

可应用于带电作业装备防护的高导热绝缘复合材料的制备

张金禄¹, 张黎明¹, 何玉龙¹, 徐善军^{2,3}, 任书楠^{2,3}, 郭俊龙^{2,3}

(1. 国网天津市电力公司, 天津 300010; 2. 北京国电富通科技发展有限责任公司, 北京 100070;

3. 国网电力科学研究院有限公司, 江苏 南京 211106)

摘要:高分子基体与高导热填料复合的导热绝缘复合材料是解决带电作业机器人等机械设备绝缘防护、电子电气设备散热问题的良好解决方案。本研究采用硅烷偶联剂KH550对微米级氧化铝(Al_2O_3)表面进行修饰,混合高导热的碳纳米管(CNT)作为导热填料,选用耐受温度范围广和耐腐蚀的硅橡胶(SR)作为高分子基体,制备了硅橡胶复合材料,并对其性能进行测试。结果表明: Al_2O_3 /CNT混合填料总含量在10%,CNT占比为0.3%时,SR复合材料的热导率高达 $0.268 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,相比SR提升了103.1%,体积电阻率为 $10.5\times 10^{12} \Omega\cdot\text{cm}$,相对介电常数几乎不变,邵氏A硬度和杨氏模量略微增大。

关键词:绝缘复合材料;硅橡胶;氧化铝;碳纳米管;高导热性

中图分类号:TM215 文献标志码:A 文章编号:1009-9239(2021)02-0056-05

DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2021.02.010

Preparation of High Thermal Conductive Insulating Composite Material for Protection of Live Working Equipment

ZHANG Jinlu¹, ZHANG Liming¹, HE Yulong¹, XU Shanjun^{2,3}, REN Shunan^{2,3}, GUO Junlong^{2,3}

(1. State Grid Tianjin Electric Power Company, Tianjin 300010, China;

2. Beijing Guodian Futong Science and Technology Development Co., Ltd., Beijing 100070, China;

3. State Grid Electric Power Research Institute, Nanjing 211106, China)

Abstract: The thermal conductive and insulating composite material with polymer matrix and high thermal conductive filler is an ideal solution to settle insulation protection of live working equipment and heat dissipation problem of electrical and electronic equipment. In this study, micron alumina (Al_2O_3), surface modified by silane coupling agent KH550, mixed with high thermal conductive carbon nanotubes (CNT) as thermal conductive filler, silicone rubber (SR) with wide temperature range resistant and corrosion resistant was selected as polymer matrix, an SR composite material was prepared, and its performance was tested. The results show that when the total content of Al_2O_3 /CNT mixed filler is 10%, the proportion of carbon nanotubes is 0.2%, the thermal conductivity of the SR composite is as high as $0.268 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, which is improved by 103.1% compared with SR, the resistivity is $10.5\times 10^{12} \Omega\cdot\text{cm}$, the relative dielectric constant is almost unchanged, and the Shore hardness A and Young's modulus increase slightly.

Key words: insulating composite material; silicone rubber; alumina; carbon nanotube; high thermal conductivity

0 引言

随着现代科技的迅速发展,电子元器件向微型

化、密集化发展,且要求在复杂环境下仍能正常稳定的工作,因此对材料的导热性能提出的更高的要求,具有良好综合性能的导热绝缘材料受到业界的青睐^[1-3]。传统上多采用金属材料进行导热,但是由于其易受化学腐蚀等特性,限制了其在更多工业领域的应用^[4]。高分子复合材料有着耐酸碱腐蚀、电绝缘、密度低以及可经受多次弯折等形变而保持工作稳定性等优异性能,得到了众多研究者的关注。

收稿日期:2020-10-22 修回日期:2020-11-19

基金项目:国家电网有限公司科技项目(SGTJBHOOYJJS1902138)

作者简介:张金禄(1967-),男(汉族),天津人,高级工程师,主要从事高电压及绝缘电磁防护技术等的相关研究;徐善军(1982-),男(汉族),安徽蚌埠人,高级工程师,主要从事配网带电作业装备及工具、机械电子及绝缘材料的研究。

但高分子材料内自由电子数量较少,且内部分子运动困难,通常需要填充各种热的良导体填料,利用填料之间的声子传热提高热传递效率^[5-7]。

HUANG X Y等^[8]将Ag纳米颗粒、Y P MAMUNYA等^[9]分别将Ag、铜、镍纳米颗粒填充到聚合物中以提高其导热性,但是高密度的金属颗粒会使聚合物的力学性能急剧恶化^[10]。有学者提出,具有优异热特性和电绝缘性的陶瓷,如二氧化硅(SiO₂)^[11]、氮化铝(AlN)^[12]、氮化硼(BN)^[13]等可成为导热橡胶复合材料的理想成分。其中氧化铝(Al₂O₃)具有很好的化学惰性、适当的硬度、良好的热特性和力学性能,在陶瓷材料中脱颖而出^[14]。然而,Al₂O₃粉末与橡胶之间的相容性较差,难以均匀地分散在有机基质中^[15]。研究发现,微米/纳米复合填料可以产生显著的协同效应,防止填料聚集,使填料更加均匀和稳定^[16]。而碳纳米材料如石墨烯^[17-18]、碳纳米管^[19]等具有高拉伸强度和低质量密度,以其作为添加剂,有望提高硅橡胶(SR)基复合材料的导热性。

本研究针对在高压带电线路上进行不停电检修作业时,机器人中机械臂及支撑骨架对绝缘保护和良好散热的需要,提出采用硅烷偶联剂对Al₂O₃颗粒表面改性,改善其在SR复合材料中的分散性,同时掺杂碳纳米管充当微米级Al₂O₃颗粒和SR基质之间的桥梁,有效地构建热和应力的传导路径和网络结构,通过一种简易的方法制备多组份SR基复合材料,并测试其热导率和力学性能。

1 试验

1.1 主要原材料

聚二甲基硅氧烷(PDMS),美国道康宁公司;氧化铝(Al₂O₃),宣城晶瑞新材料有限公司;3-氨基丙基三乙氧基硅烷(硅烷偶联剂KH550),阿法埃莎化学有限公司;碳纳米管(CNT),阿拉丁试剂有限公司;无水乙醇,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 复合材料的制备

Al₂O₃采用硅烷偶联剂KH550进行修饰:将20 g微米级Al₂O₃分散在190 mL乙醇和10 mL去离子水的混合溶液中,加入200 mg硅烷偶联剂KH550,超声15 min,然后在70℃下搅拌6 h,离心后在60℃下烘干24 h,研磨备用。

Al₂O₃和CNT混合物的制备:将一定质量比的Al₂O₃和CNT均匀混合,通过研磨机研磨,然后在60℃下烘干12 h,备用。

SR复合材料的制备:在PDMS中加入一定量的Al₂O₃和CNT填料,在25℃下搅拌120 min,然后按照质量比10:1加入固化剂,再搅拌20 min,在真空箱中滤除气泡,最后将混合物均匀地倒入模具中,并且在60℃下固化成型,然后切割成一定形状的试样,备用。

1.3 测试方法

扫描电子显微镜(SEM)测试:利用SU8000型扫描电子显微镜(日本Hitachi公司)对经过硅烷偶联剂KH550改性的Al₂O₃表面形貌进行观察,对复合材料的断面形貌和填料粒子的分布情况进行表征。粉末样品直接喷金后观测,SR复合材料先在液氮中脆断,然后选取断面喷金观测,电镜的加速电压为10 kV。

X射线衍射测试:利用D/max-2500/PC型X射线衍射仪(日本理学集团公司)对Al₂O₃粉末的晶型进行表征,衍射靶为Cu-K-beta,电压为40 kV,电流为100 mA,粉末固定在玻璃样品台上,扫描速率为5°/min,扫描范围为10°~90°。

傅里叶变换红外光谱测试:利用Nexus670型红外光谱仪(美国Nicolet公司)对修饰前后Al₂O₃的表面官能团进行表征,扫描范围为400~4 000 cm⁻¹。

热导率测试:根据ASTM E1461-2011,利用LFA447 MicroFlash型激光导热分析仪(德国NETZSCH公司)在室温下对样品的热扩散率进行测试,试样尺寸为10 mm×10 mm×2 mm。

杨氏模量测试:采用CMT6014型电子能试验机(MTS工业系统(中国)有限公司)对样品的杨氏模量进行测试,样品形状为哑铃型,原始长度为50 mm,拉伸速率为10 mm/min,每次试验做5组,结果依据GB/T 528—2009计算得到。

硬度测试:采用LAC-J型邵氏硬度计(温州市海宝仪器有限公司)依照GB/T 2411—2008进行测试。

2 结果与讨论

2.1 改性Al₂O₃的特性

硅烷偶联剂KH550改性前后Al₂O₃的晶向分析结果如图1所示。从图1可以看出,观测到的2θ值分别为35.1°、57.4°、43.3°、25.5°、68.1°和52.5°,6个衍射峰分别和α-Al₂O₃的6个晶面(104)、(116)、(113)、(012)、(300)和(024)对应,表明改性前后的两种填料均为结晶相的Al₂O₃。并且各个峰值都较

为尖锐,衍射峰范围窄,说明 Al_2O_3 晶体具有高纯度和高结晶度。

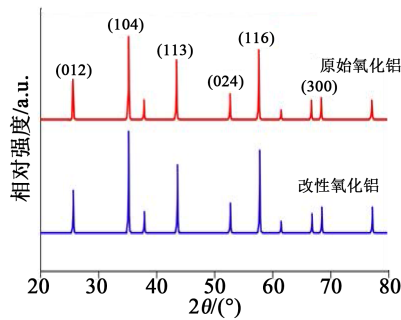


图1 X射线衍射图

Fig.1 X-ray diffraction pattern

采用红外光谱仪对硅烷偶联剂KH550改性前后 Al_2O_3 颗粒的表面进行分析和测试,结果如图2所示。从图2可以看出, 2965 cm^{-1} 和 2880 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应甲基($-\text{CH}_3$)的不对称和对称伸缩振动峰, 1465 、 1344 、 1028 cm^{-1} 的吸收峰分别对应 $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动、 $-\text{CCH}$ 的平面内弯曲振动和 C-C 伸缩振动峰,表明硅烷偶联剂KH550在 Al_2O_3 表面成功发生水解并与 Al_2O_3 结合,改变了 Al_2O_3 表面的理化特性,使无机氧化物表面有机化,提高了 Al_2O_3 颗粒与SR基体间的相容性。

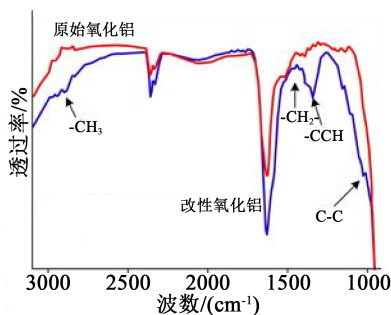
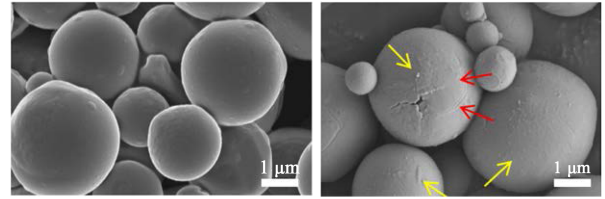


图2 傅里叶变换红外光谱图

Fig.2 Fourier transform infrared spectroscopy

图3为 Al_2O_3 改性前和改性后表面形貌的SEM图。从图3(a)可以看出,未改性处理的 Al_2O_3 颗粒表面呈光滑球形,且颗粒间独立性较强,无明显重叠粘接现象;从图3(b)可以看出,球形 Al_2O_3 颗粒在经过改性处理之后,表面出现一层较为粗糙的颗粒状表面膜物质(箭头所示),表明在经过硅烷偶联剂的表面处理后, Al_2O_3 颗粒表面成功嫁接上有机改性层。



(a)改性前

(b)改性后

图3 改性前和改性后 Al_2O_3 的扫描电镜图

Fig.3 SEM of alumina particles before and after modification

2.2 混合填料的形貌特征

图4(a)为CNT的SEM图,可以看出,CNT之间发生相互接触和聚集,管径为 50 nm 左右,长度为 $300\sim 500\text{ nm}$ 。将 Al_2O_3 和CNT混合后,用扫描电镜观测其形貌,结果如图4(b)所示。从图4(b)发现经过混合之后的两种填料基本可以互相均匀地分散在对方之间,但是依旧存在一些具有高比表面能和长径比的CNT相互团聚现象。图4(c)为两种填料混合后更细致的放大图像,发现柔性比较高的CNT附着在 Al_2O_3 表面及其颗粒间隙间,这种位置配合可以通过大粒径的 Al_2O_3 阻隔CNT之间的接触,缓解CNT在复合材料中的团聚现象,使更好的发挥导热作用。同时,附着在 Al_2O_3 表面的CNT可以改善 Al_2O_3 颗粒之间的接触状态以及 Al_2O_3 -SR界面的热传输效率使混合填料的导热性能提升效果更好。

将CNT与 Al_2O_3 的混合填料填充至SR基体,对其整体形貌和内部填料的分布情况进行观察,结果如图4(d)所示。从图4(d)可以看出,混合填料在SR基体中分布较为均匀,填料之间产生相互作用,形成网状结构的导热通道,对热量在填料与SR中的传导有着积极作用,有利于提高复合材料的导热性能。从图4(e)可以看出,CNT独特的长管状结构有利于热量沿着轴向高效的进行传输,若该长管结构与大粒径的 Al_2O_3 颗粒互相作用,缠绕在多个颗粒之间或者连接两个未接触的颗粒(如图4(f)所示),将会使其原本未连通的导热通道发生变化,进而提高传热效率,改善复合材料的导热性能。

2.3 复合材料的性能

2.3.1 复合材料的导热性能

在填料体系中引入CNT,将其与改性后的 Al_2O_3 进行混合填充,其中,CNT的质量分数固定为 0.3% ,改性 Al_2O_3 的总质量分数设定为 $2\%\sim 10\%$,测试对应的热导率,结果如图5(a)所示。从图5(a)可以看出,填充未改性 Al_2O_3 的SR复合材料(A/SR)比

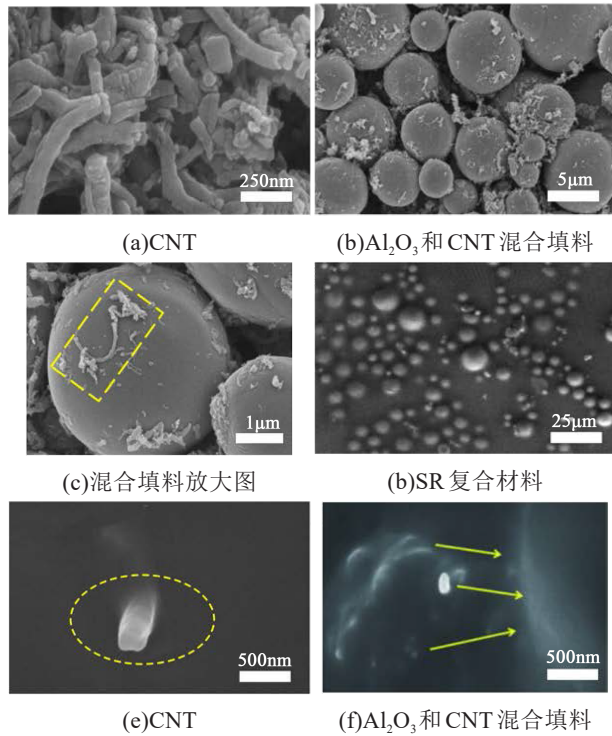
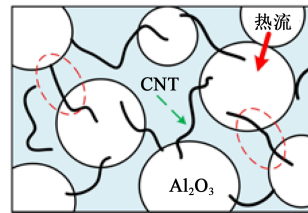
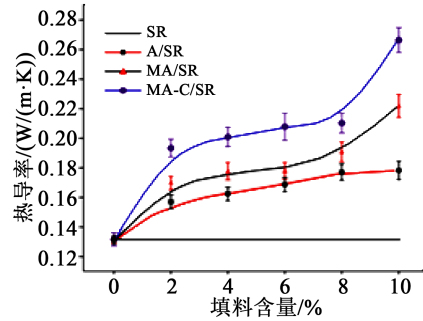


图4 CNT、混合填料及SR复合材料的扫描电镜
Fig.4 SEM of carbon nanotubes, mixed filler, and silicone rubber composites

未填充的SR具有更高的导热性能,但由于其含量较低,粒子之间的相互作用弱,未形成导热网络,导热效果提升有限,在未改性 Al_2O_3 质量分数为10%时,A/SR热导率仅为 $0.175\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,相比SR的热导率仅提升了32.6%。对 Al_2O_3 表面进行改性可以进一步提高复合材料(MA/SR)的导热系数,这是由于表面改性促进了 Al_2O_3 颗粒与SR的融合,有助于热量的快速传输,使MA/SR具有更高的热导率,在改性 Al_2O_3 质量分数为10%时,热导率为 $0.219\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,相比SR的热导率提升了65.9%。而在填料中添加CNT后的复合材料(MA-C/SR)的热导率有显著的提升,在偶合填料质量分数为10%时,热导率高达 $0.268\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,相比SR的热导率提升了103.1%。主要原因是CNT本身具有比 Al_2O_3 填料更高的热导率,且CNT的引入使得填料在间距较大的情况下连接形成导热通道,大部分热流将沿着由相互接触的颗粒形成的导热路径方向通过,路径越完整,复合材料的热导率越高,如图5(b)所示。将CNT引入 Al_2O_3 /SR混合物中,分散在 Al_2O_3 颗粒周围的CNT不仅可以防止 Al_2O_3 聚集,还可以充当桥接在相邻颗粒间的桥梁,降低界面热阻,完善热传导路径,因此MA-C/SR复合材料表现出最佳的导热性能。



(b) Al_2O_3 颗粒和CNT分散在SR基质中的示意图

图5 复合材料的热导率和 Al_2O_3 颗粒和CNT分散在SR基质中的示意图

Fig.5 Thermal conductivity of composites and schematic diagram of Al_2O_3 particles and CNT dispersed in SR

2.3.2 复合材料的介电性能

改性 Al_2O_3 与CNT混合物填充SR复合材料的介电性能如图6所示。从图6可以看出,复合材料的体积电阻率随着混合填料填充量的提升而下降,在填料质量分数为10%时,体积电阻率依旧高达 $10.5\times 10^{12}\ \Omega\cdot\text{cm}$,超过常规电绝缘体材料的体积电阻率,能够维持电绝缘性能。增加 Al_2O_3 与CNT的填充量,复合材料的相对介电常数变化很小。所以改性 Al_2O_3 与CNT混合物填充的SR复合材料仍可充当绝缘材料。

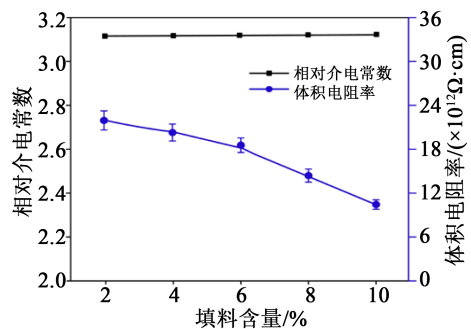


图6 复合材料的介电性能

Fig.6 Dielectric properties of composites

2.3.3 复合材料的邵氏硬度和杨氏模量

图7为SR、A/SR、MA/SR及MA-C/SR的邵氏A硬度和杨氏模量,填料质量分数均为10%。从图7

可以看出,填料可以改善SR的力学性能,其中MA/SR复合材料的力学性能比A/SR复合材料更优异,主要原因是改性 Al_2O_3 表面与SR有更好的相容性, Al_2O_3 官能团与SR链形成牢固的化学连接,从而导致强大的界面相互作用,应力可以有效地从SR基体转移到 Al_2O_3 填料。在改性 Al_2O_3 填充SR基体中进一步加入CNT,CNT独特的长管状结构可以连接相邻未接触的大颗粒 Al_2O_3 ,或者防止 Al_2O_3 小颗粒团聚,使复合材料的力学性能得到进一步提升。

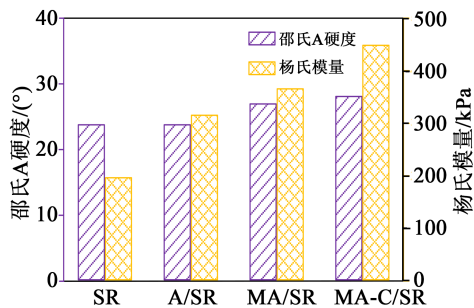


图7 复合材料的邵氏A硬度和杨氏模量

Fig.7 Shore A hardness and Young's modulus of composites

3 结论

引入微米/纳米组合填料可以显著提升SR复合材料的电气特性。 Al_2O_3 表面改性处理形成的粘层可以有效提高其与SR基质的相容性,使 Al_2O_3 微米颗粒更均匀地分散在基质中,增强了其与基质的相互作用。再填充少量纳米CNT,可以有效地防止 Al_2O_3 颗粒的团聚,构建更完整的传热通道和网格结构,在协调效应的影响下增强了SR的热导率和力学性能。综上所述,本研究制备的SR复合材料不仅可应用于带电作业机器人的机械臂外壳及本体装置的绝缘防护,亦可用作电子电气相关领域里面的绝缘散热填充材料。

参考文献:

- [1] 赵潇. 电子元器件散热方法研究[J]. 工程技术(引文版),2016,25(2):8.
- [2] 丁孝均,赵云峰. 界面导热材料研究进展[J]. 宇航材料工艺,2010,40(6):5-9.
- [3] 杨静晖,柏奇琪,张楠,等. 导热绝缘高分子复合材料的研究进展[J]. 绝缘材料,2017,50(8):14-21.
- [4] 李福君. 导热高分子材料的研究与应用[J]. 化工管理,2017(1):209.
- [5] WANG Z H, LU Y L, LIU J, et al. Preparation of nano-zinc oxide/EPDM composites with both good thermal conductivity and mechanical properties[J]. Journal of Applied Polymer Science,2011,119(2):1144-1155.
- [6] WANG Z H, LU Y L, DING J B, et al. Preparation of nano-reinforced thermal conductive natural rubber composites[J]. Polymer Composites,2016,37(3):771-781.
- [7] URAIWAN P, ANONGNAT S. Effective thermal conductivity of 3,5-diaminobenzoyl-functionalized multiwalled carbon nanotubes/epoxy composites[J]. Journal of Applied Polymer Science,2013,130(5):3184-3196.
- [8] HUANG X Y, JIANG P K, XIE L Y. Ferroelectric polymer/silver nanocomposites with high dielectric constant and high thermal conductivity[J]. Applied Physics Letters,2009,95(24):242901.
- [9] MAMUNYA Y P, DAVYDENKO V V, PISSIS P, et al. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders[J]. European Polymer Journal,2002,38(9):1887-1897.
- [10] LI Z G, CHEN H, ZHU Z H, et al. Study on thermally conductive ESBR vulcanizates[J]. Polymer Bulletin,2011,67(6):1091-1104.
- [11] 杨志强,郝留成,李小红,等. 可分散性纳米二氧化硅改性高压绝缘用环氧树脂的研究[J]. 绝缘材料,2006,39(1):7-10.
- [12] ZHANG X G, GAI P X, ZHANG B K, et al. Thermal conductivity of rubber composite materials with a hybrid AlN/carbon fiber filler[J]. Science Bulletin,2018,63:2403-2410.
- [13] 徐随春,赵春宝. 环氧树脂/改性氮化硼导热复合材料的制备与性能研究[J]. 绝缘材料,2017,50(5):16-20.
- [14] ZHOU W Y, QI S H, TU C C, et al. Effect of the particle size of Al_2O_3 on the properties of filled heat-conductive silicone rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science,2007,104(2):1312-1318.
- [15] HAZIZAN M A, JEEFFERIE A R, HUI L O, et al. Effect of various coupling agents on properties of alumina-filled PP composites[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites,2006,25(7):745-759.
- [16] NAMITHA L K, CHAMESWARAY J, ANANTHAKUMAR S, et al. Effect of micro- and nano-fillers on the properties of silicone rubber-alumina flexible microwave substrate[J]. Ceramics International,2013,39(6):7077-7087.
- [17] MAO Y Y, WEN S P, CHEN Y L, et al. High performance graphene oxide based rubber composites[J]. Scientific Reports,2013,3:2508-2515.
- [18] LIN Y, LIU S Q, PENG J, et al. The filler-rubber interface and reinforcement in styrene butadiene rubber composites with graphene/silica hybrids: A quantitative correlation with the constrained region[J]. Composites Part A Applied Science and Manufacturing,2016,86:19-30.
- [19] CHEN Y Z, LIN Y, LUO Y F, et al. Morphology and performance of styrene butadiene rubber filled with modified graphite nanoplatelet and carbon black[J]. Polymers for Advanced Technologies,2016,27(6):830-840.