

# 热探针法在橡胶复合材料导热性能研究中的应用

张晓光,冀英杰,李 霄,何 燕,马连湘

(青岛科技大学 机电工程学院,山东 青岛 266061)

**摘要:**利用热探针法测量氮化铝和碳纳米管填充三元乙丙橡胶(EPDM)复合材料的导热性能。结果表明,氮化铝和碳纳米管均可以显著提高 EPDM 的导热性能,由于氮化铝和碳纳米管自身取向的不同,填充氮化铝的 EPDM 不同方向上及不同位置的热导率差别很小,而填充碳纳米管的 EPDM 在同一方向上的不同位置及不同方向上热导率具有显著差异。

**关键词:**热探针法;三元乙丙橡胶;碳纳米管;氮化铝;复合材料;热导率

**中图分类号:**TQ333.4;TQ330.7 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2014)04-0248-03

随着电子和汽车工业的迅速发展,具有优良导热性能的橡胶复合材料已成为研究热点。橡胶热物性的研究对橡胶制品的设计和使用具有重要意义,橡胶复合材料热导率测量的精确度也变得尤为重要。

测量橡胶复合材料热导率的常用方法有热护板法和闪光扩散法。卢建航等<sup>[1]</sup>用热护板法测定轮胎材料热导率,对外胎、内胎、垫带和胶囊材料进行测试,为轮胎热学性能的进一步研究提供了基础数据。何燕等<sup>[2]</sup>用激光导热仪测定了5种填充不同用量炭黑 N220 的胶料在 30~140 ℃时的热导率,分析了热导率随温度和炭黑用量变化的关系。

对于一定的应用场合,并非所有方法都适用,要得到精确的热导率测量值,必须基于材料测定温度和样品特征,选择正确的测试方法。填充材料自身取向性的差异会对复合材料不同方向的导热性能产生较大影响。本工作采用热探针法测定氮化铝/三元乙丙橡胶(EPDM)和碳纳米管/EPDM 不同方向的热导率。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

氮化铝,粒径为 1 μm,上海水田材料科技有

限公司产品;碳纳米管,深圳市纳米港有限公司产品;EPDM,美国狮子化学 563 公司产品;炭黑 N330,山东华东橡胶材料有限公司产品。

### 1.2 试验配方

碳纳米管/EPDM:EPDM 100,碳纳米管 5,高耐磨炭黑 20,氧化锌 5,硬脂酸 1,硫黄 1.5,促进剂 M 0.5,促进剂 TMTD 1.5,环烷油 5。

氮化铝/EPDM:EPDM 100,氮化铝 10,高耐磨炭黑 20,氧化锌 5,硬脂酸 1,硫黄 1.5,促进剂 M 0.5,促进剂 TMTD 1.5,环烷油 5。

为了对比填料对复合材料导热性能的影响,实验同时制备不含碳纳米管和氮化铝的 EPDM 材料。

### 1.3 试验工艺

试样制备过程包括材料称量、塑炼、混炼、硫化特性测定和制样等,严格按照常规方法(GB/T 532—2008)进行。

设计的硫化模具尺寸为 40 mm×40 mm×40 mm,20 mm×20 mm×20 mm(仅适用于小型热探针)和 2×20 mm(直径)×40 mm(高),既可硫化立方体试样也可硫化圆柱体试样。本研究制备的试样尺寸为 40 mm×40 mm×40 mm。硫化模具及橡胶试样如图 1 所示。

### 1.4 测量系统

#### 1.4.1 热探针法测量系统

初始状态下,热探针与被测材料处于同一温

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(51076070,51276091)

**作者简介:**张晓光(1979—),男,山东莱阳人,青岛科技大学副教授,博士,主要从事复合材料热物性研究工作。

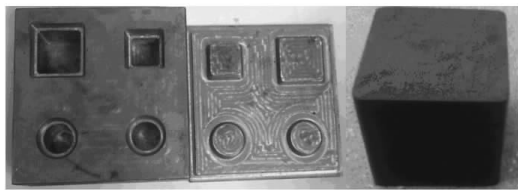
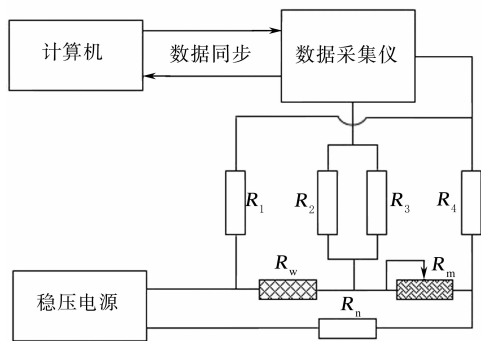


图 1 硫化模具及橡胶试样

度,当对热探针内的铜丝施加恒定电压时,会引起铜丝、电绝缘层、金属套管和待测样品温度升高,铜丝的电阻发生变化,只要测出探针电压随时间的变化,并计算电压随时间对数变化的斜率,就可以求得被测样品的热导率<sup>[3]</sup>。测试系统电路连接如图 2 所示。



$R_w$ —热探针内加热铜丝的电阻; $R_m$ —可调精密电阻; $R_n$ —一定阻值标准电阻; $R_1, R_2, R_3$  和  $R_4$ —高阻值高精度标准电阻。

图 2 热探针法测试系统电路连接示意

试验操作时首先调节  $R_m$  的阻值,使初始平衡态时开尔文电桥的偏高电压  $V_0$  (输出电压) 为零,调节直流稳压电源,此时热探针内加热铜丝内部会产生电流,铜丝电阻发生变化,引起  $V_0$  变化,利用数据采集系统对  $V_0$  随加热时间变化的信号进行采集,并输入计算机处理,即可计算待测样品的热导率( $\lambda_m$ ),计算公式如下:

$$\lambda_m = \frac{I^3 R_w^2 \beta}{8\pi L} / \left( \frac{dV_0}{d \ln \tau} \right) = KI^3 / \left( \frac{dV_0}{d \ln \tau} \right)$$

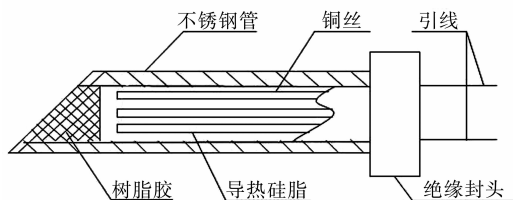
$$K = \frac{R_w^2 \beta}{8\pi L}$$

式中,  $I$  为电流,  $\beta$  为电阻温度系数,  $L$  为有效长度,  $K$  为仪器常数(只与热探针中加热丝的长度和材料有关),  $\tau$  为时间。

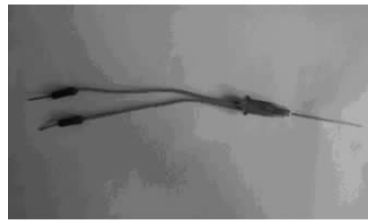
#### 1.4.2 热探针制作

热探针尺寸如下:金属套管采用外径为 0.7 mm、内径为 0.3 mm、长度为 30 mm 的细长不锈钢管,长度与直径之比大于 31,极大降低了轴向

热流。加热铜丝选用直径为 0.05 mm 的漆包铜丝,绕制约 20 匝,装入不锈钢套管内,铜丝与不锈钢套管的间隙填充导热性能良好的导热硅脂,以保证良好的热传导和绝缘性。加热铜丝的两个线头用电焊与引线焊接,并用环氧树脂胶将热探针的两端固定,一是防止焊接点断裂,二是防止液体标定物浸入热探针内部。热探针的结构和实物如图 3 所示。



(a) 结构



(b) 实物

图 3 热探针结构和实物

## 2 结果与讨论

### 2.1 热探针仪器常数的标定

由于甘油的导热性能比较稳定,因此选用甘油作为标定物对热探针的仪器常数进行标定。为了检测热探针测试系统测量热导率的准确度,选取无水乙醇(纯度 99%)、蒸馏水、二甲硅油作为标准样品进行检验,热探针测得标准样品的热导率与文献参考值的相对误差均在 3% 以内,因此确认本实验测量平台可以准确测量材料的热导率<sup>[4]</sup>。

### 2.2 碳纳米管/EPDM 复合材料热导率的测定

分别对碳纳米管填充 EPDM 复合材料试样从 YOZ, XOZ 和 XOY 三个面进行测量(如图 4 所示),每个面选取 6 个不同位置,结果见表 1。

未填充碳纳米管的 EPDM 材料热导率测定值为  $0.26 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ ,而加入微量碳纳米管后复合材料热导率在 YOZ 方向上达到了  $0.336 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ ,填充导热填料后复合材料热导率

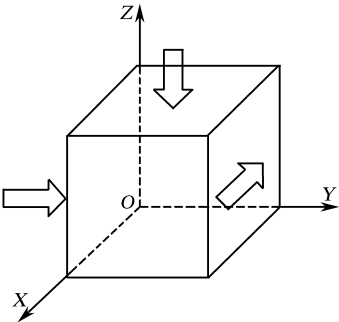


图4 样品测量方向示意

表1 碳纳米管/EPDM 复合材料的热导率  $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$

| 测量方向 | 位置编号  |       |       |       |       |       | 平均值   |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|      | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |       |
| YOZ  | 0.341 | 0.351 | 0.336 | 0.332 | 0.329 | 0.329 | 0.336 |
| XOZ  | 0.324 | 0.327 | 0.322 | 0.317 | 0.324 | 0.328 | 0.324 |
| XOY  | 0.311 | 0.315 | 0.307 | 0.299 | 0.301 | 0.312 | 0.308 |

明显提高。

由表1可以看出,微量碳纳米管填充 EPDM 在同一方向上的不同位置热导率差异比较明显,沿 YOZ,XOZ,XOY 三个面上的热导率也具有显著差异,这是由于碳纳米管自身的强取向性对复合材料不同方向上的导热性影响较大,导致了复合材料导热性能的各向异性。

2.3 氮化铝/EPDM 复合材料热导率的测定

分别对氮化铝填充 EPDM 复合材料试样的 YOZ,XOZ 和 XOY 三个面上的热导率进行测量,每个面选取 6 个不同位置,试验结果见表 2。

由表 2 可以看出,加入 10 份氮化铝时,EPDM 复合材料热导率达到了  $0.328 W \cdot (m \cdot K)^{-1}$ ,比未填充氮化铝的 EPDM 材料的热导率  $0.26 W \cdot (m \cdot K)^{-1}$  有明显提高。同时可以看到热探针法测得填充氮化铝的 EPDM 复合材料沿着 YOZ,XOZ,XOY 三个方向的热导率基本相同,相同面上的不同测量位置相差也很小。这是由于氮

表2 氮化铝/EPDM 复合材料的热导率  $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$

| 测量方向 | 位置编号  |       |       |       |       |       | 平均值   |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|      | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |       |
| YOZ  | 0.329 | 0.329 | 0.329 | 0.329 | 0.328 | 0.326 | 0.328 |
| XOZ  | 0.329 | 0.329 | 0.328 | 0.329 | 0.327 | 0.328 | 0.328 |
| XOY  | 0.328 | 0.326 | 0.327 | 0.328 | 0.327 | 0.328 | 0.327 |

化铝自身几乎没有取向性,对复合材料不同方向上的导热性能影响也非常小。

3 结论

- (1)填充微量碳纳米管可以大大提高 EPDM 复合材料的热导率,碳纳米管由于自身的强取向性,在同一方向上的不同位置热导率差异比较明显,因此复合材料不同方向上的热导率也具有显著差异。
- (2)填充氮化铝同样可以显著提高 EPDM 复合材料的热导率,但由于氮化铝几乎没有取向性,复合材料同一方向上的不同位置以及不同方向上的热导率差异都非常小。
- (3)采用热探针法对各向异性导热材料的不同方位进行测量,对制备单一方向上具有高导热性材料具有参考意义。

参考文献:

[1] 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.

[2] 何燕,马连湘.用激光导热仪测定炭黑填充橡胶的导热系数[J].合成橡胶工业,2008,31(4):255-258.

[3] 谢华清,王锦昌,程曙霞,等.热探针测量材料导热系数研究[J].应用科学学报,2002,20(3):6-9.

[4] Zhang X G, Ji Y J, Wang S G, et al. Studies on Thermal Conductivity of MWNTs/EPDM Composites by the Heat Probe Method[J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 184: 1221-1225.

收稿日期:2013-10-07

一种改性三元乙丙橡胶及其制备方法

中图分类号:TQ333.4 文献标志码:D

由无锡市明珠电缆有限公司申请的专利(公开号 CN 102850669A,公开日期 2013-01-02)“一种改性三元乙丙橡胶及其制备方法”,涉及的改性三元乙丙橡胶(EPDM)配方为:EPDM

100,热塑性弹性体 POE 20~24,白炭黑 40~45,白油 10~12,促进剂 DM 2~2.2,促进剂 CPE 1.8~2,硫化剂 DCP 0.4~0.5,交联剂 TAIC 2~2.8,抗氧化剂 0.4~0.6。该改性 EPDM 物理性能较高。

(本刊编辑部 赵 敏)