 观察)显示,添加 20% (质量分数,下同) SO₂ 的复合薄膜局部 SO₂ 团聚较为严重,显然这是导致 20% 添加量的复合薄膜的导热系数明显增大的主要原因。

2.2 添加量对 PI/SO₂ 薄膜导热系数的影响

从图 5 可以看出,由于非晶态 SO₂ 的导热系数比 PI 薄膜的导热系数大近一个数量级,所以根据复

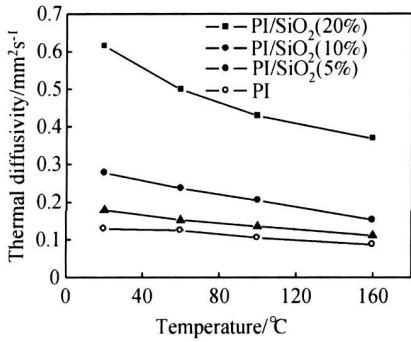


图 3 PI/SiO₂ 薄膜的热扩散率实测值

Fig. 3 Experimental values of thermal diffusivity of PI/SiO₂ films

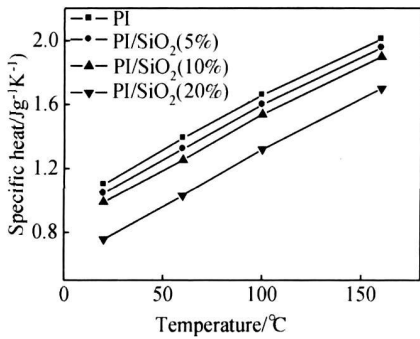


图 4 PI/SiO₂ 薄膜的比热实测值

Fig. 4 Experimental values of specific heat of PI/SiO₂ films

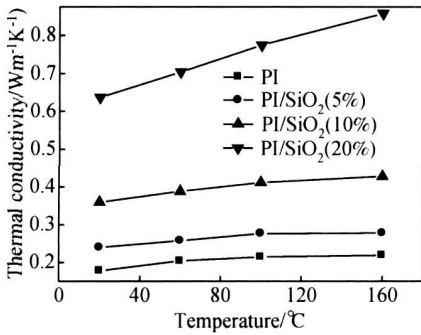


图 5 PI/SiO₂ 薄膜的导热系数

Fig. 5 Experimental values of thermal conductivity of PI/SiO₂ films

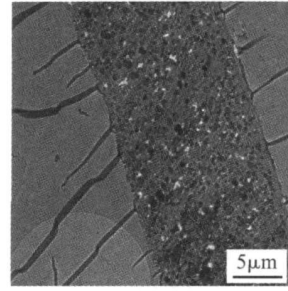


图 6 PI/SO₂ (20%) 薄膜的横截面 TEM 照片

Fig 6 TEM photo of PI/SO₂ (20%) films

型^[12]和 Cheng-Vachon 模型^[13]。在以下模型中, λ_c 为复合材料的导热系数, λ_1 为基体导热系数, λ_2 为添加物的导热系数, V_2 为添加物的体积百分含量。复合材料密度 ρ 按照下式计算:

$$\rho = \frac{\rho_1 \rho_2}{(1-f)\rho_1 + f\rho_2} \quad (7)$$

$\rho_1 = 2.20 \text{ g/cm}^3$ 为填充相 SO₂ 的密度^[10], 质量百分含量 f 按照下式转换成体积百分含量:

$$V_2 = \frac{f \times \rho}{\rho_1} \quad (8)$$

Maxwell 模型认为分散相粒子均匀分布于连续相基体中, 彼此之间没有相互作用, 并假设粒子为球形, 方程为:

$$\lambda_c = \lambda_1 \left[\frac{\lambda_2 + 2\lambda_1 + 2V_2(\lambda_2 - \lambda_1)}{\lambda_2 + 2\lambda_1 - 2V_2(\lambda_2 - \lambda_1)} \right];$$

Agari 模型考虑分散颗粒可能发生团聚, 认为复合材料的导热过程分为串联导热和并联导热两种, 对于并联导热, 方程为: $\lambda_c = V_2 \lambda_2 + (1 - V_2) \lambda_1$ 。Nielsen 模型考虑了分散相粒子之间的相互作用, 包括聚集状态和取向, 得到半理论模型为:

$$\lambda_c = \lambda_1 \frac{1 + ABV_2}{1 - B\varphi V_2}, \text{ 其中}$$

$$A = K_E - 1, \quad B = \frac{\frac{\lambda_2}{\lambda_1} - 1}{\frac{\lambda_2}{\lambda_1} + A}, \quad \varphi = 1 + \frac{1 - V_m}{V_m^2} V_2$$

为爱因斯坦系数; B 是与各组分导热系数有关的常数; φ 是与分散相粒子最大堆积体积百分数 V_m 有关的函数, $V_m = 0.64$

Cheng-Vachon 模型假定分散相粒子的分布服从高斯分布, 分布常数是基体相体积分数的函数, 通过分布函数预测的模型为:

$$\frac{1}{\lambda_c} = \frac{1-B}{\lambda_1} + \frac{1}{\{C(\lambda_2 - \lambda_1)[\lambda_1 + B(\lambda_2 - \lambda_1)]\}^{1/2} \ln \frac{[\lambda_1 + B(\lambda_2 - \lambda_1)]^{1/2} + \frac{B}{2}[C(\lambda_2 - \lambda_1)]^{1/2}}{[\lambda_1 + B(\lambda_2 - \lambda_1)]^{1/2} - \frac{B}{2}[C(\lambda_2 - \lambda_1)]^{1/2}}}$$

合材料预测模型, 随着 SO₂ 添加量的增加, 复合材料导热系数增大。为验证复合材料导热系数预测模型能否应用于聚合物基薄膜复合材料, 应用各模型计算出在不同 SO₂ 添加量在室温下的预测值, 见图 7 所示, 其中, SO₂ 室温导热系数^[10] 取为 1.38W / (mK)。在预测复合材料导热系数的模型中, 比较成功的有 Maxwell 模型^[11]、Agari 模型^[11]、Nielsen 模

$$\text{式中 } B = \left[\frac{3V_2}{2} \right]^{\frac{1}{2}}, C = \left[\frac{2}{3V_2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Sorin^[41]考虑分散相颗粒的分布,选择 Rosin-Ramm ler分布作为模型,提出了一个计算有机复合材料有效导热系数的新经验模型:

$$\lambda = \lambda_1 \left[\frac{\lambda_2 + 2\lambda_1 + 2\lambda_2(\lambda_2 - \lambda_1)}{\lambda_2 + 2\lambda_1 - \lambda_2(\lambda_2 - \lambda_1)} \right]$$

式中 $x = \frac{\Gamma^2(1+3/s)}{\Gamma^3(1+2/s)}$, Γ 为 Gamma 函数, s 是形状因子。

Rosin-Ramm ler分布函数为: $f(x) = \frac{s}{k} \left(\frac{x}{k}\right)^{s-1}$

$\exp\left(-\left(\frac{x}{k}\right)^s\right)$, k 为尺度参数,定义为 $k =$

$\frac{1}{\Gamma(1+1/s)}$ 。形状因子 s 越大,则更多的颗粒尺寸

靠近平均尺寸, s 越小,则有更多颗粒远离平均尺寸,意味着更多的团聚。

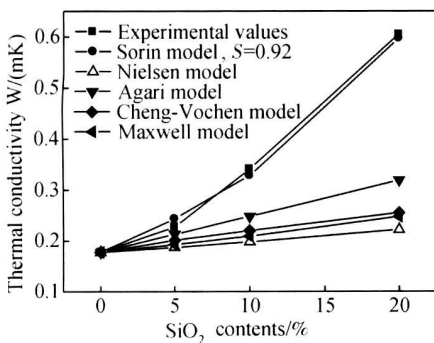


图 7 室温下 PI/SiO₂ 薄膜的导热系数随 SiO₂ 含量变化的曲线

Fig 7 Thermal conductivity of PI/SiO₂ composite films at different SiO₂ contents at room temperature

结果显示,对于 Sorin模型选择 $s = 0.92$ 计算得到的有效导热系数与实测值吻合,其余模型预测值均低于实测值,且随着添加量增加,差别更加明显。从图 5 的 TEM 照片分析,20% 添加量的复合薄膜已存在局部团聚。添加物的团聚可能导致添加物的尺寸分布有所改变,且团聚能形成导热链,而这种团聚现象对于厚度较薄的薄膜来说,对导热系数的影响更加严重,从而使得复合薄膜的导热系数高于复合材料导热系数模型的预测值。而对于 Sorin 半经验模型来说, s 的选择就综合考虑了薄膜内部颗粒团聚对颗粒尺寸分布的影响,因而能与实测值较好的吻合。

4 结 论

(1) PI 薄膜中添加 SiO₂ 颗粒形成的复合薄膜

在 20~160°C 温度范围内导热系数随温度升高而增大,且随着添加量的增加,随温度升高而增大的幅度增大。

(2) PI/SiO₂ 复合薄膜的导热系数随着 SiO₂ 添加量的增加而增大,且由于局部团聚,导致复合薄膜导热系数增大明显,在预测复合材料导热性能的模型中,考虑填充颗粒尺寸分布的 Sorin 模型与薄膜材料实测值更为吻合。

参考文献:

- [1] FEGER C, KHOJSTEH M, MCGRAW T H. *Polyimides materials chemistry and characterization* [M]. Amsterdam: Elsevier, 1989.
- [2] 徐庆玉,范和平,井强山,等. 聚酰亚胺纳米杂化材料的制备、结构和性能 [J]. 功能高分子学报, 2002, 15(2): 207-213.
- [3] 谢华清,奚同庚. 低维材料热物理 [M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 2008.
- [4] CHOY C L, LEUNG W P, NG Y K. Thermal diffusivity of polymer films by the flash radiometry method [J]. Journal of Polymer Science (B), Polymer Physics, 1987, 25(9): 1779-1799.
- [5] COCSON J K, HUA C S, LEE P M, et al. Characterization of 6FDA-APBP polyimide films through impulsive stimulated thermal scattering [J]. Journal of materials science, 1995, 30(23): 5960-5966.
- [6] COWAN R D. Pulse method of measuring thermal diffusivity at high temperatures [J]. J Appl Phys, 1963, 34(4): 926-927.
- [7] 奚同庚,周新宇,李宗杰,等. 计算机运控的激光热导仪的研究 [J]. 工程热物理学报, 1980, 1(2): 147-155.
- [8] CAI A N, XIE Hua-qing, XI Tong-geng. Thermal diffusivity Measurement of nano/micro-scale thin films by nano-second laser flash technique from -50 to 200°C [C]// Proceedings of the Asian Thermophysical Properties Conference, Fukuoka, Japan, 2007.
- [9] TOULOUKIAN Y S, HO C Y. Thermophysical Properties of Matter Vol 10 Thermal Diffusivity [M]. New York: Plenum Press, 1973, 120.
- [10] TOULOUKIAN Y S, HO C Y. Thermophysical Properties of Matter Vol 2 Thermal Conductivity [M]. New York: Plenum Press, 1973, 183.
- [11] AGAR I Y, UNO T. Estimation on thermal conductivities of filled polymers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1986, 32(7): 5705-5712.
- [12] LEW I S T B, NIELSEN L E. Dynamic mechanical properties of particulate-filled composites [J]. Journal of Ap-

plied Polymer Science, 1970, 14(6): 1449.

- [13] CHENG S C, VACHON R I. Prediction of thermal conductivity of 2-phase and 3-phase solid heterogeneous mixtures [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1969, 12(3): 249.

- [14] HOLOTESCU S, SFOIAN F D. Evaluation of the effective thermal conductivity of composite polymers by considering the filler size distribution law [J]. Journal of Zhejiang University-Science (A), 2009, 10(5): 704-709.

Theoretical and Experimental Evaluation of Thermal Conductivity of Polyimide/Silica Composite Films

CAI An^{1,2}, YANG Liping¹, CHEN Jiangping², XI Tonggeng¹

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences (SICCAS), Shanghai 200050, China; 2. Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract Different models for thermal conductivity prediction of composite materials were evaluated and analyzed with experimental values. Laser flash method and differential scanning calorimeter were employed to carry out the measurements of thermal diffusivity and specific heat of polyimide/silica composite films with different silica contents. The thermal conductivity was calculated and compared with prediction and the results show that the Sorin model considering filler size distribution fits better with experimental data. Both prediction and experimental values indicate that the thermal conductivity of polyimide/silica composites increases with the increase of silica content and increases with temperature rise in temperature range 20~160°C.

Key words polyimide/silica composite thin film; thermal conductivity; laser flash method