

三氧化二铝和硅烷偶联剂对导热高温硫化硅橡胶性能的影响

陈波, 罗晓锋*, 黄强, 黄伟
(成都硅宝科技股份有限公司, 四川 成都 610041)

摘要: 研究三氧化二铝(Al_2O_3)和硅烷偶联剂对导热高温硫化硅橡胶物理性能和导热性能的影响。结果表明, 通过调节 Al_2O_3 的粒径和用量、硅烷偶联剂品种和用量以及不同粒径 Al_2O_3 并用比, 可以制备出具有良好物理性能和导热性能的高温硫化硅橡胶。

关键词: 高温硫化硅橡胶; 三氧化二铝; 硅烷偶联剂; 导热性能

中图分类号: TQ333.93; TQ330.38⁺3/⁺7

文章编号: 1000-890X(2019)01-0032-04

文献标志码: A

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.01.0032

在航空、航天和电子电气等领域当中, 由于电子元件以及逻辑电路趋于密集化和小型化, 导热材料除了需要拥有良好的导热性能外, 还需要具有优良的综合性能, 如质量小、易加工、物理性能好、电气性能和阻尼性能优异、耐化学腐蚀等, 使其既能够为电子元器件提供安全可靠的散热途径, 又可以起到绝缘减震的作用。

硅橡胶具有优异的耐热性能, 能在很宽的温域范围内长期保持弹性, 并且具有优良的电气性能和化学稳定性, 可用来制备导热材料^[1]。但是, 硅橡胶的热导率一般较低, 只有 $0.2 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 左右, 不利于散热, 在硅橡胶中添加一些绝缘导热材料, 如三氧化二铝(Al_2O_3)、氮化硼、氧化镁、氧化锌、氮化铝、碳化硅等, 可以有效地提升硅橡胶复合材料的热导率。因 Al_2O_3 具有热导率较高、绝缘性能好、填充量较大、价格低廉等特点, 在导热硅橡胶复合材料中应用非常广泛^[2]。现有导热硅橡胶复合材料大多数以液体硅橡胶为主体材料, 但因其力学性能差, 在某些特殊领域难以满足使用需求。

本工作以甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)为主体材料, 研究 Al_2O_3 和硅烷偶联剂对导热高温硫化(HTV)硅橡胶物理性能和导热性能的影响。

作者简介: 陈波(1992—), 男, 四川成都人, 成都硅宝科技股份有限公司工程师, 学士, 主要从事橡胶制品的研究工作。

*通信联系人(luoxfcn@126.com)

1 实验

1.1 主要原材料

MVQ, 牌号110-2, 内蒙古恒业成有机硅有限公司产品; 白炭黑, 牌号LM150, 美国卡博特公司产品; Al_2O_3 , 粒径为0.8和5 μm , 佛山市华雅超微粉体有限公司产品; 硅烷偶联剂, 乙烯基三甲氧基硅烷(A-171)、 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH570)和十二烷基三甲氧基硅烷(WD-10), 市售品; 硫化剂双25, 荷兰阿克苏诺贝尔公司产品。

1.2 主要设备和仪器

ZH-1型真空捏合机, 江苏省如皋市强盛塑料化工机械厂产品; ZG-200LR型开炼机, 东莞市正工机电设备科技有限公司产品; 100 t平板硫化机, 扬州市源峰试验机械厂产品; E44.104型电子万能材料试验机, 美国MTS公司产品; TPS 500S型热常数分析仪, 瑞典HOT DISK公司产品。

1.3 导热HTV硅橡胶复合材料的制备

在捏合机中, 将MVQ、白炭黑和羟基硅油按照适当的比例混合, 然后添加 Al_2O_3 以及硅烷偶联剂混合均匀, 混合物冷却后取出, 在开炼机上添加硫化剂双25, 薄通6次, 混炼均匀, 混炼胶室温放置16 h。

混炼胶在平板硫化机上于 $160^\circ\text{C}/15 \text{ MPa} \times 10 \text{ min}$ 条件下硫化, 然后在 $200^\circ\text{C} \times 2 \text{ h}$ 条件下二次硫化, 得到导热HTV硅橡胶。

1.4 性能测试

胶料各项性能均按照相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 Al₂O₃粒径和用量对导热HTV硅橡胶性能的影响

Al₂O₃粒径和用量对导热HTV硅橡胶性能的影响如表1所示。

从表1可以看出:随着粒径为0.8 μm的Al₂O₃用量的增大,导热HTV硅橡胶的拉伸强度先逐渐增大而后减小;随着粒径为5 μm的Al₂O₃用量的增大,导热HTV硅橡胶的拉伸强度呈振荡增大趋势,结合Al₂O₃用量为300和400份时导热HTV硅橡胶的拉伸强度以及Al₂O₃粒径为0.8 μm时导热HTV硅橡胶的拉伸强度变化趋势,推测如果试验继续增大粒径为5 μm的Al₂O₃用量,填充粒径为5 μm的Al₂O₃的导热HTV硅橡胶的拉伸强度可能也会出

表1 Al₂O₃粒径和用量对导热HTV硅橡胶性能的影响

项 目	Al ₂ O ₃ 用量/份							
	5	10	25	50	100	200	300	400
Al ₂ O ₃ 粒径为0.8 μm								
拉伸强度/MPa	3.90	4.95	5.02	5.48	6.69	7.20	5.56	6.32
拉断伸长率/%	307	343	286	262	209	124	53	57
热导率/[W·(m·K) ⁻¹]	0.242	0.256	0.291	0.323	0.450	0.715	0.964	1.299
Al ₂ O ₃ 粒径为5 μm								
拉伸强度/MPa	4.53	3.97	4.97	5.49	5.34	5.31	6.31	6.11
拉断伸长率/%	333	307	343	285	227	148	104	83
热导率/[W·(m·K) ⁻¹]	0.228	0.244	0.288	0.321	0.427	0.657	0.958	1.223

注:配方其余组分及用量为MVQ 100,白炭黑 30,羟基硅油 3,硫化剂双25 1。

现减小的趋势。形成这种导热HTV硅橡胶拉伸强度先增大后减小趋势的原因是Al₂O₃粒径小,作为成核位点促使硅橡胶大分子发生异相成核,形成许多细小的球晶,使得复合材料的结晶状态被改变^[3],从而提高了拉伸强度;但随着Al₂O₃用量继续增大,Al₂O₃颗粒之间过于接近,在硅橡胶中极易发生团聚,分散困难,使得复合材料在拉伸过程中应力不能够被均匀分散,在应力作用下团聚处成为复合材料的薄弱点,容易被破坏,导致拉伸强度减小。此外,填充粒径为0.8 μm的Al₂O₃的导热HTV硅橡胶的拉伸强度比填充粒径为5 μm的Al₂O₃的导热HTV硅橡胶增长快,这是因为粒径为0.8 μm的Al₂O₃颗粒小,可以在硅橡胶中形成更多球晶;随着Al₂O₃用量的增大,填充粒径为0.8 μm的Al₂O₃的导热HTV硅橡胶的拉伸强度比填充粒径为5 μm的Al₂O₃的导热HTV硅橡胶更早减小,这是因为粒径为0.8 μm的Al₂O₃颗粒小,比表面积大,更容易发生团聚。

从表1还可以看出,随着Al₂O₃用量的增大,导热HTV硅橡胶的拉断伸长率逐渐减小,这是因为随着Al₂O₃用量的增大,粉体Al₂O₃与硅橡胶分子链相互吸附变多,拉伸时,同一截面上参与变形的分

子减少,拉断伸长率随之降低^[4]。此外,粒径为0.8 μm的Al₂O₃的比表面积大于粒径为5 μm的Al₂O₃,与硅橡胶接触面积更大,更易与硅橡胶分子链发生吸附,因此在Al₂O₃用量相同的情况下,填充小粒径的Al₂O₃的导热HTV硅橡胶的拉断伸长率比填充大粒径的Al₂O₃的导热HTV硅橡胶下降更快。

Al₂O₃粒径和用量对导热HTV硅橡胶热导率的影响见表1和图1。可以看出,Al₂O₃用量对导热HTV硅橡胶热导率的影响比较大,随着Al₂O₃用量的增大,导热HTV硅橡胶的热导率呈线性快速增大,这是因为Al₂O₃加入硅橡胶后能够快速形成导热网络,从而提升导热HTV硅橡胶的热导率。此外,即使Al₂O₃用量很小也能够明显提高导热HTV硅橡胶的热导率,这可能是由于Al₂O₃在硅橡胶中分散性不好,导致其在硅橡胶中容易形成团聚体,Al₂O₃粒子相互之间的距离很小,因此在用量很小时也能够形成导热网络。随着Al₂O₃用量逐渐增大,导热网络也逐渐增多,因此导热HTV硅橡胶的热导率仍呈现快速增大趋势。从表1还可以看出,在Al₂O₃用量相同的情况下,填充粒径为0.8 μm的Al₂O₃的导热HTV硅橡胶的热导率比填充粒径为5 μm的Al₂O₃的导热HTV硅橡胶大,这是因为粒径

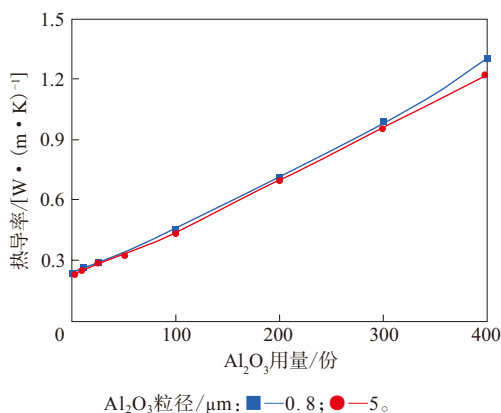


图1 Al_2O_3 粒径和用量对导热HTV硅橡胶热导率的影响
为0.8 μm 的 Al_2O_3 颗粒小,比表面积大,更有利于 Al_2O_3 之间的相互接触和作用,也就更易形成导热网络。

2.2 硅烷偶联剂品种和用量对导热HTV硅橡胶性能的影响

硅烷偶联剂品种和用量对导热HTV硅橡胶性能的影响如表2。

表2 硅烷偶联剂品种和用量对导热HTV硅橡胶性能的影响

项 目	硅烷偶联剂用量/份				
	0	1	2	3	4
A-171					
拉伸强度/MPa	7.17	7.15	7.71	7.88	7.27
拉伸伸长率/%	112	94	94	87	80
热导率/ [W·(m·K) ⁻¹]	0.700	0.702	0.698	0.707	0.691
KH570					
拉伸强度/MPa	7.17	6.94	7.28	6.95	7.29
拉伸伸长率/%	112	82	78	75	80
热导率/ [W·(m·K) ⁻¹]	0.700	0.701	0.697	0.684	0.694
WD-10					
拉伸强度/MPa	7.17	6.38	6.29	5.43	5.30
拉伸伸长率/%	112	127	133	131	136
热导率/ [W·(m·K) ⁻¹]	0.700	0.698	0.675	0.679	0.666

注:配方其余组分及用量为MVQ 100, Al_2O_3 (0.8 μm) 200,白炭黑 30,羟基硅油 3,硫化剂双25 1。

从表2可以看出:不同的硅烷偶联剂对导热HTV硅橡胶拉伸强度的影响不同,随着A-171用量的增大,导热HTV硅橡胶的拉伸强度先逐渐增大而后减小,这是因为A-171中含有可以参与交联反应的双键,A-171用量增大会导致导热HTV硅橡胶的交联密度增大,从而提高导热HTV硅橡胶的拉

伸强度;但是随着A-171用量的继续增大,一方面会导致导热HTV硅橡胶的交联密度继续增大直至过度交联,从而减小导热HTV硅橡胶的拉伸强度,另一方面可能是由于A-171会对导热HTV硅橡胶起物理增塑作用,也导致导热HTV硅橡胶拉伸强度减小。随着KH570用量的增大,导热HTV硅橡胶的拉伸强度无明显变化,从原理上KH570含有双键,强度应略有增大,但是其单位质量双键含量较小,综合作用下导热HTV硅橡胶的拉伸强度变化不明显。随着WD-10用量的增大,导热HTV硅橡胶的拉伸强度逐渐减小,这可能是由于一方面WD-10中没有双键,不能参与硅橡胶的交联反应;另一方面WD-10对硅橡胶起物理增塑作用,所以导致导热HTV硅橡胶的拉伸强度减小。

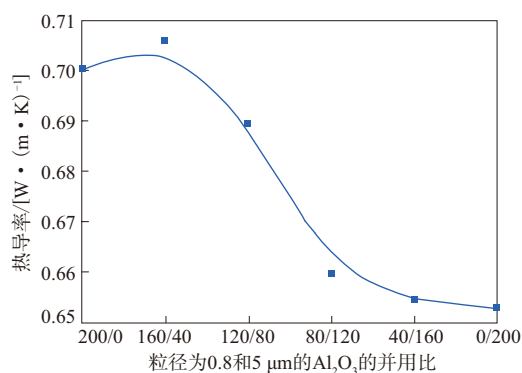
从表2可以看出,随着A-171和KH570用量的增大,导热HTV硅橡胶的拉伸伸长率逐渐降低,这是由于A-171和KH570参与了交联反应,增大了导热HTV硅橡胶的交联密度,使分子链的活动自由度降低。而随着WD-10用量的增大,导热HTV硅橡胶的拉伸伸长率逐渐增大,这是由于WD-10不含双键,在导热HTV硅橡胶中只起增塑作用。

从表2还可以看出,随着硅烷偶联剂用量的增大,导热HTV硅橡胶的热导率略微下降,这是因为硅烷偶联剂可以包覆在 Al_2O_3 粒子表面,增加部分 Al_2O_3 粒子的界面热阻^[5],从而降低了导热HTV硅橡胶的热导率,其中WD-10对 Al_2O_3 的热导率影响最大,可能是因为WD-10具有长的分子链,对 Al_2O_3 粒子表面包覆面积更大。

2.3 不同粒径的 Al_2O_3 并用对导热HTV硅橡胶导热性能的影响

不同粒径的 Al_2O_3 并用比对导热HTV硅橡胶热导率的影响如图2所示。

从图2可以看出,随着粒径为0.8 μm 的 Al_2O_3 用量的减小,导热HTV硅橡胶的热导率先增大后减小,在粒径为0.8和5 μm 的 Al_2O_3 并用比为160/40时热导率最大。这是因为小粒径 Al_2O_3 能够进入大颗粒无法占据的空间,或者存在于大颗粒之间的缝隙中,使得大小颗粒更加紧密堆积,形成更多的有效接触,导热网络更密集,所以小粒径 Al_2O_3 用量较大时使得导热HTV硅橡胶的热导率提高^[6]。



配方其余组分及用量为MVQ 100, 白炭黑 30,
羟基硅油 3, 硫化剂双25 1。

图2 不同粒径的 Al_2O_3 并用比对导热HTV硅橡胶热导率的影响

3 结论

Al_2O_3 的粒径和用量、硅烷偶联剂品种和用量以及不同粒径的 Al_2O_3 并用均对导热HTV硅橡胶的

物理性能和导热性能产生影响,通过调节上述因素可以制备出具有良好物理性能和导热性能的硅橡胶,以满足不同需求。

参考文献:

- [1] 沙慧,曹有名,李文康. 含铈聚硅氧烷的制备及其对甲基乙烯基硅橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65 (11): 1248-1252.
- [2] 高本征,胡姐,黄山. 不同粒径球形氧化铝粉体填充硅橡胶热导率研究[J]. 当代化工, 2015, 44 (7): 1503-1505.
- [3] 刘斌,孙小文,邱蝶. 硅酮粉对改性PC体系的耐划伤性能的研究[J]. 塑料工业, 2012, 40 (3): 112-115.
- [4] 张琦,吴友平,刘力,等. 粉状填充剂对橡胶复合材料拉伸率的影响[J]. 橡胶工业, 2005, 52 (9): 517-522.
- [5] 崔巍,祝渊,袁轩一,等. 高导热高绝缘导热硅脂的制备及性能表征[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, S1: 443-446.
- [6] 吴幸,田鸿钧,尹诗衡,等. 铁质纳米粉体对甲基乙烯基硅橡胶力学性能的影响[J]. 国际生物医学工程杂志, 2011, 34 (6): 331-335.

收稿日期: 2018-12-20

Effects of Al_2O_3 and Silane Coupling Agents on Properties of Thermally Conductive HTV Silicone Rubber

CHEN Bo, LUO Xiaofeng, HUANG Qiang, HUANG Wei

(Chengdu Guibao Science and Technology Co., Ltd, Chengdu 610041, China)

Abstract: The effects of Al_2O_3 and silane coupling agents on the physical properties and thermal conductivity of thermally conductive high temperature vulcanized (HTV) silicone rubber were studied. The results showed that, by adjusting the particle size and addition level of Al_2O_3 , adjusting the variety and addition level of silane coupling agents and the ratio of Al_2O_3 with different particle size, the HTV silicone rubber with good physical properties and thermal conductivity was obtained.

Key words: HTV silicone rubber; Al_2O_3 ; silane coupling agents; thermal conductivity

• 国内外动态 •

旭化成SSBR扩建项目即将投产 日本旭化成株式会社发布年度报告称,其在新加坡的溶聚丁苯橡胶(SSBR)扩建项目于2019年1月投产。该公司表示,在加强高附加值业务方面,将把重点放在汽车应用领域,包括用SSBR和工程塑料取代金属,以减小车辆的质量。

旭化成在年度报告中指出,各国对轮胎标签的要求增加了对SSBR的需求。2017年7月,旭化成宣布拟将新加坡裕廊岛工厂SSBR产能扩大

30%,达到年产13万t。旭化成的目标是到2020年成为全球最大的SSBR供应商。

该公司表示,对节油轮胎的需求一直在持续增长,而新兴国家的轮胎产量随着汽车业的繁荣发展不断增大。目前,旭化成在日本神奈川县和大分县及新加坡均设有SSBR工厂。新加坡工厂于2013年开始运营,生产公司最新的高性能产品。旭化成还考虑在欧洲地区建设SSBR工厂。

(摘自《中国化工报》,2018-11-15)