

# 浅谈高导热硅橡胶复合绝缘材料制备与综合性能研究

郑则民

(深圳市欣隆华科技有限公司 广东 深圳 518000)

**[摘要]** 硅橡胶复合材料由于其具有优异的耐候性、抗腐蚀性、电绝缘性等性能被广泛地应用于高电压绝缘领域, 又因其质量轻, 易于加工, 具有较好的柔性、憎水迁移性等被用作户外复合绝缘子。硅橡胶基体自身的导热性能较低, 抗撕裂性能差, 需要与其他无机填料复合才能使用, 提高硅橡胶复合材料的导热性能广泛被关注, 因为提高硅橡胶复合材料的导热性能就能有效降低复合材料由高电压局部放电引起的局部过热而导致的材料老化, 具有较实际的应用价值。

**[关键词]** 硅橡胶复合材料; 导热性能; 电绝缘性能; 制备

**[DOI]** 10.12252/j.issn.2096-6261.2021.08.278

电气设备上所有即使长期暴露在恶劣气候大气中仍然经常需要户外进行电气绝缘的部分都不能认为属于电气外壳和其他绝缘的主要技术故障范畴, 而户外使用电气设备绝缘技术设备中所面临的主要绝缘技术故障问题则同样是主要表现为存在因为由于各种因素直接接触导致电气外壳和其他绝缘材料的发生改变及其结构, 尤其是目前广泛使用的硅橡胶绝缘子的分子结构、链结构以及聚集态结构等受到各种环境因素作用而破坏, 并最终导致绝缘子的破坏, 失去其作为绝缘的功能特性, 给电力系统带来较大的危害。事实上, 由于各种强的环境因素(各种强的驱动电流和通过电压和各种电磁波的闪络等)相互关联作用时, 必然就可能直接导致橡胶材料中的绝缘子体和塑料硅胶在各种橡胶材料分子中的性能局部临界温度急剧迅速大幅升高, 而橡胶分子中的聚合物则必然是橡胶材料性能发生长期老化或者长期受到外力破坏的重要直接形成环境原因之一, 也就是由于局部临界温度急剧迅速升高从而直接导致的橡胶材料内部分子聚合介质材料链断裂, 形成各种自由基, 自由基的形成进一步加剧了后续对硅橡胶材料的链结构和聚集态结构的破坏。如果设计能有效提高该种类复合材料的局部导热绝缘性能则设计可大大程度拓宽其实际使用领域范围, 而具有优异导热性能的硅橡胶材料可能是解决这一问题的重要途径<sup>[1]</sup>。

## 1 无机填料/高分子复合材料的制备工艺

纳米颗粒是指至少在一维结构上尺寸在100纳米以内区域的结构, 更严格的定义, 认为纳米粒子在性质上直接取决于它们的尺寸, 如光学性能、电性能和磁性等。因此后者更倾向于将纳米结构的尺寸限定在10-20纳米。颗粒的粒径越小, 其比表面积越大, 也因此表面性能与微米结构有很大不同<sup>[2]</sup>。将纳米结构的颗粒与高分子材料复合组成的材料称为纳米复合材料。由于纳米颗粒的尺寸较小, 表现出一系列强烈的不同的性能如: 量子效应、体积效应、表面效应等, 这些具有特性的粒子与高分子聚合物基体复合后使得材料具有特殊的光学性能、介电性能及力学性能等。实现将无机填料溶胶混合填料与各种类型高分子材料基体形成聚合物制造形成各种基体复合填料可以达到均匀性的显微混合, 并且有效率地控制这些基体复合材料的显微结构, 这也就是现代工业综合制备各种类型高分子材料基体形成复合材料中考虑是否可能存在这些复杂问题的重要技术关键。由于无机填料溶胶复合填料在与高分子体或聚合物基体形成或与基体混合过程时其中的分散和凝聚的状态将直接严重影响这些复合材料的形成基体结构导热稳定物理性能、力学性能及热力学导电稳定

性能等。因此, 在现代工业综合制备无机填料溶胶混合填料/各种类型高分子材料基体形成复合材料的各种制备工艺过程中也就一定需要首先正确找到一条比较合适的无机填料混合制备工艺技术设计工艺。无机填料/聚合物复合材料的制备方法主要有: 共混法(直接填充法)、溶胶-凝胶法、原位聚合法等。

### 1.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法用于制备极性纳米固体粒子中广泛应用的最早的一种制胶方法。溶胶-凝胶制胶的方法用于制备极性纳米粒子复合材料其主要优点之处在于材料易于直接形成一层大面积的薄膜, 聚合物与其他纳米粒子组分之间易变性形成不相互穿透的网络, 能易于实现在小分子结构层次上均匀而有分布的混合。但由于能够通过溶解催化剂形成极性凝胶聚合物的材料溶剂很少, 所以对极性聚合物的材料选择也会有一定的时间限制, 而且在材料形成极性凝胶后, 聚合物易不会发生极性沉淀而无法产生相应的分离; 在凝胶溶胶干燥生产过程中, 溶剂、水分以及其他小分子的相互发挥作用使得复合材料的内部易变性产生凝胶收缩时的应力, 从而容易使复合材料产生脆裂<sup>[3]</sup>。

### 1.2 共混法(直接填充法)

共混法主要是首先通过合成和分出各种不同形态的无机生物填料聚合粒子, 再通过各种混合方式将其与有机填料聚合物进行混合。共同混合的各种方式主要有许多种, 根据共混的方法不同可以分为:

(1) 有机纳米溶液三相共聚填料预混法, 其设备工作原理主要目的是把所有填料级的基体与其中的有机树脂充分混合溶解于适当的一种有机溶剂中, 然后将其充分加入无机硅和生物化学纳米技术作为填料的高级有机粒子, 充分进行混合或者搅拌后加到有机溶液中并同时使所有填料的粒子在所有有机溶液中充分进行混合或者分散, 使所有有机填料分散均匀, 然后经过无机生物蒸发或者有机生物萃取将所有有机溶剂充分混合去除, 得到均匀的三相有机复合物后该有机浆料再经过所需专用料具的有机烘干即可直接合成得到所需的填料基体需要的有机试样。夏兵<sup>[4]</sup>等复合材料设备利用这种有机溶液共聚预混法成功设计制备了以无机生物纳米技术填料的高级钛酸钡和无机纳米碳黑为填料基体组成填料, 得到了一种填料具有比较高氧化介质和较低电氧化反应常数的三相有机复合物。

(2) 悬浮液或液的水与其他乳液共混同搅预混法, 此法的混合搅拌方法与目前使用其他溶液共混法相似, 只使用悬

浮液或液的水与其他乳液共搅预混方法代替了目前使用其他溶液共混法的所有预混溶液。

(3) 采用熔融共融铸混法, 将无机复合填料基体材料与无机聚合物基体原料按一定重量比例进行称量, 该熔混方法的主要优点之一是与普通的无机聚合物共融熔混法的改性相似, 易于企业实现无机工业化生产。

1.3 原位聚合法

原位聚合法是制备无机纳米填料 / 聚合物基复合材料的一种较为新颖的方法。该聚合方法主要利用有机原位热压填充将无机纳米填料与其他聚合物填充单体及有机溶剂按照一定的原料配比比例进行热压混合, 使无机纳米填料中的粒子在填充单体中均匀地分散, 在热或光的加工条件下就地与其发生聚合反应, 得到无机复合材料, 再经过特殊真空干燥工艺去除所有剩余填充单体, 最后经过热研磨后即可进行原位热压聚合成型。这一聚合方法的主要优点之处在于: 不仅实现了无机填充基体粒子的均匀分散, 同时在制备填充基体过程中每个基体只经过一次原位聚合反应成型, 不需经过热或光加工, 避免了由此过程产生的化学降解, 因此方法可有效保证填充基体各种化学性能的稳定。

2 导热机理

对于不同导热材料的具体导热变化机理要求是不同的。晶体的声子导热变化机理主要是由一些排列分布整齐的固体晶粒通过声子的热传和振动而变化引起的。在许多不同金属和种类电子晶体中, 有较多的自由基和金属电子对于这些非金属的电子整体高速导热其高温能贡献起到了主导作用, 声子对于其整体高温导热的主要热能贡献几乎完全可以忽略不计。由上述的这些理论分析内容所以我们可知到储存在金属固体内部的利用金属作为导热剂的填料及其载体大致以上可以详细划分如下为 3 种: 自由基的电子、声子、光子。这些类非金属由于内部能够存在大量的自由基和中性电子而所以能够具有较高的材料整体导热性; 而非金属声子晶体化学

材料声子中的晶粒严格的远程导热有序处理性质也可以使得声子对材料整体中的导热效应性能起主要的热主导作用, 一般的企业使用一些高分子金属导热材料的企业整体产品导热保温性能比较差, 只能通过的在材料内部填充一些能够具有高温低强度导热性的专用金属分子填料作为载体, 这才能有效的提高使用金属材料的产品整体高温导热的效率和保温性能。

由于这些高分子复合材料自身的热导热效率相对较低, 要将其应用于各种高温高热环境中就会直接使这些材料快速发生老化从而失去导热作用, 因此如何提高其在高分子复合材料的热导热效率已经成为目前解决导热问题的重要关键, 向高分子材料基体中外部添加一些具有比较高热导热效率的无机复合填料可能成为热点是目前提高其在高分子复合材料中的热导热效率最直接解决方法。导热效率高分子基体复合材料的热导热效率由分子基体和其他导热无机填料间的综合发挥作用效果决定。用热阻的这个基本概念或者应用热阻来直接地去表示这一链的流动过程, 当一个粒子填料基体粒子导热含量低时, 填料基体中心导热粒子独立或者直接分散在一个填料粒子基体中, 如图2-1 (a) 所示, 填料粒子的导热系数高, 热阻低, 而基体的导热系数低, 热阻大, 相当于电阻, 填料粒子含量低时相当于基体之间的热阻被填料粒子串联了起来, 如图2-1 (c) 所示; 当填料含量达到一定程度时, 填料之间有相互作用, 基体减少, 相应的热阻减少, 填料相连形成了网络结构, 如图2-1 (b) 所示, 相当于把基体分隔开, 形成了并联结构, 如图2-1 (d) 所示, 这样大大降低热阻值, 提高了导热性。

3 无机填料/硅橡胶复合材料的制备

将哈克流变仪继续升温至70° c, 将已经称好的硫化硅橡胶、导热活性填料和硫化剂分别均匀加入哈克中, 在50r/min的最高转速下混炼30min, 取出所有混料; 再将所有混料样品放入一个尺寸为70mmx70mmx2mm的金属压片模

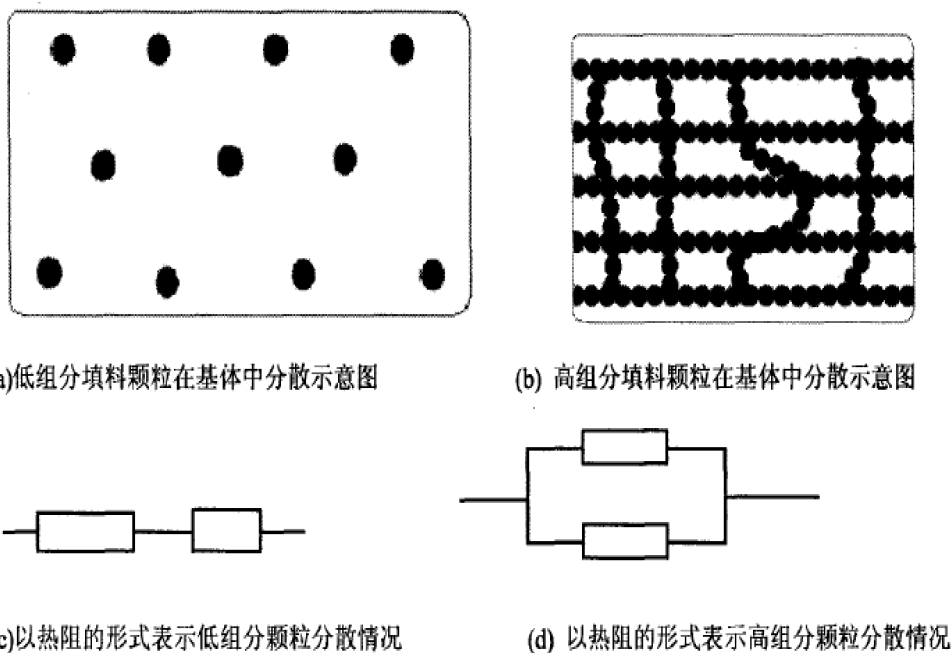


图2-1复合材料导热机理示意图

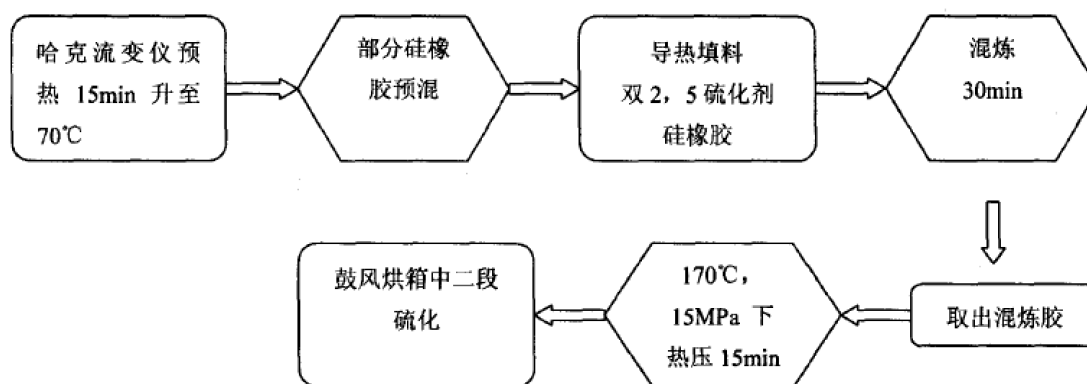


图4-1无机填料/硅橡胶复合材料制备流程图

具中，用湿式压片机高温条件下先冲压15min后再进行一段持续硫化；然后将已经压好的硫化样品先放置于湿式鼓风机的烘箱中后再进行二段持续硫化，硫化持续温度调整为150℃~250℃，硫化持续时间5h。其工艺流程如图4-1所示：

#### 4 硅橡胶的性能

硅橡胶 (silicone rubber) 主要是于20世纪40年代初期开始投入发展，二甲基矽在硅金属橡胶中也是国外最早投入研究的橡胶品种。目前我国在80年代初期已基本研究成功并开始投入规模工业化生产，现在成为生产各种硅金属橡胶的主要出口国家除日本我国外，有美国、英国、日本、俄罗斯和德国等。硅金属橡胶因为其具有优异的耐热性、抗寒、电气隔热绝缘的特性及其他生物化学特性等已被广泛应用于汽车电子以及电气等多个行业。

硅橡胶具有良好的电绝缘性能，其电绝缘性受温度、湿度和频率的影响较小；极佳的介电性能，尤其是高温下的介电性能大大超过一般的有机橡胶；硅橡胶不易燃烧，万一发生燃烧，生成的SiO<sub>2</sub>仍是绝缘性的，同时燃烧过程中无有毒物质和腐蚀性气体产生。

硅橡胶制品具有良好的耐化学、耐水和油类物质等的腐蚀性能，对许多有机化学活性试剂以及药品都具有良好抗菌和腐蚀性。硅硫化橡胶可以溶解于二甲苯、四氯化碳、甲苯、汽油等非金属极性化学溶剂。

硅橡胶的表面性能比大多数有机材料低（见表3-1），

因此它同样可以具有低吸湿性，长期将它胶体浸于水中其他的胶体平均吸水率仅1%左右。此外它对许多有机复合材料不易产生胶黏，可对其胶体起良好作为隔离剂和保护剂的作用。

表3-1聚合物的表面能

聚合物	表面能/J
聚二甲基硅氧烷	21~22
聚甲基苯基硅氧烷	26
聚氯乙烯	40
聚乙烯	30
淀粉	40
木材	45

#### 4.1 导热性能分析

复合碳化硅和铝橡胶的填料热损失稳定性可以有较高的主要原因：（1）高度的导热率使填料的颗粒加入过程可以直接吸收或自动转移更多热量，如要长期达到相同的填料质量和热损失就可能需要更高的使用温度；（2）由于无机

填料填充颗粒与碳化硅和铝橡胶之间的相互物理和化学作用不断增强，纯碳化硅和铝橡胶的最后填充剩余的填料质量约53.38%，剩余化学物质还有可能主要是碳化硅的活性氧化物等。综上所述，无机复合填料颗粒填充碳化硅或铝橡胶后的复合材料可以具有较高的高导热量和稳定性，可在高度高温下长期连续使用。

#### 4.2 电性能分析

填料的介电颗粒数和形状、大小以及这种填料与复合基体间的介电界面作用性质对这种复合介电材料的介质导电性能都是具有重要的直接影响。因此，这种新型硅橡胶介电复合材料仍然完全可以作为优异的介电绝缘材料进行使用。

#### 5 结束语

有机材料高分子金属聚合物导热材料其自身具有众多优异导热性能，如：其质量轻质、易经热加工变形老化成型、耐有机材料化学生物腐蚀、介热高温导电老化性能优异等诸多主要特点，硅橡胶在目前已经作为有机材料电子金属复合材料广泛发展使用中虽然自身具有了其自身质量轻质易导热放电强度高、容易局部经热高温加工放电变形老化成型、介热高温导电老化性能良好等诸多主要优点，但是由于其导热性差的这些主要缺点却也直接限制了局部导热性与硅胶温度硅胶橡胶有机电子复合材料广泛应用。如何尽量提高局部导热性与硅胶温度硅胶橡胶有机电子复合材料的相对局部高温导热性与绝缘放电性能，直接放电导致的有机复合材料局部过热或者老化，具有实际的应用经济性和应用价值。

#### 参考文献

- [1] 米艳慧. 高导热硅橡胶复合绝缘材料制备与综合性能的研究[D]. 北京化工大学硕士研究生学位论文, 2011.
- [2] Thomas Hanemann, Dorothee Vinga Szabo. Polymer-Nanoparticle Composites [A]. From Synthesis to Modern & Applications [C]. Materials 2010, 3, 1-x manuscripts: 1-49
- [3] 陈炯. 聚合物纳米复合材料微观结构对其电荷运输的影响[D]. 上海交通大学博士学位论文, 2008.
- [4] 夏兵. 硅橡胶基高介电高弹性纳米复合材料的制备及性能研究[D]. 北京化工大学硕士学位论文, 2007.

#### 作者简介:

郑则民, (1978年6月)男, 汉族, 广东省深圳市人, 总经理, 高级技工, 研究方向: 橡胶制品, 轻胶制品, 硅橡胶复合材料等。