

改性石墨对天然橡胶复合材料导热性能的影响

李明琴,张佳佳,牛慧军,张志毅,刘亚青*

(中北大学 山西省高分子复合材料工程技术研究中心,山西 太原 030051)

摘要:研究表面活性剂或不同偶联剂对石墨改性效果以及石墨用量对天然橡胶(NR)复合材料物理性能、导热性能及微观结构的影响。结果表明:偶联剂 Si69 对石墨的改性效果最好,石墨呈现亲油性;与未改性石墨填充 NR 复合材料相比,偶联剂 Si69 改性石墨填充 NR 复合材料中石墨与 NR 间的界面相容性得到改善,物理性能和导热性能提高;随着偶联剂 Si69 改性石墨用量的增大,复合材料导热性能提高,物理性能先提高后下降。当改性石墨用量为 30 份时,复合材料的综合性能较好。

关键词:天然橡胶;硅烷偶联剂;改性石墨;复合材料;导热性能;物理性能

中图分类号:TQ332.1⁺2;TQ327.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)04-0208-05

天然橡胶(NR)具有优异的物理性能,但是热的不良导体,在某些领域应用受限。提高 NR 的导热性能,可扩大其应用领域。

目前关于导热橡胶的研究主要集中在以硅橡胶、丁苯橡胶为基体的领域^[1-5]。国内对硅橡胶导热性能研究较多,研究了碳化硅、氧化铝等导热填料对硅橡胶性能的影响^[6-7],也有关于 NR 导热性能研究的报道^[8-9],但以石墨为导热填料,且对其进行表面处理的研究却鲜有报道。石墨是一种深灰色有金属光泽而不透明的细鳞片状固体,具有优良的导电、导热性能,其含碳量平均为 90%,可提高 NR 的导热性能。

本工作以不同表面活性剂或偶联剂对石墨进行改性并填充 NR,研究不同表面活性剂或偶联剂的改性效果以及石墨用量对 NR 复合材料物理性能、导热性能及微观结构的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,1# 烟胶片,海南省农垦总公司产品;炭黑 N330,中橡集团炭黑工业研究设计院产品;石墨,青岛东凯石墨有限公司产品;氧化锌、硬脂酸和十二烷基苯磺酸钠(表面活性剂 SDBS),天津

市东丽区天大化学试剂厂产品;偶联剂 Si69,道宁化工(南京)有限公司产品;二(磷酸乙氧基苯基四聚酯)乙二(醇)钛酸酯(偶联剂 TM-200S)、三(焦磷酸二辛酯)钛酸异丙酯(偶联剂 TM-38S)和五(磷酸二辛酯)钛酸异丙酯(偶联剂 TM-P),江苏省仪征市天扬化工厂产品。

1.2 基本配方

NR 100,炭黑 N330 50,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂 4010NA 1,防老剂 RD 1,硫黄 1.5,促进剂 DTDM 0.6,促进剂 NOBS 1.8,石墨 变量。

1.3 主要设备和仪器

SK-160B 型两辊开炼机和 XQL13 型平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品;SL200B 型标准接触角仪,上海梭伦信息科技有限公司产品;CMT6104 型电子拉力试验机,深圳市新三思材料检测有限公司产品;SEI-3 型准稳态平板法热物性测定仪,东南大学动力学工程系产品;JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜(SEM),日本 JEOL 公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 改性石墨

称取一定量的石墨加入乙醇中制成悬浮分散液,加入一定量的表面活性剂或偶联剂(表面活性剂 SDBS 用去离子水稀释,其余均用乙醇稀释),超声处理 30 min 后进行抽滤、洗涤、真空干燥后

作者简介:李明琴(1983—),女,山西平遥人,中北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

进行适当研磨得到改性石墨。

1.4.2 石墨/NR 复合材料

将 NR 置于两辊开炼机上,塑炼包辊后分别添加硬脂酸、氧化锌、防老剂、石墨或改性石墨、炭黑、促进剂和硫化剂,混炼均匀后下片。混炼胶在室温下静置 24 h 后,在平板硫化机上硫化,硫化条件为 150 ℃/10 MPa×30 min。

1.5 测试分析

1.5.1 接触角

将石墨或改性石墨压片后,采用标准接触角仪测定石墨的接触角。

1.5.2 物理性能

复合材料的拉伸性能和撕裂性能分别按 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》和 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测定。

1.5.3 SEM 分析

复合材料拉伸断面喷金后,采用 SEM 观察微观结构,并进行拍照。

1.5.4 热导率

采用准稳态平板法热物性测定仪测定复合材料的热导率。样品规格为 100 mm×100 mm×10 mm。热导率按 Fourier 方程^[10]计算:

$$\lambda=\frac{q_w\delta}{2\Delta t}$$

式中 λ——试样的热导率,W·(m·K)⁻¹;
q_w——单位面积试样表面所获得热流量,W·m⁻²;
δ——试样的厚度,m;
Δt——试样同一瞬间加热面与中心面的温差,K。

2 结果与讨论

2.1 石墨的改性效果

采用表面活性剂或不同偶联剂分别对石墨进行改性,石墨的接触角以及石墨填充 NR 复合材料的物理性能如表 1 所示。

从表 1 可以看出:与未改性石墨相比,采用表面活性剂 SDBS,偶联剂 TM-P,TM-38S 和 Si69

表 1 石墨的接触角以及石墨填充 NR 复合材料的物理性能

项 目	改性剂品种							
	空白	偶联剂 TM-200S	表面活性剂 SDBS	偶联剂 TM-P	偶联剂 TM-38S	偶联剂 Si69 ¹⁾	偶联剂 Si69	
接触角/(°)	71.39	71.27	73.74	89.13	93.08	93.18	93.94	
物理性能								
拉伸强度/MPa	16.1	12.8	19.8	20.1	20.7	22.8	23.0	
撕裂强度(直角形)/ (kN·m ⁻¹)	50	34	52	53	56	58	61	

注:1)未经超声处理。石墨用量为 30 份。

改性处理后,石墨的接触角增大,亲油性提高;采用偶联剂 TM-200S 处理后,石墨的接触角减小,亲水性提高。与未改性石墨填充 NR 复合材料相比,改性石墨填充 NR 复合材料(偶联剂 TM-200S 除外)的拉伸强度和撕裂强度均增大。

从表 1 还可以看出,偶联剂 Si69 改性石墨填充 NR 复合材料的拉伸强度和撕裂强度增幅最大。分析认为,石墨表面存在少量羟基,偶联剂 Si69 分子与硅原子相连的 SiX 基水解,生成 Si—OH, Si—OH 之间发生脱水缩合反应,生成含 Si—OH 的低聚硅氧烷。低聚硅氧烷中的 Si—OH 与基体表面的 —OH 形成氢键,在加热固化过程中,伴随脱水反应而与 NR 形成

共价键,从而改善 NR 与石墨的界面相容性,使复合材料的物理性能提高。偶联剂 Si69 改性石墨经超声处理后复合材料的物理性能较未超声处理好。这是由于经过超声处理之后,超声空化作用产生局部高温高压的极端特殊物理环境能使石墨微片剥离,进一步改善石墨与橡胶的界面相容性。后续研究均以偶联剂 Si69 超声改性石墨填充 NR 复合材料为基础。

2.2 石墨用量的影响

2.2.1 导热性能

石墨用量对复合材料导热性能的影响如图 1 所示。

从图1可以看出,随着石墨用量的增大,复合

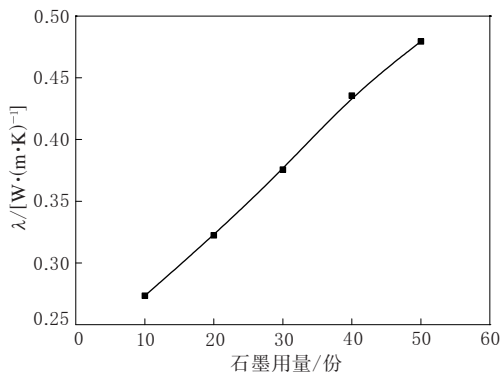


图1 石墨用量对复合材料导热性能的影响

材料的热导率增大。分析认为:当石墨用量较小时,石墨分散在NR中粒子间相互分离,石墨-石墨的相互作用较弱,复合材料的热导率较小;随着石墨用量的增大,石墨-石墨的相互作用增强,形成类似于链状或网状结构的导热网链,热导率明显增大;随石墨用量进一步增大,复合材料中形成的导热网链数增多,热导率持续增大。

2.2.2 物理性能

石墨用量对复合材料物理性能的影响如图2和3所示。

从图2可以看出,随着石墨用量的增大,复合材料的拉伸强度先增大后减小。分析认为,炭黑和石墨产生协同作用,共同对复合材料起补强作用,使复合材料的拉伸强度增大。但石墨是惰性填料,它与橡胶基体的相容性较差,随着石墨用量进一步增大,石墨的分散变差,且易产生堆砌,因此复合材料的拉伸强度减小。

从图2还可以看出,随着石墨用量的增大,复合材料的拉断伸长率减小。分析认为,石墨为片状结构,其束缚了橡胶大分子链的运动。橡胶大

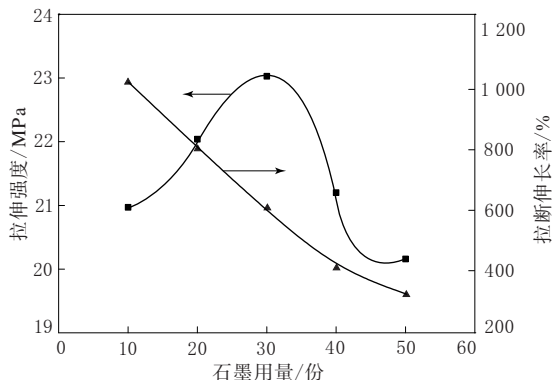


图2 石墨用量对复合材料拉伸强度和拉断伸长率的影响

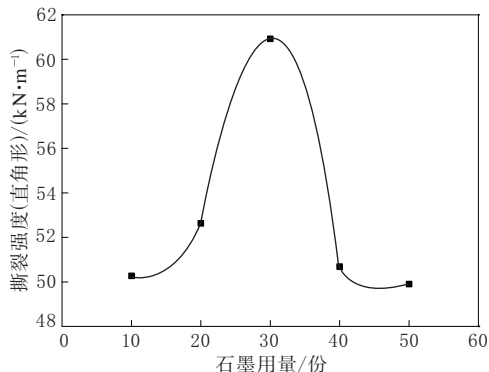


图3 石墨用量对复合材料撕裂强度的影响

分子链在受外力作用时,由于石墨无延伸性,导致其在垂直于受力方向上的有效受力面积减小,产生不良的界面效应,限制了部分橡胶大分子链的变形,参与变形的橡胶大分子链减少,拉断伸长率减小。

从图3可以看出,随着石墨用量的增大,复合材料的撕裂强度先增大后减小。当石墨的用量较小时,石墨可较好地传递和分散应力,阻碍裂纹扩展,因此需要消耗较大的撕裂能,复合材料的撕裂强度随着石墨用量的增大而增大。当石墨用量较大时,石墨与NR的界面性能对复合材料撕裂强度影响较大,随着石墨用量的增大,石墨与NR基体的界面性能下降,复合材料中的“杂质”增多,撕裂强度减小。

2.2.3 SEM分析

不同石墨用量的复合材料SEM照片如图4所示。

从图4可以看出:当石墨用量较小时,石墨大多以层片状聚集,分散比较均匀;随着石墨用量的增大,石墨与橡胶的相容性变差,界面结合力较弱。当石墨用量为50份时,复合材料出现空洞,受力易脱离,导致物理性能下降。随着石墨用量的增大,石墨与石墨之间相互搭接,更容易形成导热通路,因此,复合材料的热导率随着石墨用量的增大而增大。

3 结论

(1)偶联剂Si69对石墨的表面改性效果最佳,可改善石墨与橡胶之间的相容性,提高复合材料的物理性能。

(2)随着石墨用量的增大,复合材料热导率增

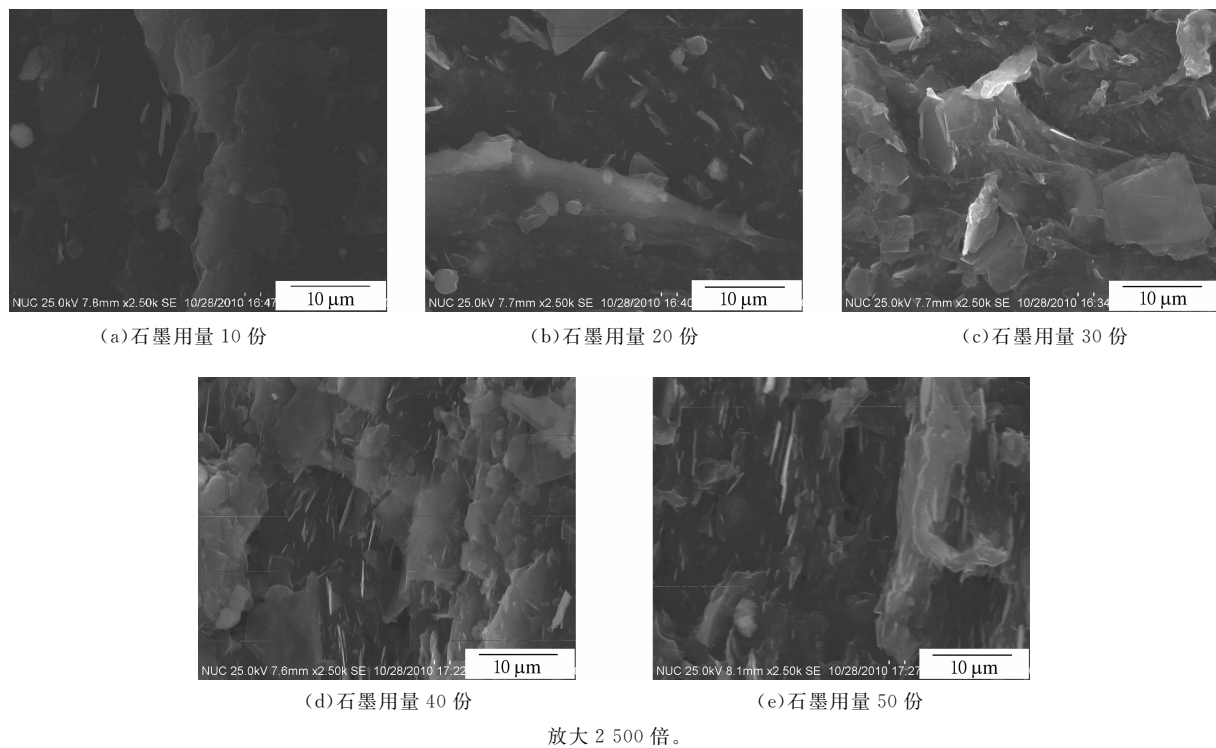


图 4 不同石墨用量的复合材料 SEM 照片

大,物理性能先提高后下降。当石墨用量为 30 份时,复合材料的综合性能较好。

参考文献:

- [1] Sim L C, Ramanan S R, Ismail H, et al. Thermal Characterization of Al_2O_3 and ZnO Reinforced Silicone Rubber as Thermal Pads for Heat Dissipation Purposes[J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 430(1/2): 155-165.
- [2] Gwaily S E, Nasr G M, Badawy M M, et al. Thermal Properties of Ceramic-loaded Conductive Butyl Rubber Composites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1995, 47(3): 391-395.
- [3] Wang Q, Gao W, Xie Z M. Highly Thermally Conductive Room-Temperature-Vulcanized Silicone Rubber and Silicone Grease[J]. *Journal Applied Polymer Science*, 2003, 89(9): 2397-2399.
- [4] 王力, 栗付平, 王珍, 等. 填充型氟醚橡胶导热性能的研究[J]. *橡胶工业*, 2009, 56(6): 351-354.
- [5] 范丽, 刘力, 张立群. 纳米氧化锌/SSBR 复合材料导热性能的研究[J]. *橡胶工业*, 2009, 56(4): 207-211.
- [6] 周文英, 齐暑华, 涂春潮, 等. Al_2O_3 对导热硅橡胶性能的影响[J]. *合成橡胶工业*, 2006, 29(6): 462-465.
- [7] 周文英, 齐暑华, 涂春潮, 等. 导热硅橡胶复合材料研究[J]. *航空材料学报*, 2007, 27(1): 33-36.
- [8] Gwaily S E, Hassen H H, Badawy M M, et al. Natural Rubber Composites as Thermal Neutron Radiation Shields. II. H_3BO_3 /NR Composites[J]. *Polymer Testing*, 2002, 21(5): 513-517.
- [9] 王飞. 无机填料的表面处理及其在导热天然橡胶复合材料中的应用[J]. *合成橡胶工业*, 2009, 32(6): 493-497.
- [10] 卢建航, 孙宏, 尹海山. 用准稳态法测定橡胶及橡胶基复合材料的导热系数和比热容[J]. *轮胎工业*, 2001, 21(5): 305-309.

收稿日期: 2011-10-17

Effect of Modified Graphite on Thermal Conductivity of NR Composite

LI Ming-qin, ZHANG Jia-jia, NIU Hui-jun, ZHANG Zhi-yi, LIU Ya-qing

(North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Graphite was modified by different surfactants or coupling agents and filled in NR composite. The modification effect on graphite and influence of the addition level of graphite on the physical property, thermal conductivity and microstructure of NR composite were investigated. The results

showed that the best modification was achieved by using silane coupling agent Si69 and resulted in lipophilicity of the modified graphite. With Si69 modification, the interface compatibility between graphite and NR was improved, and the physical property and thermal conductivity of NR composite were increased. As the addition level of Si69 modified graphite increased, the thermal conductivity of NR composite increased, the physical property increased at first and then decreased, and the optimized addition level of modified graphite was 30 phr.

Key words: NR; silane coupling agent; modified graphite; composite; thermal conductivity; physical property

橡胶机械行业再创新高

中图分类号: TQ330.4 文献标志码: D

2011年我国橡胶机械(简称橡机)销售收入、利润及出口创汇等主要经济指标再创历史新高。但是我国橡机在快速发展的同时,显出发展不平衡及后劲不足迹象,需要调整产品结构,研发高端产品,加快国际化步伐,才有可能持续健康发展。以下是从中国化工装备协会橡胶机械专业委员会对全国30家主要橡机厂家2011年主要经济指标统计中得出的结论。

(1)总销售收入增长幅度较大,但发展不平衡。对30家主要橡机厂家2011年经济指标统计显示,橡机销售收入为88.5亿元,同比增长18%,以此推算我国橡机总销售收入达到116亿元,比2009年增长10.5%。按销售收入排名前10位的是软控股份有限公司(简称软控股份)、大连橡胶塑料机械股份有限公司(简称大连橡塑)、益阳橡胶塑料机械集团有限公司(简称益阳橡机)、桂林橡胶机械厂(简称桂林橡机)、青岛双星橡塑机械有限公司(简称双星机械)、福建华橡自控技术股份有限公司、天津赛象科技股份有限公司(简称天津赛象)、北京贝特里戴瑞科技发展有限公司、北京敬业机械设备有限公司和中国化学工业桂林工程有限公司。橡机销售收入增长不平衡,软控股份及大连橡塑销售收入共增长近10亿元,占我国橡机销售收入增长的大部分。销售收入下降或持平企业达21家,占总数75%。行业的集中度较大幅度提高,前三强销售收入占比由26.5%增长到33.5%,前十强占比由55.3%增长到59.8%。橡机销售增长主要来自非轮胎橡机。

(2)企业效益普遍向好。橡胶机械专业委员会对报表利润统计,行业总体利润增长15.7%,再

创历史新高。30家企业中无一家企业出现亏损,企业利润普遍提高。利润增幅较大的有大连诚信橡塑机械有限公司、桂林橡机及江苏双象集团有限公司,增长幅度均在30%以上。软控股份利润达5.21亿元,创橡机企业单个企业利润最好纪录,占行业总利润近一半。行业企业资产总额显著增大,资产负债也较大幅度增大,主要原因是投资扩大产能。全员劳动生产率提高10%,产品销售率比2011年稍降。新产品产值同比下降14.2%,显示我国橡机研发后继乏力。

(3)出口创汇再创新高,国际化水平提升。2011年我国橡机出口创汇增长16.5%,达到2亿美元,约占总销售收入10.9%。出口交货值超过亿元人民币的企业有5家,分别是软控股份、桂林橡机、大连橡塑、益阳橡机及双星机械。其中软控股份2011年出口创汇增长50%以上。

在国内橡机需求下降情况下,橡机企业注重国外市场的开拓。中国化工装备总公司制定了国际化经营战略,整合旗下的3家橡机企业外销,将销售重点放在国际市场开拓。天津赛象最近开拓印度市场获突破,单笔订单达2600万美元,预计2012年出口创汇将大增。软控股份继收购捷克企业后又收购世界顶级成型鼓制造商维科公司,大连橡塑相继收购加拿大及捷克公司,并且这些收购都获得成功,其中大连橡塑的海外收购为企业跳跃式发展起到很大作用。中国化工装备总公司专门在印度建立了橡机维护办事处,软控股份在欧洲建立技术中心。迄今世界轮胎前十强已全部选用我国橡机产品,我国橡机正由“国内工厂”逐渐向“国际化公司”迈进,我国橡机正在世界形成较大品牌力及影响力。

(桂林橡胶机械厂 陈维芳)