

石墨/炭黑/EPDM 复合材料的性能研究

翟俊学,董凌波,赵树高

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室/山东省橡塑材料与工程重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要:研究石墨/炭黑/EPDM 复合材料的物理性能、动态力学性能和导电性能。结果表明:石墨对炭黑填充 EPDM 复合材料具有补强作用,并显著提高其导电性能;石墨/炭黑/EPDM 复合材料的电导率-压力曲线表现出“山峰”形变化趋势,升高温度或增大石墨用量时该峰向低压力区移动;石墨用量越大,复合材料电导率的温度依赖性越强,石墨粒子滑移引起的转变温度越低。

关键词:EPDM;石墨;炭黑;复合材料;物理性能;导电性能

中图分类号:TQ333.4;TQ330.38⁺1/⁺3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2011)10-0591-05

石墨具有独特的二维石墨烯结构^[1-2],其物理和化学性质已经引起物理、化学、材料等领域科学家极大的兴趣。纳米石墨粉的尺寸可以达到 100 nm 数量级,是一种具有优良导电性和润滑性的粒状填料,可以替代普通石墨等用于制备高性能聚合物复合材料^[3-5]。在橡胶工业中,为了确保制品具有合理的物理性能,炭黑是大多数 SR 必不可少的填充补强材料。目前石墨与炭黑并用填充 EPR 的研究并不多见,两种填料是否能够形成特殊的复合网络也非常值得关注。

本工作以石墨/炭黑并用制备石墨/炭黑/EPDM 复合材料,并通过复合材料的应力-应变曲线、Payne 效应、压阻行为和温阻行为对其形成的填料网络及力学响应和电阻响应进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM,牌号 EP33,日本合成橡胶株式会社产品;石墨(平均粒径 1 μm),青岛瑞盛石墨有限公司产品。

1.2 试验配方

EPDM 100,炭黑 N660 60,氧化锌 5,硬脂酸 1,硫黄 1.5,促进剂 DM/TMTD 0.5/1.5,石墨 变量,石蜡油/(炭黑 N660+石墨)

作者简介:翟俊学(1976—),男,山东章丘人,青岛科技大学在读博士研究生,主要从事高分子结构与性能、橡胶材料加工等研究。

1/5。

1.3 主要设备和仪器

SK-160B 型 160 mm×320 mm 两辊开炼机,上海橡胶机械厂产品;GT-M2000-FA 型硫化仪,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;HS-100T-RTMO 型电加热平板硫化机,深圳佳鑫电子设备有限公司产品;TS-2000 型电子拉力机,中国台湾晔中科技有限公司产品;RPA2000 型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;四探针电阻率测试系统,实验室自制。

1.4 试样制备

按普通混炼工艺采用两辊开炼机对胶料进行混炼;停放 12 h 后采用硫化仪于 160 ℃下测试硫化曲线,振荡角度为±1°;在电加热平板硫化机上硫化试样,硫化条件 160 ℃×*t*₉₀。

1.5 性能测试

1.5.1 物理性能

复合材料的拉伸性能采用电子拉力机按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》进行测定,试样为哑铃状。

1.5.2 动态力学性能

混炼胶和复合材料的动态力学性能采用橡胶加工分析仪进行测试。试验条件为:频率 1 Hz,温度 60 ℃,应变 0.28%~100%。

1.5.3 导电性能

复合材料的电阻率采用四探针电阻率测试系统进行测试。压阻行为测试在恒温或 80 ℃下改

变压力测试电阻率;温阻行为测试在恒压力下改变温度测试电阻率。由电阻率计算得到电导率。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

表 1 所示为石墨用量对石墨/炭黑/EPDM 复合材料物理性能的影响。石墨用量对石墨/炭黑/EPDM 复合材料应力-应变微分曲线和应力-应变曲线的影响分别如图 1 和 2 所示。

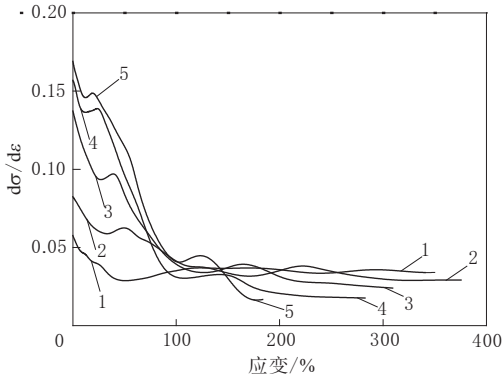
表 1 石墨用量对石墨/炭黑/EPDM 复合材料物理性能的影响

项 目	石墨用量/份				
	0	20	40	60	80
邵尔 A 型硬度/度	72	78	79	82	85
100%定伸应力/MPa	3.81	5.84	7.66	9.17	10.65
300%定伸应力/MPa	11.64	12.49	13.84	13.50	—
拉伸强度/MPa	12.35	14.91	14.35	13.63	13.17
拉断伸长率/%	350	376	341	302	182
拉断永久变形/%	23	22	27	30	24

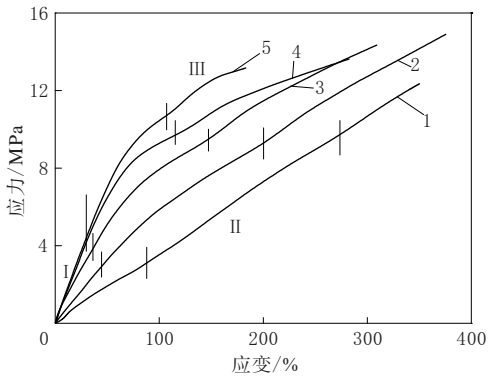
从表 1 可以看出,随着石墨用量的增大,石墨/炭黑/EPDM 复合材料的邵尔 A 型硬度和定伸应力呈增大趋势,拉伸强度先增大后减小。

从图 1 可以看出,随着石墨用量的增大,当应变较小时,石墨/炭黑/EPDM 复合材料的弹性模量($d\sigma/de$)增大,当石墨用量超过 40 份后,复合材料的弹性模量保持稳定。

根据微分曲线的 2 个峰将应力-应变曲线(图 2)划分为 3 段上升过程。随着石墨用量的增大,第 2 和 3 段曲线的起始应变逐渐减小,起始应力



石墨用量/份:1—0;2—20;3—40;4—60;5—80。
图 1 石墨用量对石墨/炭黑/EPDM 复合材料应力-应变微分曲线的影响



注同图 1。
图 2 石墨用量对石墨/炭黑/EPDM 复合材料应力-应变曲线的影响

逐渐增大。根据橡胶弹性力学理论和炭黑补强理论,第 1 和 2 段曲线分别对应炭黑(及石墨)补强 EPDM 交联网络的弹性形变响应和“应变硬化”;而第 3 段曲线与第 2 段相似,应该与石墨的作用有关,即复合材料受力后润滑性较强的石墨粒子首先发生滑移,然后炭黑及其结合橡胶分子链发生变形,从而出现两次应变硬化现象(石墨用量为 40、60 和 80 份时更加明显)。当石墨用量超过 40 份后,复合材料的弹性模量变化不大,即硫化和补强形成的总交联密度几乎不变,由此可以推断石墨发生团聚,形成石墨/炭黑复合填充网络结构,受力时石墨团聚结构发生滑移,对弹性模量没有贡献。

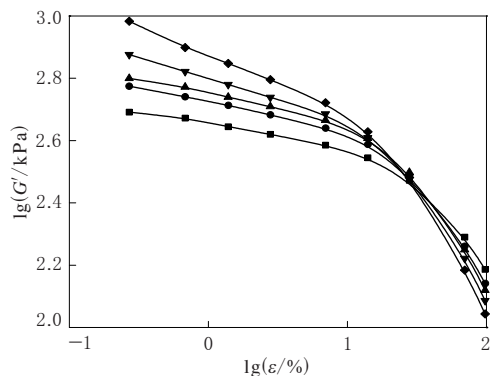
2.2 动态力学性能

2.2.1 混炼胶

图 3~5 所示分别为石墨用量对石墨/炭黑/EPDM 混炼胶剪切储能模量(G')、剪切损耗模量(G'')和损耗因子($\tan\delta$)与应变(ϵ)关系曲线的影响。

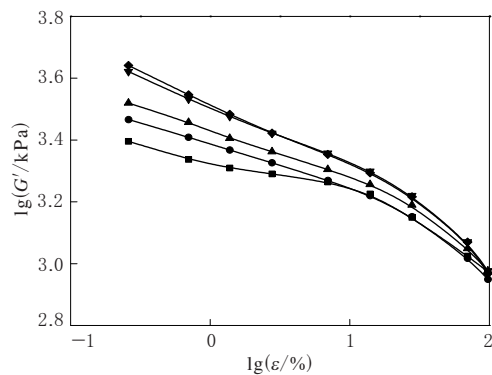
从图 3~5 可以看出:随着 ϵ 的增大,石墨/炭黑/EPDM 混炼胶的 G' 和 G'' 呈非线性减小;随着石墨用量的增大,混炼胶的 G' 和 G'' 减小趋势明显增大,即 Payne 效应增强。

与一般情况不同的是,随着石墨用量的增大,当 ϵ 较小时,混炼胶的 G' 逐渐增大;当 ϵ 较大时,混炼胶的 G' 逐渐减小。此现象与应力-应变曲线变化趋势类似,说明石墨不仅增强了炭黑网络(起补强作用),而且在大 ϵ 下的石墨粒子滑移会释放出部分橡胶参与损耗,从而使 G' 减小, $\tan\delta$ 值增大。



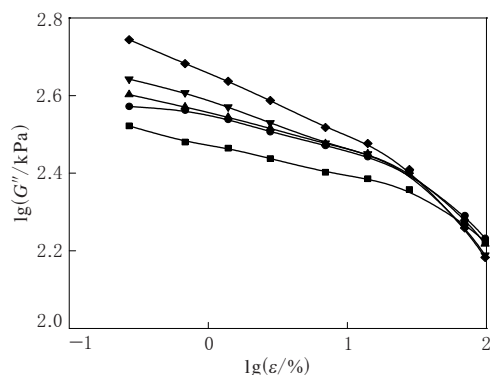
石墨用量/份: ■—0; ●—20; ▲—40; ▼—60; ◆—80。

图 3 石墨用量对石墨/炭黑/EPDM 混炼胶 $\lg G' - \lg \epsilon$ 曲线的影响



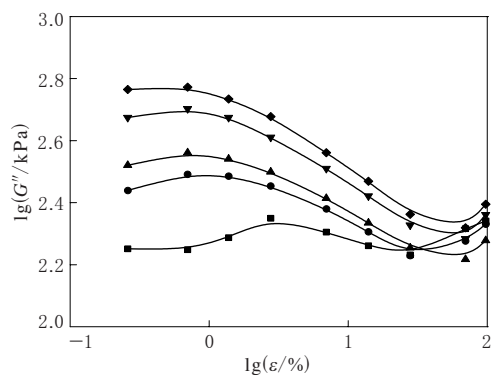
注同图 3。

图 6 石墨用量对石墨/炭黑/EPDM 复合材料 $\lg G' - \lg \epsilon$ 曲线的影响



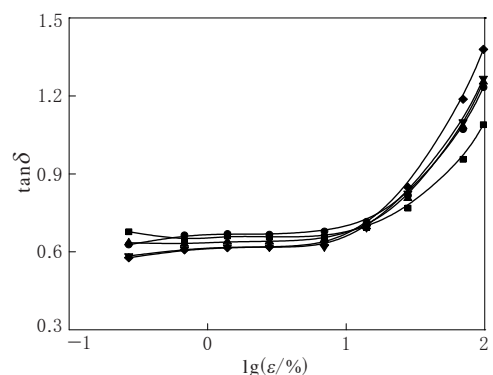
注同图 3。

图 4 石墨用量对石墨/炭黑/EPDM 混炼胶 $\lg G'' - \lg \epsilon$ 曲线的影响



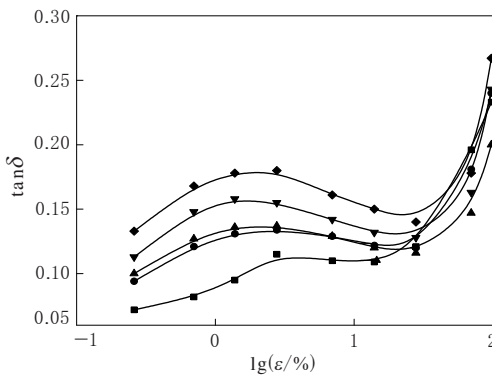
注同图 3。

图 7 石墨用量对石墨/炭黑/EPDM 复合材料 $\lg G'' - \lg \epsilon$ 曲线的影响



注同图 3。

图 5 石墨用量对石墨/炭黑/EPDM 混炼胶 $\tan \delta - \lg \epsilon$ 曲线的影响



注同图 3。

图 8 石墨用量对石墨/炭黑/EPDM 复合材料 $\tan \delta - \lg \epsilon$ 曲线的影响

2.2.2 复合材料

图 6~8 所示分别为石墨用量对石墨/炭黑/EPDM 复合材料 G' , G'' 和 $\tan \delta$ 与 ϵ 关系曲线的影响。

从图 6~8 可以看出:随着石墨用量的增大,石墨/炭黑/EPDM 复合材料的 Payne 效应增强;与不含石墨的炭黑/EPDM 复合材料相比,石墨/炭黑/EPDM 复合材料的 G'' 峰和 $\tan \delta$ 峰对应的 ϵ

较小, G'' 峰和 $\tan\delta$ 峰代表填料网络对动态应变的响应, 向低应变区移动同样表明石墨粒子参与到炭黑网络中形成一种复合填料网络。

2.3 导电性能

2.3.1 石墨用量的影响

常温下, 石墨用量对石墨/炭黑/EPDM 复合材料电导率(λ)的影响如图 9 所示。

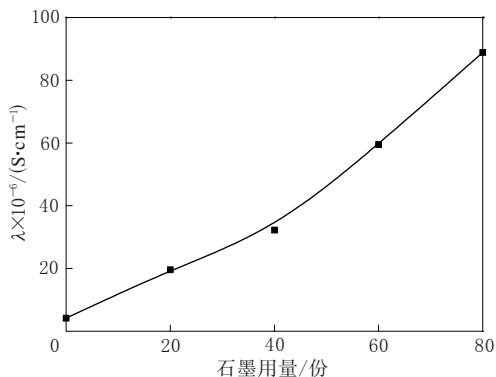


图 9 常温下石墨用量对石墨/炭黑/EPDM 复合材料 λ 的影响

从图 9 可以看出, 随着石墨用量的增大, 石墨/炭黑/EPDM 复合材料 λ 迅速增大。这是由于石墨是一种导电性较好的填料, 掺杂在炭黑粒子之间有利于形成更有效的导电网络。当石墨用量超过 40 份以后, 复合材料 λ 增大趋势明显变快, 表明石墨用量为 40 份时石墨/炭黑复合导电网络已经基本形成。

2.3.2 压力的影响

常温下压力(F)对石墨/炭黑/EPDM 复合材料 λ 的影响如图 10 所示。

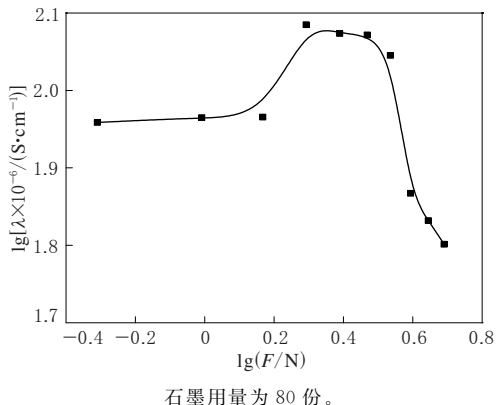


图 10 常温下 F 对石墨/炭黑/EPDM 复合材料 λ 的影响

从图 10 可以看出, 随着 F 的增大, 石墨/炭黑/EPDM 复合材料 λ 的变化呈山峰状。当 F 较小时, 复合材料 λ 几乎不随 F 的增大发生变化; 当 F 大于 1.5 N 时, 复合材料 λ 突然增大, 这是因为外部压力迫使导电粒子聚集, 进一步形成更有效的导电通路; 当 F 大于 3 N 时, 复合材料 λ 迅速减小, 这与导电网络被破坏有关。上述规律与文献[6]相符。在外压力的作用下, 复合材料导电网络的破坏和重组同时存在, 是一个动态平衡过程, 当外压力较小时, 复合材料导电网络以形成为主; 当外压力较大时, 复合材料导电网络以破坏为主。该导电网络与 Panye 效应对应的填料网络变化有类似之处。

80 °C 下 F 对石墨/炭黑/EPDM 复合材料 λ 的影响如图 11 所示。

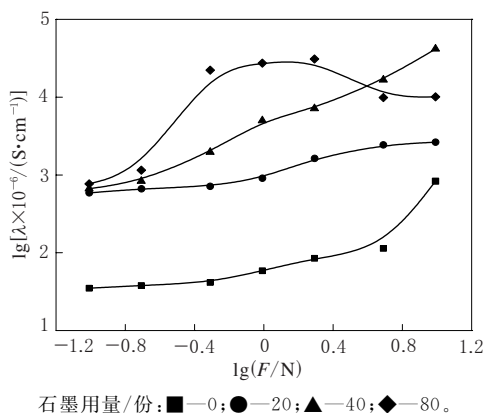


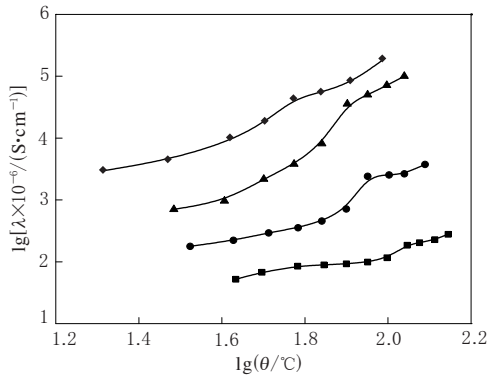
图 11 80 °C 下 F 对石墨/炭黑/EPDM 复合材料 λ 的影响

从图 11 可以看出, 当温度为 80 °C, 石墨用量为 80 份时, F 的增大对石墨/炭黑/EPDM 复合材料 λ 的影响趋势与室温下(图 10)基本类似, 区别在于转变压力(λ 突然增大的压力)减小, 这是因为高温下橡胶链运动能力较强使导电网络更容易形成的缘故。在相同温度下, 随着石墨用量的增大, 转变压力趋于减小, 这可能与石墨粒子的滑移有关。

2.3.3 温度的影响

当压力为 1.96 N 时, 温度(θ)对石墨/炭黑/EPDM 复合材料 λ 的影响如图 12 所示。

从图 12 可以看出, 随着 θ 的升高, 石墨/炭黑/EPDM 复合材料 λ 呈两段台阶状增大趋势。



注同图 11。

图 12 θ 对石墨/炭黑/EPDM 复合材料 λ 的影响

当石墨用量为零时,炭黑/EPDM复合材料的转变温度为 100 °C 左右,与炭黑结合橡胶的破坏温度相近。石墨用量不同,复合材料两个台阶之间的转变温度也不同,石墨用量越大,转变温度越低,且 θ 对 λ 的影响也越大。这表明石墨用量和橡胶链运动能力(θ 升高破坏结合橡胶)共同影响复合导电网络的形成,石墨用量越大, θ 越高,石墨粒子就越容易发生受力滑移,与其他石墨粒子或炭黑粒子互相连接形成导电网络。

3 结论

(1)随着石墨用量的增大,石墨/炭黑/EPDM 复合材料的邵尔 A 型硬度和定伸应力呈增大趋势,拉伸强度先增大后减小。

(2)石墨/炭黑/EPDM 复合材料的应力-应变曲线、Payne 效应和导电性能均表明石墨粒子与炭黑粒子形成了复合填料网络,石墨粒子在受力时易发生滑移,引起物理性能和导电性能的变化。

(3)随着石墨用量的增大,石墨/炭黑/EPDM 复合材料电导率迅速增大;随着压力的增大,复合材料电导率的变化呈山峰状,升高温度或增大石墨用量使该峰向低压力区移动。

(4)石墨用量越大,石墨/炭黑/EPDM 复合材料电导率的温度依赖性越强,石墨粒子滑移引起的转变温度越低。

参考文献:

- [1] 徐秀娟,秦金贵,李振. 石墨烯研究进展[J]. 化学进展,2009, 21(12):2559-2567.
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Firsov A A, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films[J]. Science, 2004, 306(5696):666-669.
- [3] 许晶玮,庞浩,胡美龙. 高分子/石墨复合材料的制备与导电性能的研究进展[J]. 化学通报,2007,70(8):577-581.
- [4] 史俊红,杨建,田明,等. 超细石墨/HNBR 复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业,2008,55(3):146-149.
- [5] 黄琨,黄渝鸿,郭静,等. 三元乙丙橡胶/膨胀石墨复合材料的制备及其性能研究分析[J]. 化工新型材料,2008,36(6):21-29.
- [6] 宋义虎,郑强,益小苏,等. 高密度聚乙烯/石墨半导体复合物的压阻特性[J]. 复合材料学报,1999,16(2):46-51.

收稿日期:2011-04-05

Properties of Graphite/Carbon Black/EPDM Composites

ZHAI Jun-xue, DONG Ling-bo, ZHAO Shu-gao

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The physical properties, dynamic properties and conductive properties of graphite/carbon black/EPDM composites were investigated. The results showed that graphite could increase the strength and conductivity of carbon black filled EPDM composites. The conductivity-pressure curves of composites exhibited “mountain peak”, and peak position moved to lower pressure region as the temperature or graphite content increased. With more graphite, the temperature dependence of conductivity was stronger, and the transition temperature of the graphite-slip was lower.

Key words: EPDM; graphite; carbon black; composite; physical property; conductive property