

导热绝缘室温硫化硅橡胶的研制

潘大海, 刘梅, 孟岩, 齐士成

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要:研究导热填料种类、用量及粒径对室温硫化硅橡胶(RTV 硅橡胶)性能的影响。试验结果表明,采用氮化硅作导热填料,其粒径控制为 $5\sim 20\ \mu\text{m}$,用量为 $150\sim 250$ 份,可以制得导热性能优异、物理性能及加工性能良好的绝缘 RTV 硅橡胶。

关键词:室温硫化硅橡胶;导热性能;电绝缘性

中图分类号:TQ330.38;TQ333.93 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2004)09-0534-03

导热材料广泛应用于航空航天和电子电器领域需要散热和传热的部位。随着工业生产的发展和科学技术的进步,人们对导热材料提出了新的要求,希望材料具有优良的综合性能,既能够为电子元器件提供安全可靠的散热途径,又能够起到绝缘和减震的作用。

绝大多数高分子材料本身属于绝热材料。未填充的硅橡胶导热性能很差,热导率一般只有 $0.165\ \text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$,通过填充金属导热填料如铝粉、银粉和铜粉等,或填充无机导热填料如石墨、炭黑、刚玉粉、碳化硅、氮化铝、氮化硅、钛白粉和氧化锌等,可以提高其导热性能。通常,金属的导热能力比无机物高 $2\sim 4$ 个数量级^[1],但金属填料填充的橡胶电绝缘性能差。另据报道,导电的有机物如聚乙炔、聚亚苯基硫醚和聚噻吩等也具有有良好的导热性能,同时还可以改善材料的相容性和加工性能,降低材料的密度等^[2]。

目前,无机导热填料填充的高温硫化模压法硅橡胶的热导率可达到 $2.8\ \text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ ^[3],在一定配比条件下,其热导率甚至可以达到 $14\ \text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 以上^[4]。而无机导热填料填充的室温硫化硅橡胶(RTV 硅橡胶)热导率却相对较低,通常为 $0.6\sim 0.9\ \text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 。

本工作考察了无机导热填料种类、用量及粒径对 RTV 硅橡胶性能的影响,现将试验情况简

要介绍如下。

1 实验

1.1 主要原材料

羟基封端液体甲基硅橡胶(简称 107 硅橡胶),粘度 $5.1\ \text{Pa}\cdot\text{s}$,国家有机硅工程技术研究中心产品。4# 气相法白炭黑,沈阳永新化工厂产品。氮化铝,一级,粒径 $10\ \mu\text{m}$;氮化硅,一级,河北新宇特种陶瓷有限公司产品。刚玉粉,牌号 W-20,山东淄博周口村刚玉粉厂产品。铝粉,粒径 $10\sim 20\ \mu\text{m}$,山东铝业股份有限公司产品。正硅酸乙酯,分析纯,天津化学试剂三厂产品。二月桂酸二丁基锡,牌号 SD-L-101,吉林华信股份有限公司产品。

1.2 基本配方

107 硅橡胶 100,白炭黑 $10\sim 20$,正硅酸乙酯 $4\sim 5$,二月桂酸二丁基锡 $1\sim 2$,导热填料变品种、变量。

1.3 主要设备与仪器

S-150 型三辊研磨机,上海第一化工机械厂产品;ZC-36 型高阻计,上海精密科学仪器有限公司产品;Rheotest II 型旋转粘度计,美国 BROOKFIELD 工程试验仪器公司产品;GRD-3 型快速热导率测试仪,北京欧陆科仪进口仪器有限公司提供。

1.4 试样制备

将 107 硅橡胶、白炭黑和导热填料混合均匀,在三辊研磨机上研磨 3 遍,至均匀细腻无可见颗

作者简介:潘大海(1971-),女,山东东营人,北京航空材料研究院工程师,硕士,主要从事橡胶型密封剂的研究工作。

粒。在研磨好的物料中加入正硅酸乙酯和二月桂酸二丁基锡,混合均匀,再在三辊研磨机上研磨 1 遍。将研磨后的物料置于模具中,在 $(25\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 $30\%\sim 70\%$ 的环境下硫化 24 h,再于 70°C 下加速硫化 24 h,得到产品。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按相应国家标准进行测定。

2 结果与讨论

2.1 导热填料种类

RTV 硅橡胶的导热性能与所用导热填料的种类密切相关。铝粉、刚玉粉、氮化硅和氮化铝 4 种导热填料对 RTV 硅橡胶性能的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出,填充铝粉的 RTV 硅橡胶导热性能最好,但电绝缘性能差,击穿电压只有几千伏;填充刚玉粉的 RTV 硅橡胶电绝缘性较好,但导热性能较差;填充氮化硅和氮化铝的 RTV

表 1 导热填料种类对 RTV 硅橡胶性能的影响

项 目	导热填料种类			
	铝粉	刚玉粉	氮化硅	氮化铝
体积电阻率 $\times 10^{-14}/$ ($\Omega\cdot\text{cm}$)	—	1.6	2.7	1.7
击穿强度/ ($\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$)	4	17	17	16
热导率/ [$\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$]	1.30	0.47	0.92	1.01

注:铝粉、刚玉粉、氮化硅和氮化铝的用量分别为 80,100,100 和 100 份。

硅橡胶性能接近,均具有较高的热导率,同时又具有很好的电绝缘性能。因此,氮化硅和氮化铝是制备导热绝缘 RTV 硅橡胶理想的填料,下面主要研究氮化硅。

2.2 导热填料用量

导热填料用量不但影响 RTV 硅橡胶的导热性能,对物理性能和加工性能的影响也很大,氮化硅用量对 RTV 硅橡胶性能的影响如表 2 所示。

表 2 氮化硅用量对 RTV 硅橡胶性能的影响

项 目	氮化硅用量/份							
	50	100	150	200	250	300	350	400
粘度/($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	29	57	110	240	390	720	960	1 100
热导率/[$\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$]	0.42	0.89	1.07	1.21	1.32	1.38	1.40	1.41
拉伸强度/ MPa	2.4	2.5	2.8	3.0	3.6	4.1	4.3	4.8
拉断伸长率/%	230	250	290	210	140	110	90	60

注:氮化硅粒径为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 。

从表 2 可以看出,随着氮化硅用量的增大,RTV 硅橡胶的粘度和拉伸强度增大;拉断伸长率先增大后减小;热导率先快速升高,后升高趋势变缓。分析原因认为,氮化硅用量较小时,分散在硅橡胶中的氮化硅粒子被橡胶包围,彼此间相互孤立;随着氮化硅用量的增大,氮化硅粒子在硅橡胶中堆积越来越紧密,导热粒子周围逐渐被其它导热粒子包围,粒子间传热率增大,硅橡胶热导率迅速增大;当氮化硅填充量增大到一定值后,导热粒子彼此间大部分都已经搭接连通了,继续填充氮化硅,新的导热通路增加不明显,热导率增大趋势大大减缓,此时粒子间的堆积方式、橡胶与导热粒子间界面作用对热导率的影响相对较大。胶料的物理性能起初随着氮化硅用量的增大而提高,而当用量达到一定值后,氮化硅已经起不到补强作用,反而因为用量过多而破坏橡胶的结构,使胶料

物理性能下降。

从加工性能来看,随着氮化硅用量的增大,胶料的粘度急剧增大,加工性能变差;当氮化硅用量超过 250 份时,胶料已变得很粘稠,不能够满足实际生产及使用的要求。

综上所述,只有达到一定用量,氮化硅才能起到明显的导热作用,但当用量达到一定值后,继续增大用量,胶料导热性能提高缓慢,且会降低胶料的物理性能和加工性能。试验表明,当氮化硅用量为 $150\sim 250$ 份时,RTV 硅橡胶可以获得优良的导热性能、较好的物理性能及加工性能。

2.3 导热填料粒径

氮化硅的粒径对 RTV 硅橡胶性能的影响如表 3 所示。

从表 3 可以看出,随着氮化硅粒径的增大,RTV 硅橡胶的热导率增大,粘度减小,拉伸强度

表 3 氮化硅粒径对 RTV 硅橡胶性能的影响

项 目	氮化硅粒径/ μm						
	0.67	1.34	3.84	5.00	10.00	20.00	50.00
粘度/(Pa·s)	760	640	410	300	160	60	30
热导率/[W·(m·K) ⁻¹]	0.46	0.53	0.65	0.69	0.82	0.91	1.10
拉伸强度/MPa	2.9	2.6	2.2	2.3	2.0	1.7	1.4
拉断伸长率/%	280	260	220	200	190	150	100

注:氮化硅用量为 100 份。

和拉断伸长率呈减小趋势。分析原因认为,氮化硅粒子分散在 RTV 硅橡胶中,大部分粒子之间不是紧密接触,个别粒子还可能完全被橡胶所包围,传热受到阻碍,粒径越小,氮化硅粒子与橡胶接触的面积越大,受到的传热阻力也越大;随着氮化硅粒径的增大,氮化硅粒子彼此之间接触的紧密程度增加,粒子之间热量传递的速率增大,硅橡胶的热导率增大。同时,由于氮化硅粒径的增大,粒子之间的相互作用减弱,削弱了胶料的结构化效应,降低了胶料的粘度,使胶料具有较好的加工性能,但是当粒径增大到一定程度后,氮化硅只能起到增容作用,其补强作用很小,胶料的物理性能下降。试验表明,当氮化硅粒径为 5~20 μm 时,RTV 硅橡胶的导热性能、物理性能和加工性能良好。

3 结论

采用氮化硅作为导热填料,粒径控制为 5~20 μm ,用量为 150~250 份,可以制得导热性能优异、物理性能及加工性能良好的绝缘 RTV 硅橡胶。

参考文献:

[1] 朱 毅. 填充片状铝粉的硅橡胶热接口材料研究[J]. 特种橡胶制品,2002,23(6):7-9.
[2] 江 华. 导热塑料[J]. 现代化工,1991,11(1):53.
[3] Nakano Akio, Yoneyama Tsutomu, Tomizawa Nobumasa. Thermally conductive silicone rubber compositions with good moldability[P]. JPN:JP 04 328 163,1992-11-07.
[4] Nnsu Ichiro, Nagahama Katsuyasu. Silicone rubber composition with fire resistance and thermal conductivity[P]. JPN:JP 06 234 920,1994-08-23.

收稿日期:2004-03-15

山东万吨丁苯吡胶乳项目建成投产

中图分类号:TQ331.4+99 文献标识码:D

2004 年 6 月 3 日,山东省淄博张店东方化学股份有限公司年生产能力为 1 万 t 的丁苯吡胶乳项目建成投产,产品经有关质检部门严格检测,质量达到国外同类产品水平,完全可以替代进口产品。

该项目由淄博张店东方化学股份有限公司与美国麦特化工公司合作完成,总投资为 200 万美元,其中,中方投资 105 万美元,占 51% 的股份,美方投资 95 万美元,占 49% 的股份。整套技术均由美方提供,生产采用国外先进 A310 搅拌器及半管传热方式,彻底解决了一直困扰胶乳行业乳液聚合传热介质这一关键性技术难题。采用高效乳化剂及补充加料的新技术,大大提高了丁苯吡胶乳的机械稳定性和化学稳定性。所生产的丁苯吡胶乳产品粘合力高且稳定、泡沫小,尤其适用于高速浸胶,可以广泛用于各种帘布的浸胶,如涤

纶、锦纶、玻璃纤维和人造丝等。该项目最大的优势在于公司自行配套丁苯吡胶乳的主要原料 2-乙烯基吡啶(2003 年,该公司与美国麦特化工公司合资建成了生产能力为 500 t·a⁻¹ 的 2-乙烯基吡啶装置),这不仅降低了丁苯吡胶乳的生产成本,而且提高了产品的市场竞争力。

丁苯吡胶乳作为轮胎、胶管和胶带等橡胶制品的骨架材料纤维帘线、帘布和线绳的浸胶粘合剂,是轮胎及其它橡胶-纤维制品不可缺少的配套材料。目前,国内年需求量约为 3 万 t,其中 50% 需要进口。随着我国汽车工业的高速发展和轮胎需求的快速增长,国内帘布生产厂家纷纷扩产和新建生产装置,丁苯吡胶乳的市场需求量将进一步扩大。

该项目的投产每年可为公司新增销售收入 8 000 万元、利税 800 万元,可进一步提高公司的综合经济效益。

(淄博声屏报社 欣 文供稿)