



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112646249 A

(43) 申请公布日 2021.04.13

---

(21) 申请号 202011534884.0 *C08K 7/24* (2006.01)  
(22) 申请日 2020.12.22 *C08K 3/38* (2006.01)  
(71) 申请人 常明伟 *C08K 3/28* (2006.01)  
地址 266590 山东省青岛市黄岛区前湾港 *C08K 3/22* (2006.01)  
路335号 *C08K 3/34* (2006.01)  
*C08K 5/3492* (2006.01)  
(72) 发明人 常明伟 *C09K 5/14* (2006.01)  
(74) 专利代理机构 北京国坤专利代理事务所  
(普通合伙) 11491  
代理人 王峰刚  
(51) Int. Cl.  
*C08L 15/00* (2006.01)  
*C08L 83/08* (2006.01)  
*C08L 71/03* (2006.01)  
*C08K 13/04* (2006.01)  
*C08K 7/10* (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

---

(54) 发明名称

一种绝缘导热橡胶复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种绝缘导热橡胶复合材料,由如下重量份的各成分制备而成:端氨基超支化聚硅氧烷HPSi-NH<sub>2</sub>20-30份、环氧丁腈橡胶50-70份、氯醇橡胶15-25份、N,N',N''-三-(四-(十六烷基)-三聚氰胺基乙基)-三聚氰胺5-8份、氧化铝纳米管4-7份、硼化硅纳米粉2-4份、碳化硅纤维3-7份、无机填料100-150份、荷负电偶联剂3-5份。本发明还提供了一种所述绝缘导热橡胶复合材料的制备方法。本发明公开的绝缘导热橡胶复合材料综合性能和性能稳定性佳,绝缘导热效果显著,机械力学性能和耐老化性能好。

1. 一种绝缘导热橡胶复合材料,其特征在于,由如下重量份的各成分制备而成:端氨基超支化聚硅氧烷HPSi-NH<sub>2</sub>20-30份、环氧丁腈橡胶50-70份、氯醇橡胶15-25份、N,N',N''-三-(四-(十六烷基)-三聚氰胺基乙基)-三聚氰胺5-8份、氧化铝纳米管4-7份、硼化硅纳米粉2-4份、碳化硅纤维3-7份、无机填料100-150份、荷负电偶联剂3-5份。

2. 根据权利要求1所述的绝缘导热橡胶复合材料,其特征在于,所述荷负电偶联剂为三乙氧硅基丙基马来酸、三乙氧基硅基乙酸、N-(三甲氧基硅丙基)乙二胺三乙酸钠盐中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的绝缘导热橡胶复合材料,其特征在于,所述无机填料为氮化铝、氧化镁、氧化铝、氮化硅中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的绝缘导热橡胶复合材料,其特征在于,所述无机填料的粒径为400-800目。

5. 根据权利要求1所述的绝缘导热橡胶复合材料,其特征在于,所述碳化硅纤维的直径为10 $\mu$ m,平均长度为320 $\mu$ m。

6. 根据权利要求1所述的绝缘导热橡胶复合材料,其特征在于,所述硼化硅纳米粉的粒径为300-600nm。

7. 根据权利要求1所述的绝缘导热橡胶复合材料,其特征在于,所述氯醇橡胶为T-65氯醇橡胶、C-75氯醇橡胶、H-65氯醇橡胶中的至少一种。

8. 根据权利要求1所述的绝缘导热橡胶复合材料,其特征在于,所述环氧丁腈橡胶为ETBN 1300X40环氧丁腈橡胶、ETBN 1300X68环氧丁腈橡胶中的至少一种。

9. 一种根据权利要求1-8任一项所述的绝缘导热橡胶复合材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:将各组分按重量份混合,得到混合料,然后将混合料加入双螺杆挤出机中进行共混挤出,并迅速置于模具上,于170-190 $^{\circ}$ C温度、25-35MPa压力下模压10-15分钟,制得绝缘导热橡胶复合材料。

## 一种绝缘导热橡胶复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及复合材料技术领域,尤其涉及一种绝缘导热橡胶复合材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着微电子集成与组装技术的飞速发展,电子产品的电路设计越来越复杂,呈密集化、小型化趋势。电子元器件和逻辑电路的体积成千万倍地缩小,而工作频率急剧增加,此时电子设备所产生的热量迅速积累和增加,工作环境温度也向高温方向迅速变化,这些热量若不能及时排出,积聚到一定程度势必会对电子电器的元器件及设备本身造成损害。因此,研制高导热材料势在必行。

[0003] 电子元器件用导热材料还要求具有良好的绝缘性。目前,市面上的绝缘导热材料琳琅满目,其中较为常见的一种为绝缘导热材料为绝缘导热橡胶复合材料,这类材料是在橡胶基体材料中填充导热填料制成。橡胶本身具有绝缘性,但是导热填充材料通常会影响到其绝缘性能。如金属粉、石墨、碳纤维、碳纳米管、碳纤维等非绝缘型的填料,能够提高橡胶材料的导热性,但也会导致橡胶材料的绝缘性明显降低,甚至转变成为导电材料。现有的绝缘导热橡胶复合材料或多或少存在导热性、物理性能和绝缘性不能同时兼顾,机械力学性能不佳,耐候性、耐紫外线性能不好,寿命不长,易破损,制备成本较高,综合性能和性能稳定性有待进一步提高的缺陷。

[0004] 申请号为201310372003.3,名称为“一种高导热绝缘导热硅胶垫片及其制备方法”的中国专利申请,其按重量份计的以下原料:球形氧化铝600-1000份,甲基乙基硅橡胶5-15份、二甲基硅油30-70份、含氢硅油2-15份、催化剂0.5-1.5份,其虽然具有良好的绝缘性能和导热性能,但是由于该配方比例中使用了较大比例的二甲基硅油,导致硅胶垫片在使用的过程中容易析出,导致硅胶制品出现龟裂、硬化等不良现象。

[0005] 因此,开发一种综合性能和性能稳定性佳,绝缘导热效果显著,机械力学性能和耐老化性能好的绝缘导热橡胶复合材料显得尤为重要。

### 发明内容

[0006] 为了克服现有技术中的缺陷,本发明提供一种综合性能和性能稳定性佳,绝缘导热效果显著,机械力学性能和耐老化性能好的绝缘导热橡胶复合材料。同时,本发明还提供了一种所述绝缘导热橡胶复合材料的制备方法,该制备方法工艺简单易行,原料易得,对设备和反应条件要求不高,制备效率高,耗能少,适合大规模生产。

[0007] 为达到上述发明目的,本发明采用的技术方案是,一种绝缘导热橡胶复合材料,由如下重量份的各成分制备而成:端氨基超支化聚硅氧烷HPSi-NH<sub>2</sub> 20-30份、环氧丁腈橡胶50-70份、氯醇橡胶15-25份、N,N',N''-三-(四-(十六烷基)-三聚氰胺基乙基)-三聚氰胺5-8份、氧化铝纳米管4-7份、硼化硅纳米粉2-4份、碳化硅纤维3-7份、无机填料100-150份、荷负电偶联剂3-5份。

[0008] 优选的,所述荷负电偶联剂为三乙氧硅基丙基马来酸、三乙氧基硅基乙酸、N-(三甲氧基硅丙基)乙二胺三乙酸钠盐中的至少一种。

[0009] 优选的,所述无机填料为氮化铝、氧化镁、氧化铝、氮化硅中的至少一种。

[0010] 优选的,所述无机填料的粒径为400-800目。

[0011] 优选的,所述碳化硅纤维的直径为10 $\mu$ m,平均长度为320 $\mu$ m。

[0012] 优选的,所述硼化硅纳米粉的粒径为300-600nm。

[0013] 优选的,所述氧化铝纳米管是按申请号为201710574181.2的中国发明专利实施例1中的方法制成的氧化铝纳米管。

[0014] 优选的,所述N,N',N''-三-(四-(十六烷基)-三聚氰胺基乙基)-三聚氰胺是按申请号为200910188561.8的中国发明专利实施例4中的方法制成的N,N',N''-三-(四-(十六烷基)-三聚氰胺基乙基)-三聚氰胺。

[0015] 优选的,所述氯醇橡胶为T-65氯醇橡胶、C-75氯醇橡胶、H-65氯醇橡胶中的至少一种。

[0016] 优选的,所述环氧丁腈橡胶为ETBN 1300X40环氧丁腈橡胶、ETBN1300X68环氧丁腈橡胶中的至少一种。

[0017] 优选的,所述端氨基超支化聚硅氧烷HPSi-NH<sub>2</sub>为按申请号为201910338290.3的中国发明专利实施例1的方法制成的端氨基超支化聚硅氧烷HPSi-NH<sub>2</sub>。

[0018] 本发明的另一个目的,在于提供一种所述绝缘导热橡胶复合材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:将各组分按重量份混合,得到混合料,然后将混合料加入双螺杆挤出机中进行共混挤出,并迅速置于模具上,于170-190 $^{\circ}$ C温度、25-35MPa压力下模压10-15分钟,制得绝缘导热橡胶复合材料。

[0019] 采用上述技术方案所产生的有益效果在于:

[0020] (1) 本发明提供的绝缘导热橡胶复合材料的制备方法,该制备方法工艺简单易行,原料易得,对设备和反应条件要求不高,制备效率高,耗能少,适合大规模生产。

[0021] (2) 本发明提供的绝缘导热橡胶复合材料,克服了现有的绝缘导热橡胶复合材料或多或少存在导热性、物理性能和绝缘性不能同时兼顾,机械力学性不佳,耐候性、耐紫外线性能不好,寿命不长,易破损,制备成本较高,综合性能和性能稳定性有待进一步提高的缺陷;通过各组分协同作用,使得制成的绝缘导热橡胶复合材料综合性能和性能稳定性佳,绝缘导热效果显著,机械力学性能和耐老化性能好。

[0022] (3) 本发明提供的绝缘导热橡胶复合材料,结合了聚硅氧烷、丁腈橡胶、氯醇橡胶优异的绝缘性能、耐老化性能和综合性能,端氨基超支化聚硅氧烷HPSi-NH<sub>2</sub>上的端氨基在材料成型阶段易与环氧丁腈橡胶和N,N',N''-三-(四-(十六烷基)-三聚氰胺基乙基)-三聚氰胺上的环氧基发生环氧开环反应,氯醇橡胶上的氯基能与N,N',N''-三-(四-(十六烷基)-三聚氰胺基乙基)-三聚氰胺上的氨基发生季铵化反应形成季铵盐阳离子结构,形成的季铵盐阳离子结构能与荷负电偶联剂上的羧基以离子键形式连接,从而使得整个材料形成三维网络交联结构,有效改善了材料的综合性能和性能稳定性,使得具有导热功能的填料与橡胶基材均匀分散,形成较好的导热桥,有效改善复合材料的导热性能。

[0023] (4) 本发明提供的绝缘导热橡胶复合材料,端氨基超支化聚硅氧烷HPSi-NH<sub>2</sub>结构和N,N',N''-三-(四-(十六烷基)-三聚氰胺基乙基)-三聚氰胺结构的引入,与腈基、侧基氯

原子协同作用,能改善热老化性能、耐臭氧性能、耐曲挠和弹性,使得材料耐油、耐溶剂、阻燃性能更佳,另外,还能提高绝缘性能。

[0024] (5)本发明提供的绝缘导热橡胶复合材料,氧化铝纳米管的添加使得导热性能更佳,与硼化硅纳米粉、碳化硅纤维、无机填料协同作用,不仅能改善机械力学性能,还能提高其导热和绝缘性。

### 具体实施方式

[0025] 为了使本技术领域人员更好地理解本发明的技术方案,并使本发明的上述特征、目的以及优点更加清晰易懂,下面结合实施例对本发明做进一步的说明。实施例仅用于说明本发明而不用来限制本发明的范围。

[0026] 本发明下述实施例中所使用的氧化铝纳米管是按申请号为201710574181.2的中国发明专利实施例1中的方法制成的氧化铝纳米管;所述N,N',N''-三-(四-(十六烷基)-三聚氰胺基乙基)-三聚氰胺是按申请号为200910188561.8的中国发明专利实施例4中的方法制成的N,N',N''-三-(四-(十六烷基)-三聚氰胺基乙基)-三聚氰胺;所述端氨基超支化聚硅氧烷HPSi-NH<sub>2</sub>为按申请号为201910338290.3的中国发明专利实施例1的方法制成的端氨基超支化聚硅氧烷HPSi-NH<sub>2</sub>。其他原料均为商业购买。

#### [0027] 实施例1

[0028] 一种绝缘导热橡胶复合材料,由如下重量份的各成分制备而成:端氨基超支化聚硅氧烷HPSi-NH<sub>2</sub>20份、环氧丁腈橡胶50份、氯醇橡胶15份、N,N',N''-三-(四-(十六烷基)-三聚氰胺基乙基)-三聚氰胺5份、氧化铝纳米管4份、硼化硅纳米粉2份、碳化硅纤维3份、无机填料100份、荷负电偶联剂3份。

[0029] 所述荷负电偶联剂为三乙氧硅基丙基马来酸;所述无机填料为氮化铝;所述无机填料的粒径为400目;所述碳化硅纤维的直径为10μm,平均长度为320μm;所述硼化硅纳米粉的粒径为300nm。

[0030] 所述氯醇橡胶为T-65氯醇橡胶;所述环氧丁腈橡胶为ETBN 1300X40环氧丁腈橡胶。

[0031] 一种所述绝缘导热橡胶复合材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:将各组分按重量份混合,得到混合料,然后将混合料加入双螺杆挤出机中进行共混挤出,并迅速置于模具上,于170℃温度、25MPa压力下模压10分钟,制得绝缘导热橡胶复合材料。

#### [0032] 实施例2

[0033] 一种绝缘导热橡胶复合材料,由如下重量份的各成分制备而成:端氨基超支化聚硅氧烷HPSi-NH<sub>2</sub>22份、环氧丁腈橡胶55份、氯醇橡胶17份、N,N',N''-三-(四-(十六烷基)-三聚氰胺基乙基)-三聚氰胺6份、氧化铝纳米管5份、硼化硅纳米粉2.5份、碳化硅纤维4份、无机填料110份、荷负电偶联剂3.5份。

[0034] 所述荷负电偶联剂为三乙氧基硅基乙酸;所述无机填料为氧化镁;所述无机填料的粒径为500目;所述碳化硅纤维的直径为10μm,平均长度为320μm;所述硼化硅纳米粉的粒径为400nm;所述氯醇橡胶为C-75氯醇橡胶;所述环氧丁腈橡胶为ETBN1300X68环氧丁腈橡胶。

[0035] 一种所述绝缘导热橡胶复合材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:将各组分

分按重量份混合,得到混合料,然后将混合料加入双螺杆挤出机中进行共混挤出,并迅速置于模具上,于175℃温度、27MPa压力下模压12分钟,制得绝缘导热橡胶复合材料。

#### [0036] 实施例3

[0037] 一种绝缘导热橡胶复合材料,由如下重量份的各成分制备而成:端氨基超支化聚硅氧烷HPSi-NH<sub>2</sub>25份、环氧丁腈橡胶60份、氯醇橡胶20份、N,N',N''-三-(四-(十六烷基)-三聚氰胺基乙基)-三聚氰胺6.5份、氧化铝纳米管5.5份、硼化硅纳米粉3份、碳化硅纤维5份、无机填料130份、荷负电偶联剂4份。

[0038] 所述荷负电偶联剂为N-(三甲氧基硅丙基)乙二胺三乙酸钠盐;所述无机填料为氧化铝;所述无机填料的粒径为600目;所述碳化硅纤维的直径为10μm,平均长度为320μm;所述硼化硅纳米粉的粒径为450nm;所述氯醇橡胶为H-65氯醇橡胶;所述环氧丁腈橡胶为ETBN 1300X40环氧丁腈橡胶。

[0039] 一种所述绝缘导热橡胶复合材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:将各组分按重量份混合,得到混合料,然后将混合料加入双螺杆挤出机中进行共混挤出,并迅速置于模具上,于180℃温度、30MPa压力下模压13分钟,制得绝缘导热橡胶复合材料。

#### [0040] 实施例4

[0041] 一种绝缘导热橡胶复合材料,由如下重量份的各成分制备而成:端氨基超支化聚硅氧烷HPSi-NH<sub>2</sub>28份、环氧丁腈橡胶67份、氯醇橡胶23份、N,N',N''-三-(四-(十六烷基)-三聚氰胺基乙基)-三聚氰胺7.5份、氧化铝纳米管6.5份、硼化硅纳米粉3.5份、碳化硅纤维6.5份、无机填料140份、荷负电偶联剂4.5份。

[0042] 所述荷负电偶联剂为三乙氧硅基丙基马来酸、三乙氧硅基乙酸、N-(三甲氧基硅丙基)乙二胺三乙酸钠盐按质量比1:3:2混合而成;所述无机填料为氮化铝、氧化镁、氧化铝、氮化硅按质量比1:2:1:3混合而成;所述无机填料的粒径为700目;所述碳化硅纤维的直径为10μm,平均长度为320μm;所述硼化硅纳米粉的粒径为550nm;所述氯醇橡胶为T-65氯醇橡胶、C-75氯醇橡胶、H-65氯醇橡胶按质量比1:3:2混合而成;所述环氧丁腈橡胶为ETBN 1300X40环氧丁腈橡胶、ETBN 1300X68环氧丁腈橡胶按质量比3:5混合而成。

[0043] 一种所述绝缘导热橡胶复合材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:将各组分按重量份混合,得到混合料,然后将混合料加入双螺杆挤出机中进行共混挤出,并迅速置于模具上,于185℃温度、33MPa压力下模压14分钟,制得绝缘导热橡胶复合材料。

#### [0044] 实施例5

[0045] 一种绝缘导热橡胶复合材料,由如下重量份的各成分制备而成:端氨基超支化聚硅氧烷HPSi-NH<sub>2</sub>30份、环氧丁腈橡胶70份、氯醇橡胶25份、N,N',N''-三-(四-(十六烷基)-三聚氰胺基乙基)-三聚氰胺8份、氧化铝纳米管7份、硼化硅纳米粉4份、碳化硅纤维7份、无机填料150份、荷负电偶联剂5份。

[0046] 所述荷负电偶联剂为三乙氧硅基丙基马来酸;所述无机填料为氮化硅;所述无机填料的粒径为800目;所述碳化硅纤维的直径为10μm,平均长度为320μm;所述硼化硅纳米粉的粒径为600nm;所述氯醇橡胶为T-65氯醇橡胶;所述环氧丁腈橡胶为ETBN 1300X68环氧丁腈橡胶。

[0047] 一种所述绝缘导热橡胶复合材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:将各组分按重量份混合,得到混合料,然后将混合料加入双螺杆挤出机中进行共混挤出,并迅速置

于模具上,于190℃温度、35MPa压力下模压15分钟,制得绝缘导热橡胶复合材料。

[0048] 对比例1

[0049] 本例提供一种绝缘导热橡胶复合材料,其配方和制备方法与实施例1中的基本相同,不同的是:其中没有添加氧化铝纳米管。

[0050] 对比例2

[0051] 本例提供一种绝缘导热橡胶复合材料,其配方和制备方法与实施例1中的基本相同,不同的是:其中没有添加硼化硅纳米粉和碳化硅纤维。

[0052] 对比例3

[0053] 本例提供一种绝缘导热橡胶复合材料,其配方和制备方法与实施例1中的基本相同,不同的是:其中没有添加N,N',N''-三-(四-(十六烷基)-三聚氰胺基乙基)-三聚氰胺。

[0054] 对比例4

[0055] 本例提供一种绝缘导热橡胶复合材料,其配方和制备方法与实施例1中的基本相同,不同的是:其中没有添加氯醇橡胶。

[0056] 对比例5

[0057] 本例提供一种绝缘导热橡胶复合材料,其配方和制备方法与实施例1中的基本相同,不同的是:其中没有添加端氨基超支化聚硅氧烷HPSi-NH<sub>2</sub>。

[0058] 将以上实施例1-5及对比例1-5中的绝缘导热橡胶复合材料进行性能测试,测试结果见表1,测试方法如下:根据GB/T11205-2009测试热导率,根据GB/T 528-1998的标准测试拉伸强度,根据GB/T 1410-2006的标准测试体积电阻率。所述耐热老化性是在经过70℃×96h老化后拉伸强度的变化率来表征,测试标准参见GB-T3512-2001。

[0059] 表1绝缘导热橡胶复合材料性能测试结果

检测项目	热导率	拉伸强度	耐热老化性能	体积电阻率
单位	W/(m·K)	MPa	%	Ω·cm
实施例1	2.69	18.5	-7	3.1×10 <sup>15</sup>
实施例2	2.73	19.1	-5	3.4×10 <sup>15</sup>
实施例3	2.77	19.8	-4	3.8×10 <sup>15</sup>
实施例4	2.82	20.4	-4	4.1×10 <sup>15</sup>
实施例5	2.85	21.0	-3	4.3×10 <sup>15</sup>
对比例1	1.97	12.3	-8	8.2×10 <sup>14</sup>
对比例2	1.82	11.6	-9	5.5×10 <sup>14</sup>
对比例3	2.42	13.4	-18	3.6×10 <sup>13</sup>
对比例4	2.48	15.1	-14	2.3×10 <sup>13</sup>
对比例5	2.37	12.5	-16	1.5×10 <sup>13</sup>

[0061] 从表1可见,本发明实施例公开的绝缘导热橡胶复合材料具有更加优异的绝缘、导热和耐热老化性能,且拉伸强度更大,这是各组分协同作用的结果。

[0062] 以上显示和描述了本发明的基本原理和主要特征和本发明的优点。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其

等效物界定。