

导热绝缘防沉降室温硫化硅橡胶的制备与性能研究

陈 诚,徐 校,丁婉琦,徐卫兵,周正发*

(合肥工业大学 化学与化工学院,安徽 合肥 230009)

摘要:以 α,ω -甲氧基封端聚二甲基硅氧烷为基体,三氧化二铝(Al_2O_3)为导热填料,氧化锌(ZnO)、纳米二氧化钛(TiO_2)、纳米二氧化硅(SiO_2)和纳米 Al_2O_3 为防沉降添加剂,制备单组分导热绝缘防沉降室温硫化硅橡胶,研究其防沉降、导热和绝缘性能。结果表明,当 ZnO 、纳米 TiO_2 、纳米 SiO_2 和纳米 Al_2O_3 单一添加且用量分别为8、0.8、0.8和0.5份,且 Al_2O_3 和防沉降添加剂总用量为75份时,硅橡胶的防沉降性能优良,热导率增大,且物理性能和绝缘性能变化很小。

关键词:室温硫化硅橡胶;防沉降;导热性能;绝缘性能

中图分类号:TQ333.93 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2016)07-0412-05

随着电子工业的发展,电子元件、集成电路趋于密集化、小型化,为保证器件可靠运行,迫切需要导热、绝缘等综合性能优良的材料^[1]。硅橡胶具有优良的电气性能和化学稳定性^[2],在其中添加导热填料便可得到导热硅橡胶^[3]。导热填料与硅油原料密度存在很大差异,在贮存过程中易发生导热填料沉降及与胶料中各种低粘度配合剂分离,影响使用性能。此问题可采取添加防沉降剂的方法解决。

本工作以 α,ω -甲氧基封端聚二甲基硅氧烷替代 α,ω -羟基聚二甲基硅氧烷为基体硅油,以克服 α,ω -羟基聚二甲基硅氧烷为基体硅油在添加导热填料制备硅橡胶中间过程中出现的“粘度骤升”现象^[2]。以氧化锌(ZnO)、纳米二氧化钛(TiO_2)、纳米二氧化硅(SiO_2)和纳米三氧化二铝(Al_2O_3)为防沉降添加剂,制备导热绝缘防沉降室温硫化(RTV)硅橡胶。

1 实验

1.1 主要原材料

羟基硅油,牌号DY-OH501,粘度(25℃)为1 000 mPa·s,羟基质量分数为0.000 3,山东大易化工有限公司产品;四甲氧基硅烷(TMO)和甲基三甲氧基硅烷(牌号N311),荆州市江汉精细化

工有限公司产品;丙酮肟和双(乙酰丙酮酯)二丁基锡,化学纯,国药集团化学试剂有限公司产品; Al_2O_3 ,平均粒径10 μm ,厦门展帆贸易有限公司产品; ZnO ,平均粒径1 μm ,广州金阳化工粉体原料有限公司产品;纳米 TiO_2 (平均粒径21 nm)和纳米 SiO_2 (平均粒径12 nm),Degussa公司产品;纳米 Al_2O_3 ,平均粒径13 nm,上海淘信化工科技有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

CMT4304型万能电子试验机,深圳新三思材料检测有限公司产品;HEST-200型高阻计,北京华测实验仪器有限公司产品;LX-A型邵氏硬度计,江都明珠试验机械厂产品;TC3000E型热线法导热系数仪,西安夏溪电子科技有限公司产品;NDJ-7型旋转粘度计,上海昌吉地质仪器有限公司产品。

1.3 试样制备

1.3.1 α,ω -甲氧基封端聚二甲基硅氧烷(预聚物)的制备

在带氮气保护的三口烧瓶中加入100份羟基硅油、0.34份丙酮肟和6.1份TMO,80℃下反应4 h,反应结束后100℃抽真空1 h,冷却至室温备用。

1.3.2 导热绝缘防沉降RTV硅橡胶的制备

用高速搅拌机将预聚物与导热填料、防沉降添加剂搅拌均匀,在氮气保护下加入一定量的甲基三甲氧基硅烷和锡的螯合物,隔湿搅拌15 min,将配制的胶料密封保存。需要时取一定量的胶料

作者简介:陈诚(1990—),女,安徽合肥人,合肥工业大学在读硕士研究生,主要从事导热绝缘硅橡胶的研究。

*通信联系人

倒入模具中,室温硫化2 h即得试样。

1.4 性能测试

防沉降性能以渗油率值进行表征。将胶料倒入Φ20 mm×200 mm试管中,密封贮存一个月后,测试上层油体高度占总体高度的比值。

其余各项性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 Al₂O₃用量对硅橡胶性能的影响

Al₂O₃用量对硅橡胶渗油率和粘度的影响如图1所示。

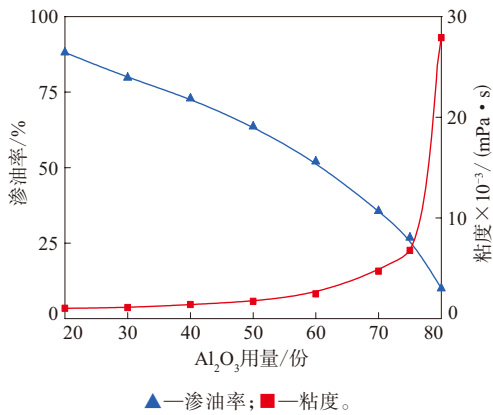


图1 Al₂O₃用量对硅橡胶渗油率和粘度的影响

从图1可以看出:随着Al₂O₃用量的增大,硅橡胶渗油率几乎呈线性减小;硅橡胶粘度起始增大缓慢,这是因为填料为10 μm的球形Al₂O₃,球形的粉体加入到高分子基体中时分散性高,易于增大填料用量^[4],在Al₂O₃用量为75~80份时,硅橡胶粘度急剧增大,给操作带来困难。

Al₂O₃用量对硅橡胶物理性能和导热性能的影响如表1所示。

从表1可以看出,随着Al₂O₃用量的增大,硅橡胶邵尔A型硬度、拉伸强度和热导率均逐渐增大,其中热导率在Al₂O₃用量为75~80份时增长迅速。这可能是由于10 μm球形Al₂O₃在用量为75份以上时,构筑起更多的导热通路^[5],同时球形粉体能有效降低复合材料的粘度,保证了硅油能够很好地包覆粉体,减少了粉体与硅油之间的空气界^[6]。

综上所述,Al₂O₃用量为75份时,硅橡胶的热导率达0.57 W·(m·K)⁻¹,粘度适中,利于添加剂的加入,而渗油率为26.8%,明显达不到防沉降要求,需加入防沉降添加剂来降低渗油率,抑制沉降。

2.2 不同防沉降添加剂的防沉降效果

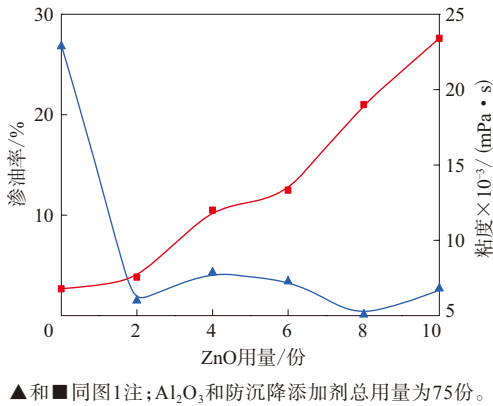
2.2.1 ZnO的防沉降效果

ZnO对硅橡胶防沉降性能的影响如图2所示。

从图2可以看出:随着ZnO的加入,硅橡胶的粘

表1 Al₂O₃用量对硅橡胶物理性能和导热性能的影响

项 目	Al ₂ O ₃ 用量/份							
	20	30	40	50	60	70	75	80
邵尔A型硬度/度	12	21	25	28	33	35	43	54
拉伸强度/MPa	0.16	0.20	0.34	0.42	0.44	0.63	0.83	0.88
热导率/[W·(m·K) ⁻¹]	0.17	0.26	0.30	0.39	0.50	0.51	0.57	0.91



▲和■同图1注:Al₂O₃和防沉降添加剂总用量为75份。

图2 ZnO对硅橡胶防沉降性能的影响
度逐渐上升,渗油率明显下降,且随着ZnO用量的

增大,硅橡胶的渗油率变化并不明显;当ZnO用量为8份时,硅橡胶几乎不沉降,且粘度适中。

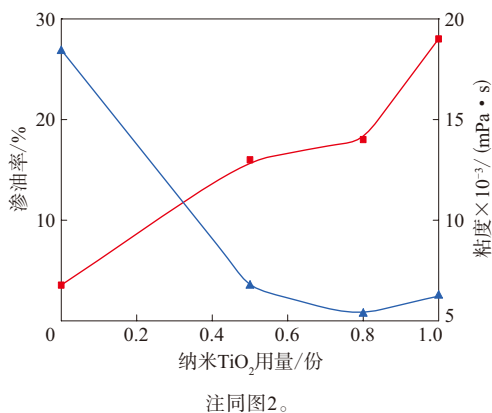
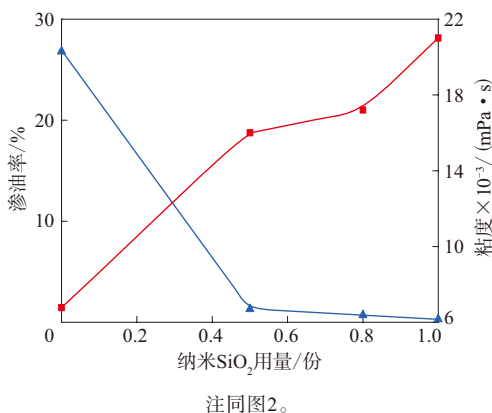
2.2.2 纳米TiO₂的防沉降效果

纳米TiO₂对硅橡胶防沉降性能的影响如图3所示。

从图3可以看出:纳米TiO₂的加入使得硅橡胶的粘度急剧上升,这是由于纳米TiO₂的平均粒径为21 nm,少量添加即可使粘度增大,因此其用量应控制在1份以内;当纳米TiO₂用量为0.8份时,硅橡胶几乎不沉降。

2.2.3 纳米SiO₂的防沉降效果

纳米SiO₂对硅橡胶防沉降性能的影响见图4。

图3 纳米TiO₂对硅橡胶防沉降性能的影响图4 纳米SiO₂对硅橡胶防沉降性能的影响

从图4可以看出:纳米SiO₂的加入能显著降低硅橡胶的渗油率;当纳米SiO₂用量为1份时,硅橡胶的粘度达到21 000 mPa·s,与纳米TiO₂相比,纳米SiO₂的加入使得硅橡胶粘度增长更快,这是由于纳米SiO₂平均粒径12 nm,粒径更小,颗粒之间的接触几率增大,使得体系的触变性明显提高,粘度陡增。当纳米SiO₂用量为0.8份时,硅橡胶的防沉降性能优良。

2.2.4 纳米Al₂O₃的防沉降效果

纳米Al₂O₃对硅橡胶防沉降性能的影响如图5所示。

从图5可以看出,纳米Al₂O₃的加入能显著降低硅橡胶的渗油率,同时,当纳米Al₂O₃用量为1.5份时,硅橡胶的粘度达到20 260 mPa·s。综合来看,纳米Al₂O₃用量为0.5份时,硅橡胶的防沉降性能优良。

2.3 防沉降添加剂对硅橡胶其他性能的影响

ZnO对硅橡胶物理性能和导热性能的影响如

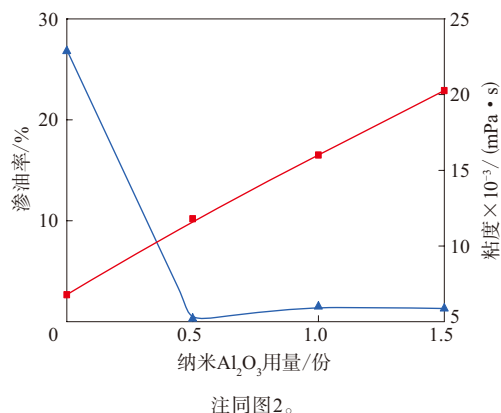
图5 纳米Al₂O₃对硅橡胶防沉降性能的影响

表2所示。

从表2可以看出,ZnO的加入对硅橡胶的邵尔A型硬度和拉伸强度影响不大,热导率有所提高,这是由于ZnO为粒径1 μm的球形,填充了10 μm球形Al₂O₃颗粒之间的空隙,使得颗粒间的接触面积增大,更易产生导热链^[6]。从表2还可以看出,当ZnO用量为4份时,硅橡胶的热导率最高可达0.94 W·(m·K)⁻¹。

表2 ZnO对硅橡胶物理性能和导热性能的影响

项 目	ZnO用量/份					
	0	2	4	6	8	10
邵尔A型硬度/度	43	42	40	42	55	43
拉伸强度/MPa	0.83	0.82	0.76	0.80	0.85	0.62
热导率/[W·(m·K) ⁻¹]	0.57	0.69	0.94	0.79	0.67	0.75

注:Al₂O₃和防沉降添加剂总用量为75份。

纳米防沉降添加剂对硅橡胶物理性能和导热性能的影响如表3所示。

从表3可以看出,随着纳米防沉降添加剂用量的增大,硅橡胶的邵尔A型硬度和拉伸强度变化不大,热导率有所提高。在实际生产操作中,纳米TiO₂用量最好在1份以下,纳米Al₂O₃和纳米SiO₂用量最好在0.8份以下,因为用量高于上述值时,硅橡胶粘度陡增,无法形成厚度均一的样品,给操作带来困难。从表3还可以看出,当TiO₂用量为0.8份时,硅橡胶的热导率最高达到0.78 W·(m·K)⁻¹;当纳米SiO₂和纳米Al₂O₃用量分别为0.6份时,导热最高分别达到0.72和0.76 W·(m·K)⁻¹。可见纳米防沉降添加剂中,纳米TiO₂对硅橡胶热导率的贡献最大^[7]。

不同无机粉体配比对应的硅橡胶体积电阻率

表3 纳米防沉降添加剂对硅橡胶物理性能和
导热性能的影响

项 目	纳米防沉降添加剂用量/份				
	0	0.5	0.6	0.8	1
纳米TiO ₂					
邵尔A型硬度/度	43	45	46	41	50
拉伸强度/MPa	0.83	0.62	0.71	0.64	0.93
热导率/[W·(m·K) ⁻¹]	0.57	0.66	0.64	0.78	0.65
纳米SiO ₂					
邵尔A型硬度/度	43	43	40	32	—
拉伸强度/MPa	0.83	0.62	0.65	0.73	—
热导率/[W·(m·K) ⁻¹]	0.57	0.50	0.72	0.71	—
纳米Al ₂ O ₃					
邵尔A型硬度/度	43	42	45	44	—
拉伸强度/MPa	0.83	0.87	0.88	0.84	—
热导率/[W·(m·K) ⁻¹]	0.57	0.67	0.76	0.70	—

注:同表2。

分别为:75份Al₂O₃ 59.8 PΩ·cm,8份ZnO和67份Al₂O₃ 18.6 PΩ·cm,0.8份纳米TiO₂和74.2份Al₂O₃ 13.8 PΩ·cm,0.8份纳米SiO₂和74.2份Al₂O₃ 87.0 PΩ·cm,0.5份纳米Al₂O₃和74.5份Al₂O₃ 32.8 PΩ·cm。该无机粉体配比在每种防沉降添加剂的防沉降效果最为优良的配方下选择。可以看出,不同无机粉体对比对硅橡胶的体积电阻率数量级没有影响,说明防沉降添加剂对硅橡胶的绝缘性能影响很小。这是由于无机非金属粉体本身具有良好的绝缘性能,适用于导热绝缘硅橡胶的制备^[8]。

3 结论

(1)防沉降添加剂ZnO、纳米TiO₂、纳米SiO₂和纳米Al₂O₃与导热填料Al₂O₃分别复配(总用量为75份)均可提高硅橡胶的防沉降性能。其中,当ZnO

用量为8份、纳米TiO₂或纳米SiO₂用量分别为0.8份、纳米Al₂O₃用量为0.5份时,硅橡胶的防沉降性能优良。

(2)防沉降添加剂ZnO、纳米TiO₂、纳米SiO₂和纳米Al₂O₃与导热填料Al₂O₃分别复配(总用量为75份)均可提高硅橡胶的热导率。其中,当ZnO用量为4份时硅橡胶的热导率最高可达0.94 W·(m·K)⁻¹。

(3)防沉降添加剂的加入对硅橡胶物理性能和绝缘性能影响较小。

参考文献:

- [1] 王安营,李兴建,段继海,等. 脱醇型导热室温硫化硅橡胶复合材料的制备与性能[J]. 合成橡胶工业,2013,36(1):62-67.
- [2] 黄文润. 液体硅橡胶[M]. 成都:四川科学技术出版社,2009.
- [3] Hsien-Tang Chiu, Yung-Lung Liu, Chih-Wei Lin. Thermal Conductivity and Electrical Conductivity of Silicone Rubber Filled with Aluminum Nitride and Aluminum Powder[J]. Journal of Polymer Engineering,2013,33(6):545-549.
- [4] Barzilovich E A, Nikulin V A, Sytov V A. The Influence of the Fractional Composition of a Filler on Thermal Conductivity of a Polymer Composition[J]. Polymer Science Series D,2014,7(1):57-60.
- [5] 刘闻凤. 有机硅导热绝缘复合材料的制备及其性能研究[D]. 成都:西南交通大学,2014.
- [6] Shen M X, Cui Y X, He J, et al. Thermal Conductivity Model of Filled Polymer Composites[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials,2011,18(5):623-631.
- [7] Wonchang Park, Kyungwho Choi, Khalid Lafdi. Influence of Nanomaterials in Polymer Composites on Thermal Conductivity[J]. Journal of Heat Transfer,2012,134(4):41302(1-7).
- [8] 潘大海,刘梅,孟岩,等. 导热绝缘室温硫化硅橡胶的研制[J]. 橡胶工业,2004,51(9):534-536.

收稿日期:2016-01-03

Preparation and Properties of Anti-Settling Electrically-Insulated and Thermally-Conductive RTV Silicone Rubber

CHEN Cheng, XU Xiao, DING Wanqi, XU Weibing, ZHOU Zhengfa

(Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The thermally conductive and electrical insulated 1-part RTV silicone rubber with good anti-sedimentation property was prepared by using ZnO, nano TiO₂, nano SiO₂ and nano Al₂O₃ as anti-settling agents. The original rubber was based on α, ω-alkyloxypolysiloxane as matrix material and Al₂O₃ as thermally conductive filler. The anti-sedimentation property, thermal conductivity and electrical insulating property of the obtained silicone rubber were investigated. The results showed that when a single anti-settling agent from ZnO, nano TiO₂, nano SiO₂ and nano Al₂O₃ was used and the addition levels for each of them were 8, 0.8,

0.8 and 0.5 phr, respectively, meanwhile the combined addition level of Al_2O_3 and anti-settling agent was 75 phr, the anti-sedimentation performance of silicone rubber was excellent, the thermal conductivity was improved, and the physical properties and insulating property changed little.

Key words: RTV silicone rubber; anti-sedimentation; thermal conductivity; insulating property

第2期轮胎力学高级培训班在威海举办

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

2016年5月12日,由中国化工学会橡胶专业委员会、全国橡胶工业信息中心、哈尔滨工业大学418工作室主办,《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》编辑部承办的“第2期轮胎力学高级培训班”在威海开学,来自橡胶及轮胎企业的26名学员参加了培训。

在国际市场贸易壁垒频发、国内市场持续低迷的大背景下,中国轮胎行业的动荡局面仍会延续一段时间。面对国际一线轮胎品牌的市场掠夺态势以及国内产品同质化严重等问题,中国多数轮胎生产商尚无充足的技术储备,竞争后劲乏力,更多中小企业仍然停留在技术购买阶段,而建成一套优质完善的技术体系是关系到中国轮胎企业未来发展命运的关键。在此环境下,安全舒适、低碳节能、地区及使用环境差异化设计将成为轮胎设计技术的方向,基于轮胎力学的有限元分析与仿真等手段,可大大降低轮胎设计成本、提高设计速度和产品质量,精准定位产品性能,提升企业快速应对市场的能力。

针对当前轮胎行业亟需提高轮胎设计和分析能力的情况,并结合第1期培训班学员对课程内容的反馈信息,本期培训班设置了轮胎性能评价技术、高分子物理、轮胎花纹CATIA详细建模技术讲解、材料力学基本概念、橡胶超弹性本构模型及其有限元实现、显式和隐式求解方法、非线性有限元的单元、几何大变形和接触问题、滚动轮胎接地界面力学之理论和试验方法及其应用、汽车NVH研究现状和技术方法、国内外轮胎结构设计理论、基于轮廓设计的接地特性研究方法、橡胶高分子材料分子动力学模拟技术、橡胶材料测试方法、轮胎剖析与评价案例等课程。

为了丰富并完善课程内容,本期培训班教师团队由行业内数位在自身研究领域颇有建树的专家学者组成。哈尔滨工业大学王友善教授、刘宇艳教授等,清华大学庄茁教授、危银涛教授,北京

化工大学张立群教授,国际知名轮胎专家欧阳博先生以及北京橡胶工业研究设计院副院长、国家橡胶轮胎质量监督检验中心主任马良清教授级高工担任讲师,采取理论知识与实际案例讲解相结合的方式授课,小班教学,课程内容深入浅出。通过系列课程安排,在解决学员们工作中遇到的实际问题的同时,使学员了解轮胎设计理论知识体系,理解高分子物理、材料力学、分子动力学、有限元计算等理论基础知识并学以致用。课程中将理论与实际设计案例相结合,从材料变化机理、特点及数学表达等方面进行多方位探讨,使学员能使用相应工具在轮胎结构和花纹设计中进行更深层次地优化仿真。尽管学员们的各自所学专业不同,但是通过学习,其知识积累和技术水平均取得了不同程度的提高,而这些系统的理论知识能使企业逐渐形成自有技术体系,完成由技术引进到自主研发的跨越式转变。

参加培训的企业(按笔划排序):

三角轮胎股份有限公司
山东玲珑轮胎股份有限公司
山东豪克国际橡胶工业有限公司
天津国际联合轮胎橡胶股份有限公司
中国船舶重工集团公司第七二五研究所(洛阳船舶材料研究所)
中策橡胶集团有限公司
风神轮胎股份有限公司
双星集团有限责任公司
双钱集团上海轮胎研究所有限公司
江苏江昕轮胎有限公司
青岛泰凯英轮胎科技有限公司
杭州朝阳橡胶有限公司
南帝化学工业股份有限公司
贵州轮胎股份有限公司
徐州徐轮橡胶有限公司
浦林成山(山东)轮胎有限公司
赛轮金宇集团股份有限公司

(本刊编辑部 冯涛)