

碳纤维对顺丁橡胶导热性能的影响

陶 慧, 陈双俊, 张 军*

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

摘要:研究碳纤维用量对碳纤维/顺丁橡胶(BR)复合材料性能的影响。结果表明:随着碳纤维用量的增大,碳纤维/BR复合材料的 M_H 和门尼粘度增大,加工性能下降;热导率明显增大,导热性能提高;邵尔A型硬度和拉伸强度逐渐增大,拉断伸长率、拉断永久变形和撕裂强度均先增大后减小。

关键词:碳纤维;顺丁橡胶;导热性能;物理性能

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ333.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)05-0265-05

导热橡胶是侧重导热性能的一类橡胶基复合材料,用于航天航空制造与电子电器元件接触的部件及需要散热的场所^[1-2]。由于橡胶为热和电的不良导体,为了制造具有优良综合性能的导热材料,一般都采用高导热性能的金属或无机填料对橡胶进行填充^[3]。对于填充型导热橡胶,填料的热导率、尺寸及其在基体中的分散状况对橡胶制品的导热性能影响较大。

碳纤维是碳质量分数为0.9以上的纤维状碳材料。碳纤维及其复合材料具有高强度、高模量、耐高温、耐腐蚀、耐疲劳、抗蠕变、导电、导热、密度小和热膨胀系数小等优异性能,因此它既能作为结构材料,又能作为功能材料,已被广泛应用于航空、航天、交通、体育休闲用品、医疗、机械、纺织等各领域^[4-5]。由于填充热导率高的填料是获取高导热有机基复合材料的常用方法之一^[6],而碳纤维的热导率高达 $26\text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ ^[7],因此为寻找导热填料来提高橡胶导热性能提供了可能的途径。

本工作选用碳纤维为导热填料,研究碳纤维用量对碳纤维/顺丁橡胶(BR)复合材料性能及微观结构的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

BR,牌号9000,中国石化上海高桥分公司产

作者简介:陶慧(1987—),女,江苏泰州人,南京工业大学在读硕士研究生,主要从事导热橡胶的研究。

* 通信联系人

品;碳纤维,粒径为 $48\text{ }\mu\text{m}$,南京瑞迪森复合材料有限公司产品;防老剂RD,南京化学工业有限公司化工厂产品;防老剂MB,南京六合化工厂一厂产品;硬脂酸,上海连康明化工有限公司产品。

1.2 基本配方

BR 100,氧化锌 5,硬脂酸 1.5,防老剂RD 1,防老剂MB 1,硫黄 2.5,促进剂CZ 0.8,促进剂DM 0.8,碳纤维 变量。

1.3 主要设备与仪器

SK-160B型两辊开炼机,上海橡胶机械厂产品;QLB 350×350×2型25 t平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品;MDR-2000型智能电脑型硫化仪,无锡市蠡园电子化工设备有限公司产品;CMT5254型电子万能试验机,深圳市新三思材料检测有限公司产品;邵氏A型硬度计,江苏明珠试验机械有限公司产品;JSM-5610LV型扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社产品;TSP2500型导热系数测试仪,瑞士Hot Disk公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 碳纤维的干燥处理

将碳纤维置于 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘4~5 h取出。

1.4.2 碳纤维/BR复合材料的制备

先在开炼机上加入BR并使之包辊后依次加入碳纤维、氧化锌、硬脂酸、防老剂、促进剂和硫黄等,填料初步分散后,进行3次薄通打包,确保填料、助剂和BR混合均匀后从开炼机上取下胶料,在室温下冷却待用。

试样在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为 150 ℃/10 MPa×20 min。

1.5 测试分析

1.5.1 硫化特性

硫化特性按 GB/T 9869—1997《橡胶胶料硫化特性的测定(圆盘振荡硫化仪法)》进行测试,温度设定为 150 ℃。

1.5.2 物理性能

各项物理性能均按相应国家标准进行测试。

1.5.3 热导率

先将试样制成厚度为 1 cm、直径为 6 cm 的圆柱形,然后对试样进行热导率测试。

1.5.4 SEM 分析

将试样在液氮中淬断,断面喷金后,观察碳纤维在 BR 中的分散和界面结构。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

碳纤维用量对碳纤维/BR 复合材料硫化曲线的影响如图 1 所示。

硫化初期转矩先有一个下降的趋势,这是由于混炼胶受热软化所致。随着硫化时间的延长,大分子链开始发生交联反应,导致转矩逐渐增大^[8]。 M_H 可以反映硫化胶的最终硫化状态。从图 1 可以看出,随着碳纤维用量的增大,复合材料的 M_H 明显增大。当碳纤维用量小于 100 份时,随着碳纤维用量的增大,复合材料的硫化速度基本呈增大趋势;当碳纤维用量大于 100 份时,复合材料的硫化速度明显变慢。这是由于碳纤维用量

过大时,碳纤维在橡胶基体中不易分散均匀,胶料的粘度增大,流动性能下降,因此硫化速度减缓。

2.2 门尼粘度

碳纤维用量对碳纤维/BR 复合材料门尼粘度的影响如图 2 所示。

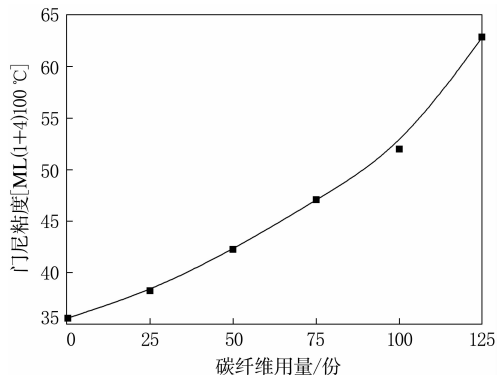


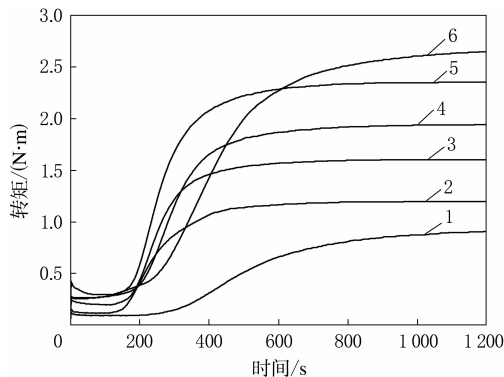
图2 碳纤维用量对碳纤维/BR 复合材料门尼粘度的影响

从图 2 可以看出,随着碳纤维用量的增大,复合材料的门尼粘度呈增大趋势。当碳纤维用量超过 100 份时,复合材料的门尼粘度急速增大;当碳纤维用量为 125 份时,复合材料的门尼粘度达到 63,说明碳纤维的高用量削弱了复合材料的加工性能。当碳纤维用量过大时,胶料的粘度增大,混炼和硫化成型都较困难。因此从加工性能来看,碳纤维的用量不宜超过 125 份。

2.3 导热性能

碳纤维用量对碳纤维/BR 复合材料热导率的影响如图 3 所示。

从图 3 可以看出,随着碳纤维用量的增大,复



碳纤维用量/份:1—0;2—25;3—50;4—75;5—100;6—125。

图1 碳纤维用量对碳纤维/BR 复合材料硫化曲线的影响

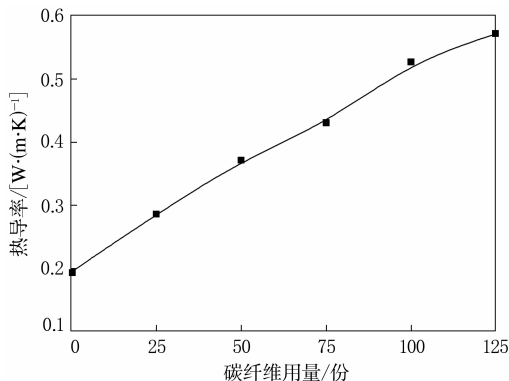


图3 碳纤维用量对碳纤维/BR 复合材料热导率的影响

合材料的热导率明显增大。当碳纤维用量从 0 份增大到 125 份时,复合材料的热导率由 $0.194\ 7\ \text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 增大至 $0.572\ 2\ \text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$, 增加了 193%。当碳纤维用量小于 50 份时,复合材料的热导率增幅较大。这是由于导热性能优良的碳纤维填充橡胶基体后,当达到某一填充量临界值时,填料开始在 BR 中逐渐形成连续的导热网链。随着填料用量的不断增大,填料堆积更加紧密,使得热流通路得到加强。此时高导热的填料在复合材料的热导率中起主导作用,热导率的增幅较大;当填料用量继续增大时,复合材料的热导率增幅减小。这可能是由于碳纤维表面光滑,与橡胶基体的粘合性较差,当填料用量过大时,填料在橡胶基体中的分散性变差,产生大量团聚,此时增大碳纤维的用量对导热网链的贡献已不大,因此复合材料的热导率增幅减小。

表 1 Rayleigh 模型公式计算的热导率预测值与实测值对比

项 目	碳纤维用量/份					
	0	25	50	75	100	125
ϕ	0	0.126 0	0.223 7	0.301 8	0.365 7	0.418 8
$\lambda_{\text{c}}/[\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}]$	0.194 7	0.251 5	0.309 7	0.370 8	0.435 9	0.505 7
$\lambda/[\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}]$	0.194 7	0.286 4	0.371 5	0.430 1	0.526 6	0.572 2

份时,预测值 λ_{c} 比实测值 λ 略小,其偏差不超过 17%。说明 Rayleigh 模型公式可以较为准确地预测出纤维状填料/橡胶复合材料的热导率。

与氧化铝填充 BR 胶料^[10]以及绢云母填充 BR 胶料^[11]相比,当填料用量为 100 份时,碳纤维/BR 复合材料的热导率为 $0.526\ 6\ \text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$,氧化铝/BR 复合材料的热导率为 $0.419\ 0\ \text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$,绢云母/BR 复合材料的热导率为 $0.431\ 3\ \text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 。由此可见,在相同填充量下,碳纤维提高橡胶的导热性能效果最佳。这是由于纤维状填料比粒状和片层状填料更易形成导热链,从而增加了导热通路^[12]。另外,碳纤维的密度明显小于氧化铝和绢云母,在相同用量下,碳纤维的体积分数最大,更易产生堆积,因此碳纤维比氧化铝和绢云母更易形成导热网链。

2.4 物理性能

碳纤维用量对碳纤维/BR 复合材料物理性能的影响如表 2 所示。

Rayleigh 分析了垂直于纤维方向上的热障对体系导热性能的影响,推导出纤维填充量与体系热导率之间的关系^[9]:

$$\lambda_{\text{c}}=\lambda_1|1-2\phi/(\gamma+\phi-C_1\phi^2/\gamma-C_2\phi^2/\gamma)|(1)$$
式中, $C_1=0.305\ 8$; $C_2=0.013\ 4$; ϕ 为填料的体积分数; λ_{c} 为复合材料的热导率; $\gamma=(\lambda_1/\lambda_2+1)/(\lambda_1/\lambda_2-1)$, λ_1 和 λ_2 分别为聚合物和填料的热导率。

根据 Rayleigh 模型公式,计算复合材料热导率理论值 λ_{c} 。已知 λ_1 和 λ_2 分别为 0.195 和 $26\ \text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$, BR 和碳纤维的密度分别为 0.98 和 $1.70\ \text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。先根据 BR 和碳纤维的密度与填充质量计算出 ϕ ,然后代入公式(1)中计算得到 λ_{c} 。Rayleigh 模型公式预测的 λ_{c} 与试验所得的复合材料热导率(λ)对比如表 1 所示。

从表 1 可以看出,当碳纤维用量不超过 125

表 2 碳纤维用量对碳纤维/BR 复合材料物理性能的影响

项 目	碳纤维用量/份					
	0	25	50	75	100	125
邵尔 A 型硬度/度	45	50	58	64	71	76
拉伸强度/MPa	1.16	1.30	1.69	1.77	1.81	2.05
拉断伸长率/%	89	219	192	153	140	66
拉断永久变形/%	1	4	3	2	2	2
撕裂强度/ ($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	6	12	14	13	10	10

从表 2 可以看出,随着碳纤维用量的增大,复合材料的邵尔 A 型硬度和拉伸强度逐渐增大,拉断伸长率、拉断永久变形和撕裂强度均先增大后减小。当碳纤维用量为 125 份时,复合材料的邵尔 A 型硬度达到 76 度,比空白试样提高了 68.9%;拉伸强度为 2.05 MPa,比空白样提高了 76.7%。拉断伸长率在碳纤维用量为 25 份时达到最大值(219%);撕裂强度在碳纤维用量为 50 份时达到最大值,比空白试样提高了 133%。

2.5 微观结构

不同用量的碳纤维填充 BR 胶料的 SEM 照片如图 4 所示。

从图 4 可以看出,随着碳纤维用量的增大,碳纤维在橡胶基体中堆积得越来越紧密。结合图 3 以及氧化铝填充 BR 胶料^[10]和绢云母填充 BR 胶料^[11]的 SEM 照片可知,在放大倍数相同的情况下,碳纤维粒子呈纤维状,氧化铝呈颗粒状,绢云母呈片层状,且碳纤维的长径比大于绢云母的径厚比和氧化铝的长径比,因此在相同用量下,碳纤

维粒子之间更易形成导热网链。当填料用量均为 50 份时,如图 4(c)所示,碳纤维比氧化铝和绢云母更易彼此接触,形成导热网链,此时碳纤维/BR 复合材料的热导率为 $0.3715 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,大于氧化铝/BR 复合材料的 $0.294 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 和绢云母/BR 复合材料的 $0.346 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 。当填料用量增大到 125 份时,如图 4(f)所示,碳纤维粒子产生了大量团聚,此时对形成导热网链的贡献已不大,因此热导率的增幅减小。碳纤维/BR 复合材料微观结构的照片与图 3 的结果相一致。

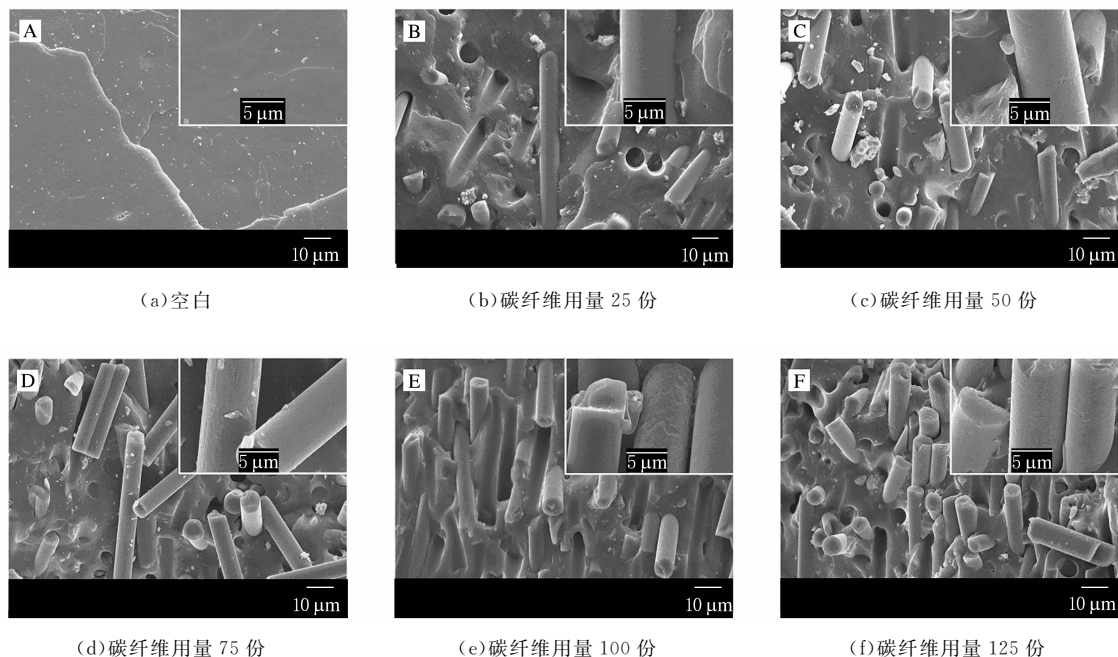


图 4 不同用量的碳纤维填充 BR 胶料的 SEM 照片(放大 1 000 倍)

3 结论

(1)随着碳纤维用量的增大,碳纤维/BR 复合材料的 M_H 和门尼粘度增大,加工性能下降。

(2)随着碳纤维用量的增大,碳纤维/BR 复合材料的热导率明显增大,当碳纤维用量为 125 份时,复合材料的热导率比空白试样提高 193%。

(3)随着碳纤维用量的增大,碳纤维/BR 复合材料的硬度和拉伸强度逐渐增大,拉断伸长率、拉断永久变形和撕裂强度均先增大后减小。

参考文献:

[1] 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.

[2] 唐明明,容敏智,马传国,等. Al_2O_3 的表面处理及粒子尺寸对 SBR 导热橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2003,26(2):104-107.

[3] 李侃社,王琪. 导热高分子材料研究进展[J]. 功能材料,2002,33(2):136-144.

[4] 王茂章,贺福. 碳纤维的制造、性质及其应用[M]. 北京:科学出版社,1984.

[5] 钱水林. 碳纤维的应用及市场需求分析[J]. 石油化工技术与经济,2008,24(1):26-29.

[6] Wang L, Li F P, Su Z T. Effective Thermal Conductivity Behavior of Filled Vulcanized Perfluoromethyl Vinyl Ether Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 208(5):2968-2974.

[7] 贺福. 碳纤维及其应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004.

[8] Rahiman H K, Unnikrishnan G, Sujith A, et al. Cure Charac-

teristics and Mechanical Properties of Styrene-Butadiene Rubber/Acrylonitrile Butadiene Rubber[J]. Materials Letters,2005,59(6):633-639.

[9] 马传国,容敏智,章明秋.聚合物基复合材料导热模型及其应用[J].宇航材料工艺,2003,33(3):1-4.

[10] 陶慧,陈双俊,张军,等.氧化铝的表面改性及其对 BR 导热性能的影响[J].橡胶工业,2011,58(2):80-86.

[11] 陶慧,陈双俊,张军,等.改性绢云母对顺丁橡胶导热性能的影响[J].橡胶工业,2012,59(4):201-207.

[12] 蒋洪昱,王力,栗付平.不同粒径 SiC 对氟醚橡胶性能的影响[J].航空材料学报,2008,28(5):89-93.

收稿日期:2011-11-22

Effect of Carbon Fiber on Thermal Conductivity of BR

TAO Hui,CHEN Shuang-jun,ZHANG Jun

(Nanjing University of Technology,Nanjing 210009,China)

Abstract: The effect of addition level of carbon fiber on the properties of carbon fiber/BR composite was investigated. The results showed that,as the addition level of carbon fiber increased,the M_H and the Mooney viscosity increased,so the processability decreased;the heat conduction coefficient increased significantly;Shore A hardness and tensile strength increased,and the elongation at break,tensile set at break and tear strength increased at first and then decreased.

Key words: carbon fiber;BR;thermal conductivity;physical property

无卤高导热的树脂组合物及 用其制作的导热胶膜

中图分类号:TQ336.9 文献标志码:D

由广东生益科技股份有限公司申请的专利(公开号 CN 101798439A,公开日期 2010-08-11)“无卤高导热的树脂组合物及用其制作的导热胶膜”,涉及的无卤高导热树脂组合物的配方为:含磷环氧树脂 5~35,紫外线阻挡型多官能环氧树脂 0~10,酚氧树脂 5~30,橡胶 5~35,高导热填料 50~80,胺类固化剂 1~10,促进剂 0.2~2。该无卤高导热的树脂组合物不含卤素,对环境友好,耐热性能、剥离强度和韧性好,可靠性和操作性优良。用其制作的导热胶膜取代一般的半固化片用于金属基板、挠性板及多层积层板的印制电路板材料的制作,实现了更高的热传导性和更好的填孔性,填补了国内空白,并提供了可实现高密度布线、薄形、微细孔径、高散热性和优秀填孔性的高性能材料,有益于电子产品的“轻、薄、短、小”和多功能发展。

(本刊编辑部 马 晓)

一种自硫化橡胶、加工方法及应用方法

中图分类号:TQ333.92 文献标志码:D

由江苏扬州合力橡胶制品有限公司申请的专利(公开号 CN 101798427A,公开日期 2010-08-11)“一种自硫化橡胶、加工方法及应用方法”,涉及的自硫化橡胶由胶浆和硫化剂均匀混合后,在空气中固化而成。胶浆包括氯磺化聚乙烯橡胶、氧化镁、钛白粉、陶土、微晶蜡、紫外线吸收剂、醋酸己酯和正丁醇;硫化剂包括环氧树脂、氢化松香、硫化促进剂和丙酮。尽管该自硫化橡胶是物理上的一种联结,但其应用于维修、维护橡胶支座等具有老化现象的橡胶物品时联结牢度极大,不易脱离橡胶制品本体,且耐日晒,不开裂、不变色,伸展率大、耐酸碱,能够可靠地进行防护。此外,该自硫化橡胶具有固化快、附着力高、物理性能好、耐老化性能好等特点,且操作简单,在现场不需要将桥梁用千斤顶托起、不用限制道路通行即可还原橡胶支座使用性能,成本不足更换支座的1%。

(本刊编辑部 马 晓)