

导热绝缘硅橡胶填料配方的优化设计

牛威斌¹ 张小辉² 乔金栋² 杨红健¹ 侯凯湖¹

(1.河北工业大学,天津 300130;2.天津杰斯曼建筑材料有限公司,天津 300382)

摘 要 采用正交试验设计法对硅橡胶的导热绝缘性能进行研究,通过改变氧化镁、氧化铝、钛酸钡及玻璃纤维粉的用量来筛选填料的最佳配方。结果表明:单一填料时,导热系数及介电常数随着填料用量的增加而增加,而拉伸强度则随之降低。最佳配方填充条件下制得的硅橡胶复合材料的导热系数、介电常数、拉伸强度分别为 $0.442\text{ W}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$ 、3.974、4.84MPa,相较于纯硅橡胶导热系数提升了 68.7%、介电常数提升了 28.5%,拉伸强度略有下降,热稳定性能提高。

关键词 硅橡胶,导热系数,介电常数,填料,正交试验

Optimization formula design of thermal conductive insulating silicone rubber filler

Niu Weibin¹ Zhang Xiaohui² Qiao Jindong² Yang Hongjian¹ Hou Kaihu¹

(1.Hebei University of Technology,Tianjin 300130;

2.Tianjin Jiesiman Building Materials Co.,Ltd.,Tianjin 300382)

Abstract The orthogonal experimental design method was used to study the thermal insulation properties of silicone rubber.The optimum formulation of the filler was screened by changing the amount of magnesium oxide, aluminum oxide, barium titanate and glass fiber powder. The thermal conductivity, dielectric constant and tensile strength of the composites prepared under the optimal formulation filling conditions were $0.442\text{ W}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$, 3.974 and 4.84MPa, respectively, which was improved compared with the thermal conductivity of pure silicone rubber, reached 68.7%, the dielectric constant increased by 28.5%, respectively. The tensile strength was slightly decreased, and the thermal stability of the material was improved.

Key words silicone rubber, thermal conductivity, dielectric constant, filler, orthogonal experiment

硅橡胶材料具有优异的耐热性、耐候性及耐化学品性,用途广泛,在医疗、航天和农业等领域均有使用^[1]。随着石化资源的枯竭,同时环境保护问题也日益严峻,我国有关部门出台了“煤改电”政策,用电供暖。一种新型的电暖器应运而生,由碳纤维通电产生热量,通过外层包覆的硅橡胶将热量散播出去。但硅橡胶本身的导热系数很差,仅为 $0.25\text{ W}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$ 左右,不利于热量的传播。以期通过填料改性的方法来提高硅橡胶的导热性能,减少能源的浪费。同时,作为碳纤维导体材料的护套,硅橡胶的绝缘性能应当受到关注。

本研究采用导热性能优良的氧化镁^[2]、氧化铝^[3]及高介电常数的钛酸钡^[4]和玻璃纤维粉^[5] 4 种填料,先进行单一填料,再进行复合填料,通过正交

试验来寻找制得硅橡胶复合材料填料的最佳配方。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

硅橡胶混炼胶(工业级),南宫市奥通橡塑有限公司;氧化镁(工业橡胶级),石家庄金和纳米有限公司;氧化铝(纳米级),长春三邦医药科技有限公司;钛酸钡(陶瓷级),郑州顺涵化工产品有限公司;玻璃纤维粉,江苏康达夫材料科技有限公司;硫化剂,衡水迈途贸易有限公司。

双辊开炼机(XK-16 型),上海双翼橡塑机械有限公司;邵氏硬度计(LX-A 型),上海震坤工业有限公司;平板导热仪(FM3615 型),上海东贸电子有限公司;全数显高频 Q 表(QBG-3E/F 型),上海爱义

基金项目:天津冀科技成果转化项目(S17CZ1129)

作者简介:牛威斌(1993-),男,硕士,研究方向为高分子材料改性与成型加工。

电子设备有限公司;电子万能试验机(UTM5305 型),深圳三思纵横科技股份有限公司;扫描电子显微镜(SEM, Nova Nano SEM450 型),荷兰菲利普公司;热重分析仪(Pyris-1 型),美国 PE 热分析公司。

1.2 试样的制备

基本配方(质量份):硅橡胶混炼胶 100 份,硫化剂 0.8 份,填料为变量。先将硅橡胶混炼胶采用双辊开炼机(XK-16 型,上海双翼橡塑机械有限公司)进行塑炼,薄通数次。然后使其包辊,加入填料,翻炼数次,使得填料均匀分散,最后加入硫化剂。依据测试标准,制得样条。之后进行样品的硫化,一段硫化条件为 300℃,1min,二段硫化条件为 200℃,2h,即制得硅橡胶复合材料。

1.3 样品的测试

按照 GB/T 531.1—2008,采用邵尔硬度计(LX-A 型,上海震坤工业有限公司)对样品的硬度进行测试。按照 GB/T 3399—1982,采用平板导热仪(FM3615 型,上海东贸电子有限公司)对样品的导热系数进行测试。按照 GB/T 1693—2007,采用全数显高频 Q 表(QBG-3E/F 型,上海爱义电子设备有限公司)对样品的介电常数进行测试。按照 GB/T 528—2009,采用电子万能试验机(UTM5305 型,深圳三思纵横科技股份有限公司)对样品的拉伸强度进行测试。采用扫描电子显微镜(SEM, Nova Nano SEM450 型,荷兰菲利普公司)对样品的表面微观形貌进行观察。采用热重分析仪(Pyris-1 型,美国 PE 热分析公司)对样品的热性能进行测试,氮气气氛,升温速率 10℃/min,从 50℃升温至 800℃。

2 结果与讨论

2.1 填充氧化铝、氧化镁对复合材料导热性能的影响

氧化铝的导热系数在 45W/(m·℃)左右,氧化镁的导热系数在 36W/(m·℃)左右,两者是很好的导热填料。氧化铝、氧化镁用量对硅橡胶复合材料导热系数的影响见图 1。从图可以看出,硅橡胶复合材料的导热系数随着 2 种填料用量的增加而增加,氧化铝填充量在 5~15 份之间条件下,硅橡胶复合材料的导热系数涨势平缓,之后随着氧化铝用量的增大而呈大幅度上升态势,而在氧化镁填料用量为 20~30 份条件下,硅橡胶复合材料的导热系数呈平缓态势,之后随着填料用量的增加而呈迅速增长

态势。这是因为填料用量较小条件下,各粒子分散在硅橡胶基体中,彼此之间没有接触,只有硅橡胶基体这一个连续相,此时热阻很大,故而导热系数较低,导热性能差;随着填料用量的增加,各粒子间开始有接触,进而形成导热网链,此时硅橡胶体系中便多了一个由填料构成的连续相,硅橡胶复合材料热阻减小,使得材料导热性能增加^[6]。

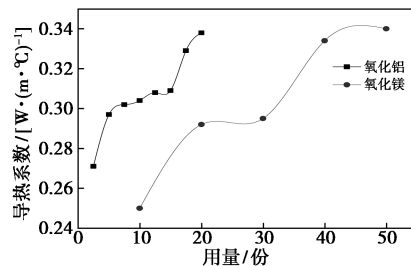


图 1 氧化铝、氧化镁用量对硅橡胶复合材料导热系数的影响

2.2 填充钛酸钡、玻璃纤维粉对复合材料绝缘性能的影响

钛酸钡、玻璃纤维粉用量对硅橡胶复合材料介电常数的影响见图 2。从图可以看出,随着填料用量的增加,硅橡胶复合材料的介电常数呈逐渐增加态势,钛酸钡和玻璃纤维粉具有较高的介电常数及电导率,与纯硅橡胶有较大的差别,所以材料介电常数的提高主要来源于填料与硅橡胶主体的界面极化^[7]。在此体系中,硅橡胶复合材料载流子在相间迁移,电荷在两相的界面上积聚,形成空间电荷的局部累积,导致材料内部的电荷分布不均匀,产生界面极化,使得介电常数增加^[8]。随着填料用量的增加,填料与硅橡胶的相界面在增大,从而在界面上积聚的电荷也在增加,界面极化作用加强,使得硅橡胶复合材料的介电常数逐渐增大。

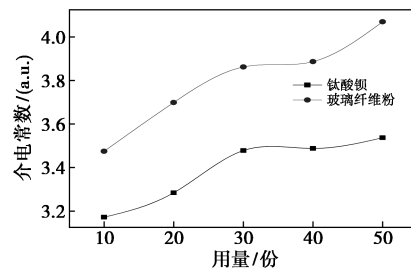


图 2 钛酸钡、玻璃纤维粉用量对硅橡胶复合材料介电常数的影响

2.3 填料对复合材料力学性能的影响

各填料对硅橡胶复合材料拉伸强度的影响见图 3。从图可以看出,除钛酸钡之外,其他 3 种填料

用量越多,硅橡胶复合材料的拉伸强度越差,在钛酸钡填充条件下,硅橡胶复合材料的拉伸强度略有上升;在纳米氧化铝用量超过 7.5 份条件下,硅橡胶复合材料的拉伸强度出现较大降幅,甚至不足 1MPa,几乎失去了使用价值,故而氧化铝的填充量不应高于 7.5 份;在氧化镁用量超过 40 份条件下,硅橡胶复合材料的拉伸强度大幅度下降,降到 1MPa 左右,影响材料的使用,故而氧化镁的填充量不宜高于 40 份;在玻璃纤维粉作为填料条件下,拉伸强度虽然呈下降趋势,但仍维持在 3MPa 以上,并不影响正常使用;在钛酸钡填充条件下,硅橡胶复合材料的拉伸强度呈上升趋势,拉伸强度整体维持在较高的数值。氧化铝、氧化镁和玻璃纤维粉的加入,没有对硅橡胶起到增强的作用,可能是无机填料与硅橡胶主体之间的结合较差,甚至对硅橡胶主体结构起到了一定程度的破坏作用,影响了材料的力学性能。而钛酸钡则可能与硅橡胶主体之间有着良好的结合,没有破坏硅橡胶的主体结构。

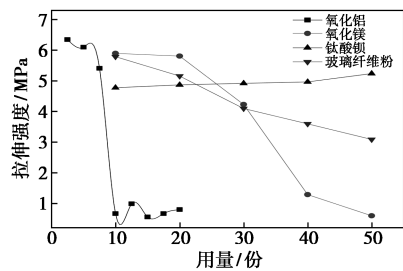


图 3 各填料对硅橡胶复合材料拉伸强度的影响

2.4 采用正交试验优选填料配方

为了使硅橡胶复合材料获得导热和绝缘两方面的优良性能,需要将填料进行复配,以期获得更好的效果。本研究考察因素有 4 个,分为 3 个水平,忽略各因素之间的相互作用,采用 $L_9(3^4)$ 正交试验表。因素及水平的设计见表 1。从表 1 可知填料的不同用量。

表 1 因素及水平的设计

水平	因素			
	氧化镁	氧化铝	钛酸钡	玻璃纤维粉
	用量/份	用量/份	用量/份	用量/份
1	A	B	C	D
1	5	2	10	5
2	10	4	15	10
3	15	6	20	15

正交试验的安排及结果见表 2。从表 2 可知,

按照导热系数的指标,优选出的方案是 A3B3C1D1,按照介电常数的指标,优选出的方案是 A2B1C3D3,按照拉伸强度的指标,优选出的方案是 A1B1C1D1。

表 2 正交试验的安排及结果

试验号	A	B	C	D	导热系数/ [W· (m·℃) ⁻¹]	介电 常数	拉伸 强度/ MPa
1	1	1	1	1	0.442	3.974	4.84
2	1	2	2	2	0.348	4.047	3.23
3	1	3	3	3	0.419	4.205	2.36
4	2	1	2	3	0.369	4.237	3.21
5	2	2	3	1	0.398	4.148	3.47
6	2	3	1	2	0.409	4.078	2.46
7	3	1	3	2	0.439	4.373	2.35
8	3	2	1	3	0.427	4.143	2.57
9	3	3	2	1	0.459	3.284	1.74
K ₁	0.403	0.417	0.426	0.433	导热系数		
K ₂	0.392	0.391	0.392	0.399			
K ₃	0.442	0.429	0.419	0.405			
R	0.050	0.038	0.034	0.034			
优方案	A3	B3	C1	D1			
K ₁	4.075	4.195	4.065	3.802	介电常数		
K ₂	4.154	4.113	3.856	4.166			
K ₃	3.933	3.856	4.242	4.195			
R	0.221	0.339	0.386	0.393			
优方案	A2	B1	C3	D3			
K ₁	3.48	3.47	3.29	3.35	拉伸强度		
K ₂	3.05	3.09	2.73	2.68			
K ₃	2.22	2.19	2.73	2.71			
R	1.26	1.28	0.56	0.67			
优方案	A1	B1	C1	D1			

由于研究结果有多个指标(导热系数、介电常数和拉伸强度),根据现有计算结果,仍不能够筛选出兼顾各方面性能的最优填料方案。可采用矩阵法计算各试验因素对各指标的影响因素,依据权重大小来确定因素的主次顺序^[9]。首先对导热系数这个指标的权重来进行计算。矩阵 M_1 是由导热系数指标中的 K_1 、 K_2 和 K_3 构成,矩阵 T_1 由 K_1 、 K_2 及 K_3 和的倒数组成,矩阵 S_1 由各因素对应极差的比例组成,由此来计算出导热系数所占权重 ω_1 ,见式(1)。

$$M_1 = \begin{bmatrix} 0.403 & 0 & 0 & 0 \\ 0.392 & 0 & 0 & 0 \\ 0.442 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.417 & 0 & 0 \\ 0 & 0.391 & 0 & 0 \\ 0 & 0.429 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0.426 & 0 \\ 0 & 0 & 0.392 & 0 \\ 0 & 0 & 0.419 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.433 \\ 0 & 0 & 0 & 0.399 \\ 0 & 0 & 0 & 0.405 \end{bmatrix}, T_1 = \begin{bmatrix} \frac{1}{1.237} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{1.237} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1.237} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{1.237} \end{bmatrix},$$

$$S_1 = \begin{bmatrix} 0.050 \\ 0.156 \\ 0.038 \\ 0.156 \\ 0.034 \\ 0.156 \\ 0.034 \\ 0.156 \end{bmatrix}, \omega_1 = M_1 T_1 S_1 = \begin{bmatrix} 0.10442 \\ 0.10157 \\ 0.11452 \\ 0.08212 \\ 0.07700 \\ 0.08448 \\ 0.07506 \\ 0.06907 \\ 0.07382 \\ 0.07629 \\ 0.07030 \\ 0.07136 \end{bmatrix} \quad (1)$$

同理,计算出介电常数及拉伸强度对应的权重 ω_2 和 ω_3 ,以及将 3 个指标融合后的平均权重 ω ,见式(2)。

$$\omega_2 = M_2 T_2 S_2 = \begin{bmatrix} 0.05530 \\ 0.05637 \\ 0.05337 \\ 0.08732 \\ 0.08561 \\ 0.08026 \\ 0.09634 \\ 0.09139 \\ 0.10054 \\ 0.09175 \\ 0.10053 \\ 0.10123 \end{bmatrix}, \omega_3 = M_3 T_3 S_3 = \begin{bmatrix} 0.13292 \\ 0.11650 \\ 0.08480 \\ 0.13464 \\ 0.11990 \\ 0.09545 \\ 0.05585 \\ 0.04634 \\ 0.04634 \\ 0.06804 \\ 0.05443 \\ 0.05504 \end{bmatrix},$$

$$\omega = \frac{\omega_1 + \omega_2 + \omega_3}{3} = \begin{bmatrix} 0.009755 \\ 0.09148 \\ 0.08423 \\ 0.10136 \\ 0.09417 \\ 0.08673 \\ 0.07575 \\ 0.06893 \\ 0.07357 \\ 0.07869 \\ 0.07509 \\ 0.07588 \end{bmatrix} \quad (2)$$

由以上计算可以看出,各因素对正交试验指标值影响的主次顺序(主→次)为 BADC;其中 A1B1C1D1 所占权重较大,正交试验的最优方案为 A1B1C1D1,即氧化镁的填充量为 5 份,氧化铝为 2 份,钛酸钡为 10 份,玻璃纤维粉为 5 份。

在氧化镁的填充量为 5 份,氧化铝为 2 份,钛酸钡为 10 份,玻璃纤维粉为 5 份条件下,正交试验优方案与纯硅橡胶各性能的对比见表 3。从表 3 可知,在氧化镁的填充量为 5 份,氧化铝为 2 份,钛酸钡为 10 份,玻璃纤维粉为 5 份的正交试验优方案条件下,制得的硅橡胶复合材料的导热系数、介电常数、拉伸强度分别为 0.442W/(m·℃)、3.974、4.84MPa,相较于纯硅橡胶导热系数提升了 68.7%、介电常数提升了 28.5%,拉伸强度虽略有下降,但不影响材料的使用。

表 3 正交试验优方案与纯硅橡胶各性能的对比

种类	导热系数/ [W·(m·℃) ⁻¹]	介电 常数	拉伸强度/ MPa
纯硅橡胶	0.262	3.092	5.32
优方案硅橡胶复合材料	0.442	3.974	4.84

2.5 硅橡胶复合材料的微观结构

优方案条件下硅橡胶复合材料的 SEM 图见图 4。从图 4(a)可以看出,玻璃纤维均匀地嵌入在硅橡胶基质中,两者形成了良好的结合,对材料起到了补强作用。由图 4(b)可知,各填料在硅橡胶基质中分散均匀,且相容性较好,相界面模糊,界面热阻小,可形成有效的导热通路提高材料的导热系数。

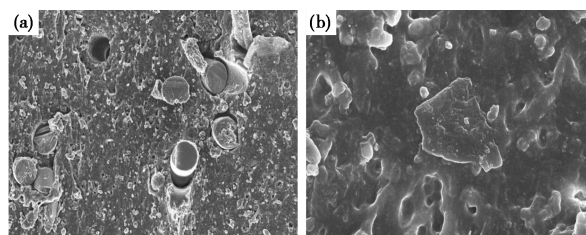


图 4 优方案条件下硅橡胶复合材料的 SEM 图

2.6 硅橡胶复合材料的热稳定性

纯硅橡胶与优方案硅橡胶复合材料的热重图见图 5。从图可以看出,优方案条件下制得的硅橡胶复合材料的热稳定性能明显优于纯硅橡胶,纯硅橡胶和优方案条件下制得的硅橡胶复合材料的初始分解温度均为 310℃,二者没有明显差别,随着温度升高,在 390℃条件下,纯硅橡胶失重 10%,而优方案

条件下制得的硅橡胶复合材料的温度是 420℃,提高了 30℃;在失重率为 40%条件下,纯硅橡胶对应的温度为 490℃,优方案硅橡胶复合材料为 530℃,提高了 40℃。

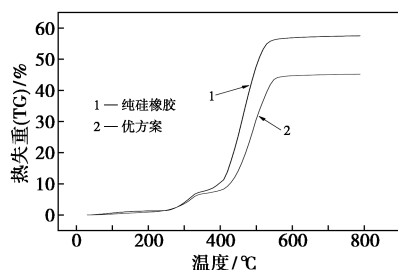


图5 纯硅橡胶与优方案硅橡胶复合材料的热重图

纯硅橡胶与优方案硅橡胶复合材料的微商热重图见图6。从图可以看出,热分解过程分为两段,分别为硅橡胶侧基氧化断裂和主链热重排解扣降解^[10],优方案填充条件下制得的硅橡胶复合材料相较于纯硅橡胶降解峰值温度升高,延缓了材料的降解,加入填料后,硅橡胶复合材料的导热性能提升,加速了对热流的疏散作用,降低了热量在材料中的聚集,从而使其具有较好的耐热分解性^[11]。同时填料与硅橡胶基质之间相互接触作用,钝化了硅橡胶的活性中心,增加了硅橡胶的物理、化学交联点,从而阻止材料的降解^[12]。

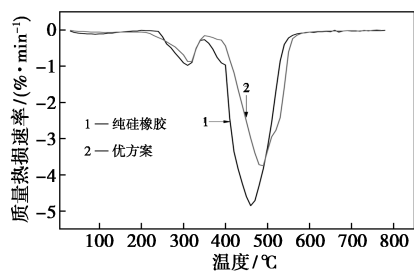


图6 纯硅橡胶与优方案硅橡胶复合材料的微商热重图

3 结论

(1)在填充氧化铝、氧化镁条件下,随着填料用量的增加,硅橡胶内部的导热网链逐步形成与完善,导热系数增加;在填充钛酸钡和玻璃纤维粉条件下,复合材料的界面极化作用随着填料用量的增加而增

强,介电常数增大。

(2)通过正交试验优选出来的最佳填料方案制得的硅橡胶复合材料的导热系数、介电常数、拉伸强度分别为 0.442W/(m·℃)、3.974、4.84MPa,相较于纯硅橡胶导热系数提升了 68.7%、介电常数提升了 28.5%,拉伸强度虽略有下降,但不影响材料的使用。

参考文献

- [1] 赵陈超,章基凯.硅橡胶及其应用[M].北京:化学工业出版社,2015,8-30.
- [2] 林晓丹,曾幸荣,陆湛泉,等.氧化镁填充导热硅橡胶的性能研究[J].橡胶工业,2008,55(5):291-294.
- [3] 周文英,齐暑华,涂春潮,等. Al_2O_3 对导热硅橡胶性能的影响[J].合成橡胶工业,2006,29(6):462-465.
- [4] 刘维,王珊,熊传溪.钛酸钡/氮化硼/聚酰亚胺三元复合薄膜的制备及其性能研究[J].塑料工业,2017,45(5):128-132.
- [5] 李丰恺,邓安仲,戎翔,等.磨碎玻璃纤维增强环氧树脂复合材料的制备及力学性能研究[J].材料开发与应用,2017,32(6):101-109.
- [6] 杨坤民,陈福林,岑兰,等.导热橡胶的研究进展[J].橡胶工业,2005,52(2):118-123.
- [7] 睢雪珍,周文英,蔡会武,等.铝粒子/硅橡胶复合材料的介电及导热性能[J].合成橡胶工业,2017,40(1):54-58.
- [8] Nalwa H S, Dalton L R, Vasudevan P. Dielectric properties of copper-phthalocyanine polymer[J]. European Polymer Journal, 1985, 21(11):943-947.
- [9] 魏效玲,薛冰军,赵强.基于正交试验设计的多指标优化方法研究[J].河北工程大学学报(自然科学版),2010,27(3):95-99.
- [10] 王韵然,罗廷纲,夏志伟,等.硅橡胶老化性能的研究进展[J].有机硅材料,2011,25(1):58-61.
- [11] Wang S, Long C, Wang X, et al. Synthesis and properties of silicone rubber/organomontmorillonite hybrid nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 69(8):1557-1561.
- [12] Grassie N, Macfarlane I G, Francey K F. The thermal degradation of polysiloxanes—II. Poly(methylphenylsiloxane)[J]. European Polymer Journal, 1979, 15(5):415-422.

收稿日期:2018-09-17

修稿日期:2019-10-09

欢迎登陆《化工新型材料》投稿系统, www.hgxx.org