

改性石墨对天然橡胶导热性能的影响

闫海泉, 何 燕*, 马连湘

(青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要:采用丙烯酸酯类单体对石墨进行表面改性, 研究改性石墨对天然橡胶(NR)导热性能和物理性能的影响。结果表明:与未改性石墨/NR 硫化胶相比, 改性石墨/NR 硫化胶的导热性能和物理性能提高; 石墨与丙烯酸酯类用量比分别为 5 : 1 或 10 : 1 的改性石墨/NR 硫化胶的综合性能差别不大。

关键词:天然橡胶; 石墨; 丙烯酸酯类单体; 改性; 导热性能; 物理性能

中图分类号: TQ332. 6; TQ330. 38 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2012)11-0669-04

填充型导热橡胶的导热性能主要由橡胶、填料和橡胶-填料的相互作用三方面决定^[1], 其价格低廉、易于加工成型。随着应用领域的扩展, 要求导热橡胶不仅具有良好的导热性能, 还需具有优良的物理性能^[2]。

石墨的导热性能较好, 但因呈片层结构, 表面光滑, 填充到橡胶中易产生滑移, 不易与橡胶结合, 补强性较低^[3-4], 因此对石墨进行改性十分必要。聚丙烯酸酯具有良好的成膜性、弹性和延伸性能等^[5-6]。本工作在炭黑改性^[7-9]的基础上, 采用丙烯酸酯乳液聚合方法^[10-12]对石墨进行表面改性, 研究改性石墨对天然橡胶(NR)导热性能和物理性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, SCR5, 海南天然橡胶产业集团股份有限公司产品; 石墨(粒径 15 μm), 青岛持久碳业有限公司产品; 炭黑 N660, 苏州宝化炭黑有限公司产品; 乙炔炭黑, 广州润锋化工有限公司产品; 乳化剂 OP-10、十二烷基硫酸钠(SDS)、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、二乙二醇双丙烯酸酯和丙烯

酸, 分析纯, 天津博迪化工股份有限公司产品; 硫代硫酸钾, 分析纯, 天津广成化学试剂有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 100, 炭黑 N660 20, 乙炔炭黑 15, 石墨(或改性石墨) 30, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂 1.3, 松焦油 3, 硫黄 2.6, 促进剂 0.6。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160 型两辊开炼机, 上海双翼橡塑机械有限公司产品; HS100T-FTMO-90 型 50 t 平板硫化机, 佳鑫电子设备科技有限公司产品; 气压自动切片机和 AI-7000M 型电子拉力机, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品; JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM), 日本电子株式会社产品; VERTEX 70 型傅里叶转换红外光谱仪, 德国布鲁克公司产品; LFA447 型激光闪光法导热分析仪, 德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 改性石墨

将适量的水、乳化剂 OP-10 和 SDS 加入配有搅拌器、温度计和冷凝管的四口烧瓶中, 搅拌均匀后加入质量比为 78 : 15 : 5 : 2 的甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、二乙二醇双丙烯酸酯和丙烯酸单体(统称为丙烯酸酯类单体), 继续搅拌乳化均匀后加入石墨, 减小搅拌速度至 200 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温至 60 $^{\circ}\text{C}$ 继续搅拌, 升温至 78 $^{\circ}\text{C}$ 加入部分引发剂硫代硫酸钾, 控制温度为 78~88 $^{\circ}\text{C}$, 反应 2 h 后加入剩余引发剂反应 1 h 结束, 冷却后进行抽滤,

基金项目:山东省博士基金资助项目(2008BS04028); 青岛市科技计划项目(08-1-3-18)

作者简介:闫海泉(1985—), 男, 山东济宁人, 青岛科技大学在读硕士研究生, 主要从事高分子材料改性和加工工艺以及橡胶配方设计和优化方面的研究。

* 通信联系人

烘干后进行真空干燥待用(石墨与丙烯酸酯类单体用量比为 10 : 1 和 5 : 1, 分别记为 2[#] 和 3[#] 改性石墨)。

1.4.2 硫化胶

胶料在开炼机上的混炼步骤为: NR→小料→1/2 填料(炭黑、石墨等)→1/2 松焦油→剩余 1/2 填料(炭黑、石墨等)→剩余 1/2 松焦油→硫黄、促进剂→薄通 10 遍→下片(厚约 2 cm)→室温停放待用。

胶料在平板硫化机上硫化, 硫化条件为 143 °C/10 MPa× t_{90} 。硫化胶在气压自动切片机上裁切, 待测(未改性石墨、2[#] 和 3[#] 改性石墨填充的 NR 硫化胶分别记为 1[#], 2[#] 和 3[#] 配方试样)。

1.5 测试分析

1.5.1 SEM 分析

未改性和改性石墨的微观形貌采用 SEM 观察并拍照, 放大 1.5 万倍。

1.5.2 导热性能

硫化胶热导率采用导热分析仪进行测定, 试样规格为 $\Phi 12.7 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$, 温度范围为 30 ~ 150 °C^[13-14]。

1.5.3 物理性能

拉伸性能和撕裂性能采用电子拉力机分别按 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(直角形试样), 拉伸速率为 500 mm·min⁻¹。

2 结果与讨论

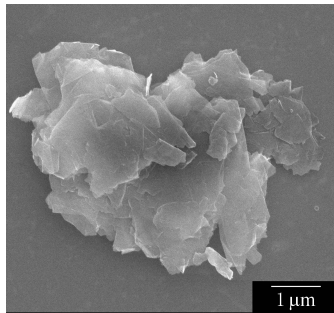
2.1 SEM 分析

未改性和改性石墨的 SEM 照片如图 1 所示。

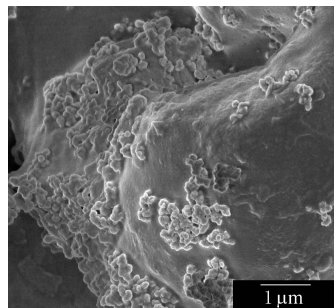
从图 1 可以看出: 未改性石墨为片层状结构, 表面光滑, 层状结构分明; 改性石墨表面光滑度下降, 粗糙度提高, 层状结构不分明, 表面被大量聚合物颗粒包覆。2[#] 与 3[#] 改性石墨表面包覆程度相似, 可能是由于两种改性石墨中添加引发剂用量相同的缘故。

2.2 红外光谱分析

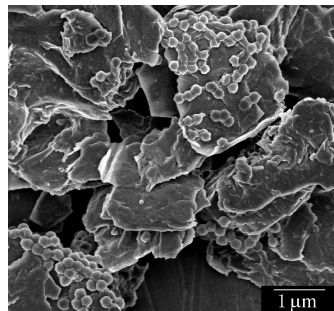
未改性和改性石墨的红外光谱如图 2



(a) 未改性石墨



(b) 2[#] 改性石墨

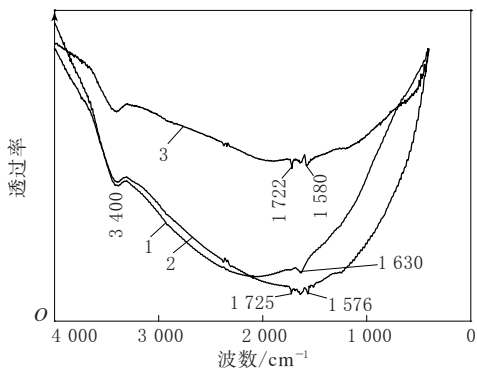


(c) 3[#] 改性石墨

图 1 未改性和改性石墨的 SEM 照片

所示。

从图 2 可以看出, 未改性石墨在 3 400 和 1 630 cm⁻¹ 处分别出现空气中的残余水的 —OH



1, 2 和 3 分别为未改性石墨、2[#] 和 3[#] 改性石墨。

图 2 未改性和改性石墨的红外光谱

伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰;改性石墨在 3 400 和 1 640 cm^{-1} 附近的峰主要为残余水和丙烯酸中少量 —OH 伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰;1 720 cm^{-1} 左右主要为聚丙烯酸酯中 —C=O 振动吸收峰;1 580 cm^{-1} 处可能是羧酸盐中不对称羧酸根 —COO⁻吸收峰,说明单体加入石墨中后发生了包覆聚合反应。2[#]和 3[#]改性石墨吸收峰的位置和强弱均相近,说明石墨/单体用量比虽然改变,但反应程度基本相同。

2.3 导热性能

表 1 所示为 3 种配方硫化胶在不同温度下的热导率。

表 1 3 种硫化胶的热导率 $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$

温度/℃	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
40	0.457	0.564	0.537
60	0.476	0.608	0.600
80	0.494	0.572	0.615
100	0.469	0.612	0.584
120	0.486	0.550	0.574
140	0.446	0.551	0.550

从表 1 可以看出,与未改性石墨/NR 硫化胶相比,改性石墨/NR 硫化胶的热导率较大。分析认为,改性石墨表面包覆了更多的有机基团,降低了石墨的表面势能,其自身的聚集作用减小,表面有机基团改善了其与橡胶间的结合作用,形成了更多有效的导热网链,硫化胶热导率增大。

从表 1 还可以看出,虽然 2[#]和 3[#]配方石墨/单体用量比不同,但相应硫化胶的热导率相差不大。

2.4 物理性能

表 2 所示为 3 种配方硫化胶的物理性能。
从表2可以看出:与未改性石墨/NR硫化胶

表 2 3 种配方硫化胶的物理性能

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
100%定伸应力/MPa	2.7	3.5	3.0
300%定伸应力/MPa	5.9	7.7	6.7
拉伸强度/MPa	13.1	13.2	13.5
拉断伸长率/%	562	501	545
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	36	36	36

相比,改性石墨/NR硫化胶的定伸应力和拉伸强度小幅增大,拉断伸长率小幅减小;2[#]与 3[#]配方硫化胶的物理性能相差不大。

3 结论

(1)未改性石墨为片层状结构,表面光滑,层状结构分明;丙烯酸酯类单体改性石墨的表面光滑度下降,粗糙度提高,层状结构不分明,表面被大量聚合物颗粒包覆。

(2)与未改性石墨/NR 硫化胶相比,改性石墨/NR 硫化胶的导热性能和物理性能提高;石墨/单体用量比虽然改变,但改性石墨/NR 硫化胶的性能差别不大。

参考文献:

[1] 齐海元,齐暑华,安群力,等. 导热高分子复合材料的研究进展[J]. 中国胶粘剂,2009,18(9):57-60.

[2] 张立群,伍社毛,耿海萍,等. 导热天然橡胶的研究[J]. 合成橡胶工业,1998,21(4):207-211.

[3] 李冬冬,韩雄炜,申屠宝卿,等. 石墨及其表面改性对硅橡胶导热性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2010,33(1):49-52.

[4] 杨建. 石墨填充橡胶材料的性能研究及纳米复合材料的制备[D]. 北京:北京化工大学,2008.

[5] 柯昌美,汪厚植,邓威,等. 微乳液共聚自交联印花粘合剂及其应用[J]. 印染,2004(4):9.

[6] 肖伟玲,强敏,周华,等. 聚丙烯酸酯包裹炭黑水性涂料防腐蚀性能的研究[J]. 材料导报,2008,12(22):307-309.

[7] 方亮,李秋影,许海燕,等. 炭黑表面活性对填料网络和填料与橡胶之间相互作用的影响[J]. 华东理工大学学报,2010,34(5):684-687.

[8] 岑兰,周彦豪,陈福林. 炭黑改性及其在橡胶中的应用[J]. 特种橡胶制品,2007,28(4):7-10.

[9] 李玮,谢志明,李卓美. 丙烯酸酯在炭黑表面接枝聚合的研究[J]. 中山大学学报(自然科学版),1999,38(4):40-43.

[10] 赵志超. 乳液聚合法制备可交联聚丙烯酸酯接触胶黏剂[D]. 天津:天津大学,2005.

[11] 韩朝阳. 有机硅改性丙烯酸酯乳液聚合研究[D]. 西安:西北工业大学,2003.

[12] 张丹年. 纸张涂布用高固含量苯乙烯-丙烯酸酯微乳液的制备与应用[D]. 西安:陕西科技大学,2008.

[13] He Y, Yin Z, Ma L X, et al. Research of Thermal Conductivity and Tensile Strength of Carbon Black-filled Natural Rubber[J]. Advanced Materials Research, 2010(87/88):200-205.

[14] 何燕,马连湘. 炭黑填充轮胎胎面胶热扩散系数的实验研究[J]. 特种橡胶制品,2007,28(6):50-52.

Effect of Modified Graphite on Thermal Conductivity of NR

YAN Hai-quan, HE Yan, MA Lian-xiang

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: The surface of graphite was modified by using acrylic monomer, and the effect of modified graphite on the thermal conductivity and physical properties of NR was investigated. The results showed that, compared with unmodified graphite/NR vulcanizate, the thermal conductivity and physical properties of modified graphite/NR vulcanizates were improved. When the blending ratios of graphite/acrylic monomer were 5 : 1 and 10 : 1, the comprehensive properties of modified graphite/NR vulcanizates were similar.

Key words: NR; graphite; acrylics monomer; modification; thermal conductivity; physical property

橡胶型胶粘剂水性化势在必行

中图分类号: TQ430.7

文献标志码: D

橡胶型胶粘剂是一类开发很早、品种很多、性能很优、用途很广的产品,但存在安全隐患、污染环境、耗能过高的问题,未来市场面临风险。在2012年8月20—22日由中国胶粘剂和胶粘带工业协会在北京举办的第八届橡胶型胶粘剂技术与信息交流会上,对上述问题给出了答案:采取有效措施,尽快朝水性化方向发展,真正实现环境友好。

橡胶型胶粘剂在国民经济的诸多领域和日常生活的各个方面都占有举足轻重的地位。其中,氯丁橡胶胶粘剂和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)(热塑性弹性体)胶粘剂是典型代表。氯丁橡胶胶粘剂性能优异、用途广泛、耐久性好、价格适宜,在橡胶型胶粘剂中领跑辉煌几十年,迄今尚无能够完全替代者。该产品分溶剂型、水基(乳液)型和本体型三大类,目前我国仍以溶剂型氯丁橡胶胶粘剂为主导,且短期内很难逆转。但是,溶剂型氯丁橡胶含有大量有毒、有害、易燃、可爆的有机溶剂,受到环保和安全法规严格制约。

中国胶粘剂和胶粘带工业协会顾问李子东指出,只要加速实现氯丁橡胶胶粘剂水性化,这一传统产品还会辉煌再现。目前业界正竭力改进水性产品性能,已经卓有成效,日臻完善。进入21世纪后,氯丁万能胶的生存一度岌岌可危,根本原因是其含有大量有毒害、能燃爆的有机溶剂。但是GB 18583—2008《室内装饰装修材料 胶粘剂中

有害物质限量》标准实施后,拯救了这类产品,使其不仅没有每况愈下,反而柳暗花明。2009—2011年全国溶剂型氯丁橡胶胶粘剂产量分别为15.6万、16.5万和16.8万t。氯丁万能胶的可持续发展关键是做到绿色环保、安全无虞,否则即便性能优异也不可能长期发展。水性氯丁橡胶是今后的发展方向,它不含有机溶剂,安全无毒、无污染,但存在主要原料依靠进口、成本太高、固化时间长等问题,2011年全国产销量只有1500t左右。希望企业继续进行材料攻关,使产品成本下降,以便进行市场推广。

SBS型胶粘剂的独到之处是固含量高,粘度低,初粘力大,持粘时间长,可用无毒或低毒溶剂制造,从溶剂型向水型转化具备优势,但因耐热和耐老化性能较差、耐久性能不佳而受市场冷漠。近几年,产品开发有了不断改进:对原材料的选择突出新颖性,调整配方更加科学合理,采取的工艺更先进,更为重视产品的环保性。2011年该产品产销量达19.5万t,已超越氯丁橡胶胶粘剂的16.8万t。显而易见,SBS胶粘剂性能优化更上一层楼,强劲发展必成后起之秀。

李子东强调,溶剂型SBS胶粘剂能否实现绿色环保是其可持续发展的关键所在。在未来相当长的时期内,溶剂型仍会处于重要位置,因此应当选用无毒或低毒溶剂,尽力生产无苯无卤的SBS胶粘剂,尽快研发并生产以水部分替代甚至完全替代有机溶剂的水性SBS胶粘剂。

(摘自《中国化工报》,2012-09-03)