

氧化铝的表面改性及其在导热有机硅灌密封胶中的应用

程宪涛, 姜宏伟*

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘要: 比较了3种硅烷偶联剂对氧化铝的表面改性效果。相对于未改性氧化铝, 十六烷基三甲氧基硅烷、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷和乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷改性氧化铝的吸油值分别降低了56.8%、32.5%、35%, 而对应的硅橡胶胶料的黏度分别降低了74.3%、48.6%和45.4%, 分散性提高, 颗粒无明显团聚, 改性效果突出; 十六烷基三甲氧基硅烷的改性效果最优, 其最佳用量为氧化铝粉体质量的1.5%。将十六烷基三甲氧基硅烷改性氧化铝填充至有机硅灌密封胶中, 考察了填充量对硅橡胶导热性能、黏度和力学性能的影响。结果表明, 当改性氧化铝的填充量为900份时(相对于100份乙烯基硅油), 胶料的黏度仅11 800 mPa·s, 硫化硅橡胶的热导率高达2.47 W/m·K, 拉伸强度1.6 MPa, 拉伸伸长率35%。

关键词: 氧化铝, 表面改性, 十六烷基三甲氧基硅烷, 导热, 有机硅, 灌密封胶

中图分类号: TQ333.93 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-4369 (2012) 03-0148-05

氧化铝具有导热、绝缘、来源广和价格低廉等优点, 可作为导热填料用于制备导热绝缘硅橡胶等高分子材料。然而, 普通氧化铝表面极性较强, 在聚合物中难以均匀分散; 加之本身热导率仅30 W/m·K, 需要高填充量方可获得较好的导热性能, 导致硅橡胶的黏度增大而难以满足施工流动性要求, 同时也大幅降低了硅橡胶的力学性能, 使其应用范围受到限制^[1]。球形氧化铝的填充量较高, 最大可填充600~800份; 但由于制备工艺复杂, 价格较昂贵, 限制了其应用^[2]。因此, 如何改善普通氧化铝的表面性能、以提高其在硅橡胶中的填充量成为研发兼具高导热性和良好施工流动性的有机硅灌密封胶的关键。

目前, 普通氧化铝的表面改性剂以传统的硅烷偶联剂为主。如牟秋红等人将经乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷处理的氧化铝填充至热硫化硅橡胶中, 硅橡胶的热导率为0.616 W/m·K^[3]; 而潘大海等人将经 γ -氨丙基三乙氧基硅烷处理的氧化铝填充至107硅橡胶中, 硅橡胶的热导率达到1.088 W/m·K, 黏度为90 Pa·s^[4]; D. D. Hirschi等人将经乙烯基三甲氧基硅烷处理的氧化铝加入硅橡胶中, 硅橡胶的热导率最高达1.64 W/m·K^[5]。但热导率的提高仍很有限。这主要是因为采用短链烷基硅烷偶联剂处理氧化铝时, 由于有机链段过短, 对氧化铝表面包覆不完

善, 所以改性氧化铝在硅橡胶中的填充量很难大幅度提高。

本实验采用十六烷基三甲氧基硅烷对氧化铝进行表面改性, 以期克服短链硅烷偶联剂作表面改性剂时存在的缺陷, 实现对氧化铝表面更有效的有机包覆, 达到降低氧化铝表面极性、提高其与硅橡胶相容性的目的; 并将改性氧化铝用于导热有机硅灌密封胶中, 研究了填充量对硅橡胶导热性能、黏度和力学性能的影响。

1 实验

1.1 主要原料及仪器

乙烯基硅油: 乙烯基质量分数0.3%, 黏度1 000 mPa·s, 深圳市淳昌化工有限公司; 含氢硅油: 活性氢质量分数0.18%, 黏度200 mPa·s, 深圳市淳昌化工有限公司; 铂催化剂: 铂质量分数 $5\,000 \times 10^{-6}$, 广州大熙化工有限公司; 抑制剂炔基环己醇: AR, 深圳市鑫泽业科技有限公司; 三氧化二铝(α - Al_2O_3): 中位粒径5 μm , 佛山市金戈消防材料有限公司; 十六烷基三甲氧基硅烷(偶联剂A): 南京辰工有机硅材料有限

收稿日期: 2011-12-29。

作者简介: 程宪涛(1985—), 男, 硕士生, 主要从事高分子材料改性的研究。

*联系人, E-mail: hongwei_jiang@126.com。

公司; γ -氨丙基三乙氧基硅烷(偶联剂B)、乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷(偶联剂C): 佛山市盈智有机硅材料有限公司; 邻苯二甲酸二辛酯(DOP): 市售。

傅立叶红外光谱仪(FTIR): MAGNA-IR760, 美国 Nicolet 公司; 扫描电子显微镜(SEM): XL30-ESEN, Philips 公司; 高速混合器: 订制; 旋转黏度计: NDJ279, 同济大学电机厂; 拉力试验机: 高铁检测仪器有限公司; 电热恒温鼓风干燥箱: DHG-9145A, 上海一恒科技有限公司; 热流法导热系数测定仪: DRPL-I, 湖南省湘潭市仪器仪表有限公司。

1.2 试样制备

1.2.1 氧化铝的表面改性

参照文献[6]的方法进行: 将氧化铝放入电热恒温鼓风干燥箱中, 在 100 °C 时干燥 3 h; 取出, 倒入高速混合器中, 在 1 500 r/min 的转速搅拌状态下喷雾加入硅烷偶联剂质量分数为 20% 的硅烷偶联剂的异丙醇和甲苯(1+1)稀释液; 升温至 110 °C 并继续搅拌 30 min; 取出, 在 110 °C 下烘 4 h, 冷却, 密封保存待用。

1.2.2 导热硅橡胶的制备

将 100 份乙烯基硅油和 5.5 份含氢硅油加入 500 mL 不锈钢容器中, 在搅拌状态下加入氧化铝, 搅拌 10 min 左右; 加入适量的铂催化剂和抑制剂, 再搅拌 5 min。将不锈钢容器放入真空干燥器(真空度 -0.1 MPa)中, 保持 15 min 以排出气泡; 取出并倒入尺寸为 150 mm × 60 mm × 2 mm 的模具中, 室温硫化 24 h。

1.3 性能测试

氧化铝吸油值(X): 称取 5 g 氧化铝, 置于瓷板中, 用微量滴定管滴加 DOP, 同时用刮刀不断翻动研磨, 起初试样呈分散状态, 后逐渐成团至被 DOP 润湿, 确定 DOP 的消耗量。按式 1 计算 X。

$$X = (m_1/m) \times 100 \quad (1)$$

式中, X 为每 100 g 样品吸收 DOP 的质量, g; m_1 为消耗的 DOP 质量, g; m 为氧化铝的质量, g。

胶料黏度: 将 100 份乙烯基硅油、5.5 份含氢硅油和适量的氧化铝混合, 充分搅拌, 脱泡, 在 25 °C 下用旋转黏度计测定。

结构表征: 把改性前后的氧化铝分别用甲苯在超声波下洗涤两次, 再用乙醇在超声波下洗涤两次, 以除去表面游离的硅烷偶联剂, 干燥, 然后用溴化钾压片制样, 用 FTIR 仪测试; 断面形貌: 将试样在液氮中脆断, 断面喷金处理, 用 SEM 观察。

热导率: 将硫化的硅橡胶试样制成直径 20 mm、厚度 2 mm 的标准试样, 置于导热系数测定仪测试; 拉伸强度和拉断伸长率: 按 GB/T 528—2009 用拉力试验机测量; 硬度: 按 GB/T 531.1—2008 用橡胶硬度计测试。

2 结果与讨论

2.1 氧化铝的表面改性

2.1.1 硅烷偶联剂用量对硅橡胶黏度的影响

将十六烷基三甲氧基硅烷改性的氧化铝粉体填充到硅橡胶中, 胶料的黏度可以表征硅烷偶联剂对氧化铝的包覆效果; 作为对比, 特选择两种短链段硅烷偶联剂 γ -氨丙基三乙氧基硅烷和乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷进行相同的实验。固定乙烯基硅油用量为 100 份、氧化铝用量为 400 份, 硅烷偶联剂种类及用量对改性氧化铝填充导热硅橡胶黏度的影响见图 1。

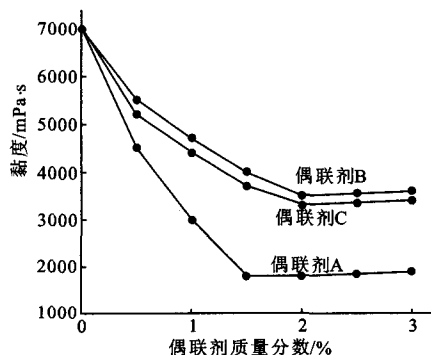


图1 硅烷偶联剂种类及用量对硅橡胶黏度的影响

从图1可以看出, 三种偶联剂呈现出相似的变化趋势: 即随着硅烷偶联剂用量的增加, 硅橡胶的黏度由未经表面处理氧化铝填充时的 7 000 mPa·s 快速下降; 当硅烷偶联剂质量分数超过 1.5% 后, 其黏度下降趋缓, 基本达到平衡。当硅烷偶联剂 A、B、C 用量分别占氧化铝质量的 1.5%、2%、2% 时, 对应的改性氧化铝填充硅橡胶的黏度最低, 分别为 1 800 mPa·s、3 500 mPa·s、3 300 mPa·s, 相对于填充未处理氧化铝的硅橡

胶的黏度分别下降了 74.3%、50% 和 52.8%。硅烷偶联剂 A 改性氧化铝填充硅橡胶的黏度之所以较硅烷偶联剂 B、C 改性氧化铝填充硅橡胶的黏度下降明显, 是因为硅烷偶联剂 A 为长链烷基硅烷偶联剂, 有利于包覆氧化铝表面; 而且长链烷基的极性更小, 与非极性的聚硅氧烷链的相容性更好, 所以极大地提高了氧化铝与硅橡胶基体的相容性。当硅烷偶联剂用量少于最佳值时, 氧化铝粉体少量被包覆; 随着硅烷偶联剂用量的增大, 氧化铝粉体包覆更完善, 表面极性降低, 与硅橡胶的润湿性能提高, 界面张力减小, 引起流动阻力下降和体系黏度降低; 当硅烷偶联剂用量高于最佳值后, 多余的硅烷偶联剂会在氧化铝表面形成多层物理吸附或分散在体系中, 这不仅对氧化铝的表面改性起不到积极作用, 甚至还会降低氧化铝与硅橡胶之间的相互作用, 将氧化铝团裹起来, 导致硅橡胶返粘。

2.1.2 硅烷偶联剂对氧化铝吸油值的影响

表 1 是硅烷偶联剂种类对氧化铝吸油值的影响, 硅烷偶联剂 A、B、C 用量分别为氧化铝质量的 1.5%、2%、2%。

表 1 硅烷偶联剂种类对氧化铝吸油值的影响

硅烷偶联剂种类	氧化铝吸油值/ $\text{g} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$
无	23.4
A	10.1
B	15.8
C	15.2

从表 1 中可以看出, 氧化铝经硅烷偶联剂改性后吸油值大幅下降; 其中硅烷偶联剂 A 改性氧化铝的吸油值下降幅度最大, 硅烷偶联剂 B、C 改性氧化铝的吸油值下降幅度相近, 分别较未改性氧化铝的吸油值下降了 56.8%、32.5%、35%。这是因为改性氧化铝表面包覆一层有机物质, 表面性质发生极大的变化, 表面极性显著降低; 且长链烷基硅烷偶联剂 (硅烷偶联剂 A) 的极性更小, 所以对氧化铝的改性效果更好。

2.1.3 改性氧化铝的红外表征

图 2 为未改性氧化铝和硅烷偶联剂 A 改性氧化铝的红外光谱图。

图 2 中, 未改性氧化铝的红外光谱图中, 在 3294 cm^{-1} 附近出现的特征峰为氧化铝表面吸附水后羟基化形成 —OH 的吸收峰; 而偶联剂 A 改

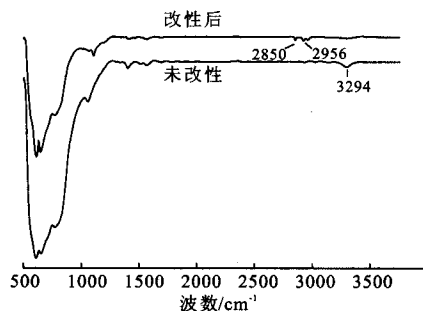


图 2 硅烷偶联剂改性前后氧化铝的红外光谱图

性氧化铝的的红外光谱图中此峰基本消失, 同时在 2956 cm^{-1} (甲基不对称伸缩振动) 和 2850 cm^{-1} (亚甲基对称伸缩振动) 处出现了甲基和亚甲基特征吸收峰; 在 500 cm^{-1} 和 1200 cm^{-1} 之间出现的强吸收峰为氧化铝本身的特征吸收峰, 改性前后该波数段的吸收峰基本一致。这说明偶联剂 A 已吸附在氧化铝表面或键合于粒子表面。

2.1.4 改性氧化铝的的表面形貌表征

图 3 是未改性和硅烷偶联剂 A (用量为氧化铝质量的 1.5%) 改性氧化铝粉体的 SEM 照片。

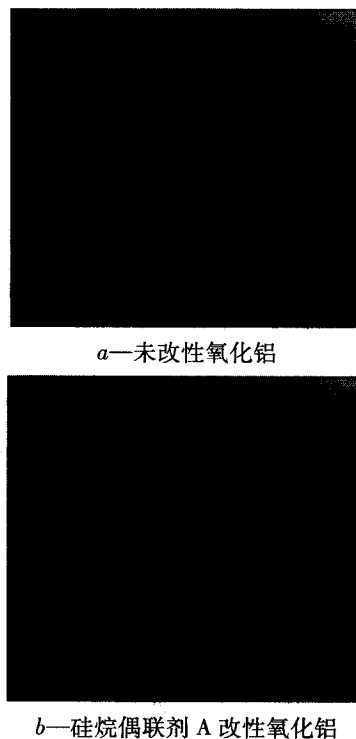


图 3 改性前后氧化铝粉体的 SEM 照片

从图 3 可以看出, 硅烷偶联剂 A 改性氧化铝粉体分散均匀, 颗粒无明显团聚现象存在, 粉体棱角减少; 而未改性氧化铝颗粒团聚较多, 粉

体形貌也较粗糙。改性氧化铝分散性提高可能是因为氧化铝表面包覆一层硅烷偶联剂 A 后, 表面极性降低; 改性氧化铝表面形貌的改变可能是因为改性时机械力的作用, 导致氧化铝表面棱角减少, 变得圆滑。

2.2 改性氧化铝在硅橡胶中的应用

2.2.1 改性氧化铝填充量对硅橡胶导热性和黏度的影响

硅烷偶联剂 A 改性氧化铝填充量对硅橡胶的热导率和黏度的影响如表 2 所示。

表 2 改性氧化铝填充量对硅橡胶导热性和黏度的影响

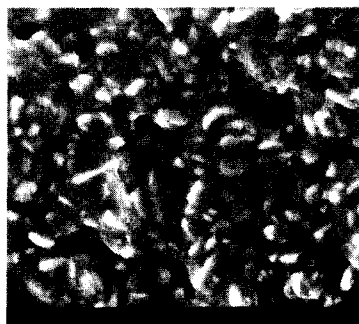
改性氧化铝填充量 /份	热导率/ $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$	黏度/ $mPa \cdot s$
300	1.06	1 500
400	1.38	1 800
500	1.59	2 800
600	1.72	4 000
700	1.89	6 300
800	2.12	8 800
900	2.47	11 800

从表 2 中可以看出, 随着改性氧化铝填充量的增大, 硅橡胶的热导率增大; 氧化铝的填充量在 300 ~ 600 份时, 硅橡胶热导率的增大幅度逐渐减小; 氧化铝的填充量大于 600 份后, 硅橡胶的热导率增幅变大; 当改性氧化铝填充量为 900 份时, 硅橡胶的热导率高达 $2.47 W/m \cdot K$ 。这主要是因为改性氧化铝填充量较小时, 改性氧化铝颗粒被硅橡胶包围, 彼此相互孤立, 粒子间的热阻较大; 随着改性氧化铝填充量的进一步增大, 氧化铝粒子在硅橡胶中的分散越来越密, 粒子间的接触点迅速增多, 粒子间的热阻显著降低, 粒子间的传热速率加快, 热导率增加, 且这种趋势会随着粒子量的增多更显著。因此, 要获得高导热性硅橡胶, 必须填充足够量的改性氧化铝。

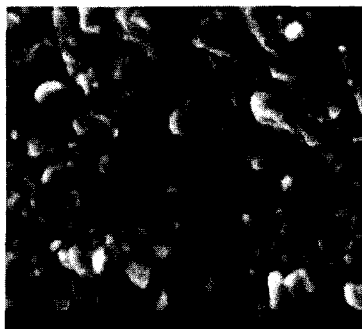
从表 2 还可以看出, 随着改性氧化铝填充量的增加, 硅橡胶胶料的黏度增大; 当改性氧化铝的填充量超过 600 份后, 硅橡胶胶料的黏度增幅变大; 改性氧化铝填充量增大至 900 份时, 硅橡胶的黏度达到 $11 800 mPa \cdot s$, 具有较好的流动性, 可以满足实际施工和使用的要求; 但改性氧化铝填充量超过 900 份后, 硅橡胶胶料的黏度较大, 流动性较差, 很难满足某些特殊场合的施工和使用要求。

2.2.2 硅橡胶断面的形貌分析

图 4 是硅橡胶断面的 SEM 照片, 氧化铝填充量为 400 份 (相对于 100 份乙烯基硅油)。



a—填充未改性氧化铝



b—填充硅烷偶联剂 A 改性氧化铝

图 4 氧化铝填充硅橡胶断面的 SEM 照片

对比图 4a、图 4b 可以看出, 填充硅烷偶联剂 A 改性氧化铝的硅橡胶断面粉体颗粒团聚很少, 颗粒表面较光滑; 而填充未改性氧化铝的硅橡胶断面粉体颗粒有较多团聚现象, 颗粒表面较粗糙。这可能是因为未改性氧化铝表面有羟基, 表面极性较高, 易团聚, 与硅橡胶相容性较差; 而硅烷偶联剂 A 改性氧化铝的表面包覆一层有机物质, 表面极性降低, 团聚显著减少, 与硅橡胶的相容性提高, 最终有利于氧化铝在硅橡胶中大量填充。

2.2.3 改性氧化铝填充量对硅橡胶力学性能的影响

为提高硅橡胶的导热性能, 需要大量填充氧化铝粉体, 而这会使硅橡胶的力学性能受到一定影响。表 3 列出了硅烷偶联剂 A 改性氧化铝的填充量对硅橡胶力学性能的影响。

从表 3 可以看出, 随着改性氧化铝填充量的增加, 硅橡胶的拉伸强度先增后减, 拉断伸长率降低, 硬度增大。当改性氧化铝的填充量为 500 份时, 硅橡胶的拉伸强度达到最大值 $3.5 MPa$, 拉断伸长

率为 160%；而改性氧化铝的填充量增大至 900 份时，硅橡胶的拉伸强度和拉断伸长率分别下降到 1.6 MPa 和 35%，硬度增大到 45 度。这种变化趋势可能是因为在填充量较小时，改性氧化铝作为半补强填料，使硅橡胶的拉伸强度逐渐增大；填充量较大时，改性氧化铝影响了聚硅氧烷分子链间的相互缠结，导致应力作用下很容易相互滑移。表面的有机包覆层同时也降低了粉体与硅橡胶之间的界面作用力，在降低硅橡胶黏度的同时，容易造成硫化胶在应力作用下界面断裂，从而导致其力学性能下降；且这种影响会随着填充量的进一步增大而加强。

表 3 改性氧化铝填充量对硅橡胶力学性能的影响

改性氧化铝填充量/份	拉伸强度 /MPa	拉断伸长率 /%	邵尔 A 硬度 /度
300	3.0	230	30
400	3.2	210	35
500	3.5	160	38
600	2.2	110	42
700	1.9	75	43
800	1.8	50	43
900	1.6	35	45

3 结论

相对于未改性氧化铝，十六烷基三甲氧基硅烷、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷和乙烯基三（ β -甲氧基乙氧基）硅烷改性氧化铝的吸油值分别

降低了 56.8%、32.5%、35%，而对应的硅橡胶胶料的黏度分别降低了 74.3%、48.6% 和 45.4%，分散性提高，颗粒无明显团聚，改性效果突出；十六烷基三甲氧基硅烷的最佳用量为氧化铝粉体质量的 1.5%。将十六烷基三甲氧基硅烷改性氧化铝填充至导热有机硅灌封胶中，当改性氧化铝的填充量为 900 份时（相对于 100 份乙烯基硅油），胶料的黏度仅 11 800 mPa·s，硫化硅橡胶的热导率高达 2.47 W/m·K，拉伸强度 1.6 MPa，拉断伸长率 35%，可实现硅橡胶高导热性和良好施工流动性之间的平衡。

参考文献

- [1] 李冰, 刘琴. 氧化铝在导热绝缘高分子复合材料中的应用[J]. 塑料助剂, 2008 (3): 14-16.
- [2] 国友修, 田中孝明. 氧化铝粉末、其制造方法以及其用途: CN, 101528604A[P]. 2009-09-09.
- [3] 牟秋红, 冯圣玉, 李明强. 表面处理剂对 Al_2O_3 填充硅橡胶导热性能的影响[J]. 有机硅材料, 2009, 23 (3): 140-143.
- [4] 潘大海, 刘梅. 刚玉粉对室温硫化导热硅橡胶性能的影响[J]. 有机硅材料, 2004, 18 (6): 9-12.
- [5] HIRSCHI D D, LUTZ M A. Silicone composition and thermally conductive cured silicone product: US, 6448329[P]. 2002-9-10.
- [6] 杨旭宇, 姜宏伟. 超分散剂改性氢氧化镁及其在聚烯烃中的应用[J]. 塑料, 2007, 36 (6): 12-16.

Surface Modification of Alumina and its Application in Thermal Conductivity Silicone Potting

CHENG Xian-tao, JIANG Hong-wei

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, Guangdong)

Abstract: A long chain silane coupling agent hexadecyl trimethoxysilane was used to modify surface of alumina particles and the oil-absorbed value of the modified alumina and viscosity of the corresponding silicone potting was reduced 56.8%, 32.5%, 35% and 74.3%, 48.6%, 45.4% respectively, compared with the unmodified alumina and modified alumina by γ -aminopropyl triethoxysilane and vinyl-tris (β -methoxyethoxy) silane. Meanwhile, the dispersion of the modified alumina was improved with no obvious particle agglomeration, and the effect of alumina modification was prominent with the best loading of the long chain silane coupling agent of at 1.5 wt% of alumina. The modified alumina was added to addition-type silicone and the effect of the loadings of the modified alumina on the thermal conductivity, viscosity, and mechanical properties of silicone were investigated. The results showed that with the alumina loading of 900 phr (relative to 100 phr silicone) the resulting modified silicone had a viscosity of 11 800 mPa·s a thermal conductivity of up to 2.47 W/(m·K) after cure a tensile strength of 1.6 MPa, and a elongation at break of 35%.

Keywords: alumina, surface modification, hexadecyl trimethoxysilane, thermal conductivity, silicone potting