

改性碳纳米管对三元乙丙橡胶导热性能和物理性能的影响

马琳, 马连湘, 何燕*

(青岛科技大学机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要: 将未改性及酚醛树脂包覆改性碳纳米管填充到三元乙丙橡胶(EPDM)中, 观察改性前后碳纳米管在橡胶基体中的分散情况, 并研究碳纳米管/EPDM复合材料的热导率和物理性能。结果表明: 经酚醛树脂包覆改性后, 碳纳米管在橡胶基体中分散良好, 复合材料的热导率和物理性能均有一定程度的提高; 当碳纳米管与酚醛树脂用量比为1:1时, 改性碳纳米管/EPDM复合材料的热导率较高, 物理性能较好。

关键词: 三元乙丙橡胶; 改性碳纳米管; 热导率; 物理性能

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ333.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2014)10-0600-05

导热橡胶是侧重导热性能的一类橡胶基复合材料, 广泛应用于电子电器等领域中需要散热和传热的部位^[1]。近年来, 随着电子技术的快速发展, 将导致更高性能器件的产生^[2-4], 然而散热问题是影响高性能器件寿命的重要因素^[5-6]。因此, 在橡胶中填充具有高导热性能的填料制备填充型导热橡胶, 具有广阔的应用前景。

碳纳米管^[7]是由单层或多层石墨片卷曲而成的, 具有无缝纳米级管状壳结构, 同时又具有管径小、长径比大的特点。由于其独特的结构, 碳纳米管具有优良的导热及力学性能。三元乙丙橡胶(EPDM)不仅具有优异的耐热、耐氧、耐臭氧、耐候和耐老化性能, 而且具有良好的耐化学品、电绝缘和低温性能, 因而被广泛应用于电子电气领域。

近年来, 导热硅橡胶已被广泛研究并取得了一定成果, 而EPDM较硅橡胶价格低廉、拉伸强度更高, 更具研究价值。本工作研究改性碳纳米管对EPDM导热性能和物理性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM, 牌号563, 美国狮子化学公司产品; 多壁碳纳米管, 工业级, 管径60~100 nm, 长度

5~15 μm , 深圳纳米港有限公司产品; 炭黑N330, 山东华东橡胶材料有限公司产品; 改性补强酚醛树脂, 工业级, 山西化工研究所产品; 无水乙醇, 分析纯, 莱阳经济技术开发区精细化工厂产品。

1.2 主要设备与仪器

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(深圳)有限公司产品; JEM-2100型透射电子显微镜(TEM)和JSM-6700F型扫描电子显微镜(SEM), 日本电子株式会社产品; VERTEX 70型傅里叶变换红外光谱仪, 德国布鲁克公司产品; TG209F1型热重(TG)分析仪和LFA447型激光导热分析仪, 德国耐驰公司产品; GT-7016-AR型气压自动切片机和A1-7000M型电子拉力机, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品。

1.3 试样制备

1.3.1 碳纳米管改性

将适量酚醛树脂与无水乙醇放入三口瓶(带有搅拌器、温度计和冷凝管)中进行搅拌, 待酚醛树脂完全溶解后, 加入一定量的碳纳米管, 继续搅拌4 h, 注意调整搅拌机转速, 使搅拌均匀。搅拌结束后, 将悬浮液放到旋转蒸发仪中将无水乙醇蒸发出来, 得改性碳纳米管。将改性碳纳米管放在电热鼓风干燥箱中, 于80 $^{\circ}\text{C}$ 烘干4 h后, 放入

作者简介: 马琳(1987—), 女, 辽宁鞍山人, 青岛科技大学硕士研究生, 主要从事导热橡胶的试验研究。

* 通信联系人

粉碎机中粉碎处理,得粉末状碳纳米管,再进行真空干燥处理。

为对碳纳米管进行区分,未改性碳纳米管编号为 0[#] 碳纳米管,碳纳米管与酚醛树脂用量比分别为 5 : 1, 2.5 : 1 和 1 : 1 的改性碳纳米管编号为 1[#], 2[#] 和 3[#] 碳纳米管。

1.3.2 硫化胶制备

胶料基本配方为:EPDM 100,炭黑 N330 30,碳纳米管 30,氧化锌 5,硬脂酸 2,硫黄 2,促进剂 2。采用 0[#], 1[#], 2[#] 和 3[#] 碳纳米管的试样分别编号为 0[#], 1[#], 2[#] 和 3[#] 试样。

胶料采用两辊开炼机进行混炼,混炼工艺为:EPDM $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 小料(依次加入氧化锌、硬脂酸和促进剂等) $\xrightarrow{6\text{ min}}$ 填料(炭黑、碳纳米管) $\xrightarrow{10\text{ min}}$ 硫黄 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 薄通 $\rightarrow$ 下片。

胶料采用 50 t 平板硫化机进行硫化,硫化条件为 160 ℃/10 MPa $\times t_{90}$ 。采用气压自动切片机裁样,备用。

1.4 测试分析

(1)TEM 分析。采用 TEM 观察碳纳米管及导热橡胶的微观形貌。

(2)红外光谱(IR)分析。采用傅里叶转换红外光谱仪测试分析碳纳米管表面基团。

(3)TG 分析。采用 TG 分析仪测试热稳定性,研究不同配比下碳纳米管的改性完善程度,条件:氮气气氛,测试温度 0~800 ℃,升温速率 10 ℃ $\cdot$ min⁻¹。

(4)SEM 分析。采用 SEM 观察导热橡胶的微观形貌。

(5)导热性能。采用激光导热分析仪测试胶料热导率。圆片试样直径 12.7 mm、高 2 mm 左右,测试温度 30~150 ℃^[8-9]。

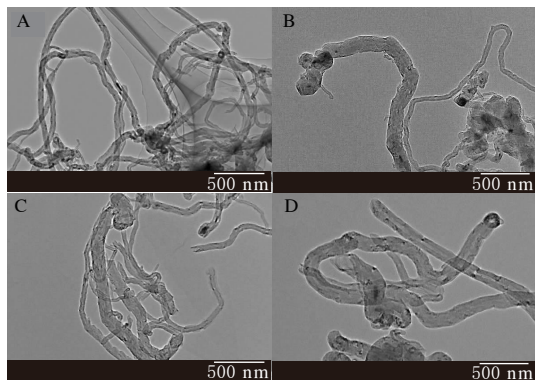
(6)物理性能。硫化胶拉伸强度和撕裂强度均采用电子拉力机按照相应国家标准进行测试,拉伸速率为 500 mm $\cdot$ min⁻¹,撕裂试样为直角形。

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管

2.1.1 TEM 分析

碳纳米管的 TEM 照片如图 1 所示。



碳纳米管编号:A—0[#];B—1[#];C—2[#];D—3[#]。

放大 2 万倍。

图 1 碳纳米管的 TEM 照片

从图 1 可以看出:未改性碳纳米管表面光滑,端口大多呈现封闭状态,彼此相互缠结;酚醛树脂包覆改性后,碳纳米管表面光滑度下降,管径变大,表明有酚醛树脂被成功包覆到碳纳米管表面。对比 1[#], 2[#] 和 3[#] 碳纳米管的 TEM 照片可以看出,随着酚醛树脂用量的不断增大,包覆情况变得更加明显,但碳纳米管的缠结情况并未得到明显改善。改性碳纳米管表面粗糙度提高,相对结构度提高,被有机物酚醛树脂包覆,将会增强其与橡胶间的相互作用^[10]。

2.1.2 IR 分析

碳纳米管的 IR 谱如图 2 所示。

从图 2 可以看出,碳纳米管改性前在 3 439 cm⁻¹处出现了 —OH 的伸缩振动峰,在 1 637 cm⁻¹处出现了 C=C 伸缩振动峰,表明碳纳米管表面有羟基存在。改性后,在 2 920 和 2 848 cm⁻¹处出现了亚甲基 —CH₂— 的伸缩振动峰,1 500 cm⁻¹处出现了酚醛树脂 C—H 的弯曲振动峰,1 237 cm⁻¹处出现了酚的 C—O 伸展吸收峰,1 700~2 000 cm⁻¹处出现了苯环三取代的振动峰,这进一步说明改性碳纳米管表面包覆有酚醛树脂。但由于碳纳米管与酚醛用量比为 5 : 1 改性时,酚醛树脂用量较小,改性效果不明显,但当碳纳米管与酚醛树脂用量比增至 1 : 1 时,改性碳纳米管的 IR 谱中清晰地出现了酚醛树脂的各特征峰。

2.1.3 TG 分析

碳纳米管的 TG 曲线如图 3 所示。

从图 3 可以看出,改性前,碳纳米管的质量损

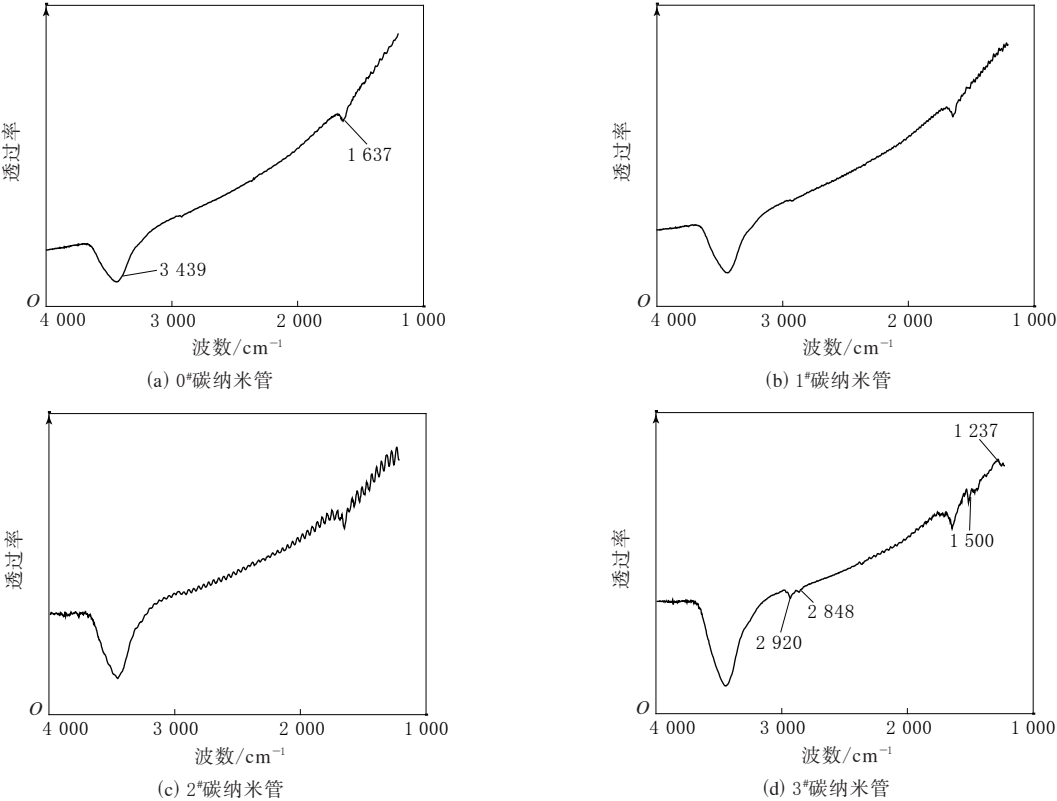


图2 碳纳米管的IR谱

比不同,会影响到碳纳米管改性效果,从而导致TG曲线有差异,质量损失率和热分解温度均不同。

2.2 碳纳米管/EPDM 复合材料

2.2.1 SEM 分析

碳纳米管/EPDM 复合材料的 SEM 照片如图4所示。

从图4可以看出,改性碳纳米管在橡胶基体中分散较好,相应复合材料的断面形成了一些结合点,并有一定的改性碳纳米管在断裂过程中被拔出,相对于未改性的碳纳米管,被拔出的改性碳纳米管表面有部分残胶存在,表明改性碳纳米管与橡胶的结合更为紧密,这有利于降低材料界面热阻,提高材料的导热性能。此外,加入碳纳米管后,复合材料的断面变得粗糙,表明碳纳米管与橡胶基体间发生了界面结合作用,在应力作用下,碳纳米管起到了承担应力和分散应力的作用。

2.2.2 TEM 分析

碳纳米管/EPDM 复合材料的 TEM 照片如图5所示。

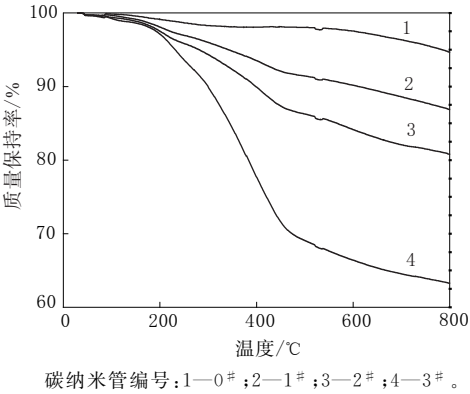


图3 碳纳米管的TG曲线

失率很小,在800℃以下为4.85%,其主要是碳纳米管中无定型碳及其他小分子杂质的质量损失。改性碳纳米管在200℃之前的质量损失率很小,主要为小分子的分解,在200~800℃范围,改性碳纳米管呈现明显的质量损失,TG曲线出现了明显的下降趋势,并随着酚醛树脂用量的增大,质量损失率也出现了增大趋势,在800℃时,1#,2#和3#碳纳米管的质量损失率分别为12.68%,18.67%和36.34%。碳纳米管与酚醛树脂用量

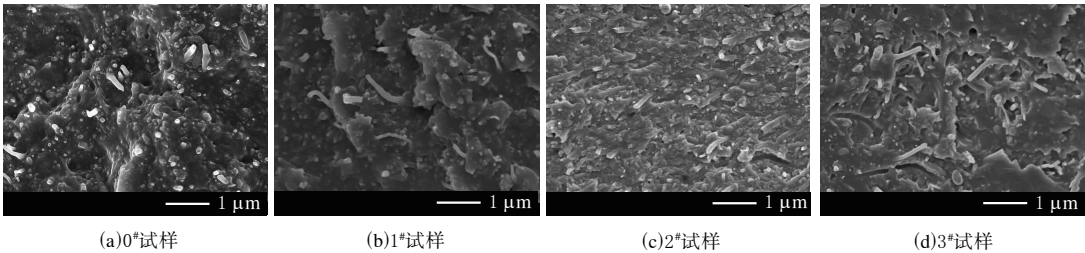


图 4 碳纳米管/EPDM 复合材料的 SEM 照片(放大 2 万倍)

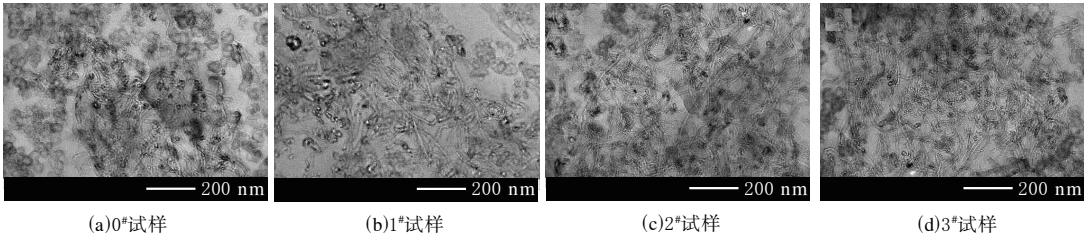


图 5 碳纳米管/EPDM 复合材料的 TEM 照片(放大 5 万倍)

从图 5 可以看出,未改性碳纳米管在橡胶基体中易发生团聚,大多数碳纳米管表面包覆着一层 EPDM,碳纳米管与碳纳米管之间不能形成有效接触,由于橡胶基体热导率低,从而在很大程度上阻碍了复合材料导热性能的提高。碳纳米管改性后在橡胶基体中分散良好,并相互桥接,能够形成有效的导热网链,使得热流可以沿着导热网链传导,从而使复合材料的热导率显著提高。

2.2.3 导热性能

碳纳米管/EPDM 复合材料的热导率如表 1 所示。

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

项 目	试样编号			
	0#	1#	2#	3#
热导率				
30 ℃	0.330	0.613	0.637	0.656
40 ℃	0.339	0.629	0.626	0.678
50 ℃	0.334	0.610	0.681	0.673
60 ℃	0.330	0.624	0.687	0.699
70 ℃	0.328	0.651	0.676	0.685
80 ℃	0.319	0.662	0.699	0.769
90 ℃	0.321	0.651	0.662	0.683
100 ℃	0.315	0.635	0.656	0.695
平均热导率	0.327	0.634	0.666	0.693

从表 1 可以看出:未改性碳纳米管/EPDM 复合材料的热导率最低;随着包覆酚醛树脂用量的增大,改性碳纳米管/EPDM 复合材料的热导

率呈现上升趋势,其中酚醛树脂用量最大的 3# 试样热导率最高。这是由于碳纳米管表面被包覆了酚醛树脂,表面的有机基团增多,表面势能减小,降低了碳纳米管的团聚效应,因而碳纳米管更容易在橡胶基体中分散,并彼此接触形成导热链,与橡胶基体间的结合也更加紧密,从而使填料的热传导对整个复合材料的热传导有很大贡献,降低了导热填料与橡胶基体间的界面热阻,提高了复合材料的热导率。

2.2.4 物理性能

碳纳米管/EPDM 复合材料的物理性能如表 2 所示。

表 2 碳纳米管/EPDM 复合材料的物理性能

项 目	试样编号			
	0#	1#	2#	3#
邵尔 A 型硬度/度	76	80	82	83
100%定伸应力/MPa	4.3	8.2	8.5	8.7
300%定伸应力/MPa	8.7	10.2	10.6	11.1
拉伸强度/MPa	13.9	16.3	18.6	20.2
拉断伸长率/%	365	341	336	333
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	44	46	48	50

从表 2 可以看出,相对于 0# 试样,采用改性碳纳米管的试样物理性能除拉断伸长率外都有一定的提高,拉断伸长率略有降低,并且随着酚醛树脂用量的增大,胶料的物理性能也呈现了比较好的上升趋势。这是由于碳纳米管的表面能较高,容易发生团聚,通过酚醛树脂包覆改性碳纳米管,可使

碳纳米管在聚合物基体中均匀分散并增强其与聚合物的结合,从而提高了复合材料的物理性能。

3 结论

(1)通过酚醛树脂包覆改性,碳纳米管表面有机基团增多,表面势能减小,自团聚效应降低,在橡胶基体中的分散性及与基体的结合能力提高,降低了导热填料与橡胶基体间的界面热阻,碳纳米管彼此更易接触形成导热网链,提高了复合材料的热导率和物理性能。

(2)提高酚醛树脂与碳纳米管用量比有利于提高复合材料的导热性能和物理性能。

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] Zhou W Y, Wang C F, An Q L. Thermal Properties of Heat Conductive Silicone Rubber Filled with Hybrid Fillers[J]. Composite Materials,2008,42(2):173-187.
- [3] Sim L C, Ramanan S R. Thermal Characterization of Al_2O_3

- and ZnO Reinforced Silicone Rubber as Thermal Pads for Heat Dissipation Purposes[J]. Thermochimica Acta,2005,430(6):155-165.
- [4] Zhou W Y, Qi S H, Zhao H Z. Thermally Conductive Silicone Rubber Reinforced with Boron Nitride Particle[J]. Polymer Composites,2007,28(1):23-28.
- [5] Ishida H, Rimdusit S. Development of New Class of Electronic Packaging Materials Based on Ternary Systems of Benzoxazine Epoxy and Phenolic Resins[J]. Polymer,2000,41:7941-7949.
- [6] Lee G W, Park M, Kim J. Enhanced Thermal Conductivity of Polymer Composites Filled with Hybrid Filler[J]. Composites, Part A,2006,37:727-734.
- [7] Iijima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon[J]. Nature,1991,354(6348):56-58.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 马连湘,闫海泉,何燕. 改性石墨填充天然橡胶的导热性研究[J]. 特种橡胶制品,2011,32(5):23-26.

收稿日期:2014-04-06

Effect of Modified Carbon Nanotubes on Thermal Conductivity and Physical Property of EPDM

MA Lin, MA Lian-xiang, HE Yan

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

Abstract: The carbon nanotubes, unmodified and modified by phenolic resin, were filled into EPDM. The dispersion of carbon nanotubes in rubber was analyzed, and the thermal conductivity and physical properties of carbon nanotube/EPDM composites were investigated. The results showed that, after modification of carbon nanotubes, carbon nanotubes were well dispersed in rubber matrix, and the thermal conductivity and physical property of the composite were improved. When the mass ratio of carbon nanotubes to phenolic resin was 1 : 1, the thermal conductivity of the composite was higher, and the physical properties were better.

Key words: EPDM; modified carbon nanotubes; thermal conductivity; physical property

一种耐高温橡胶输送带及其生产方法

中图分类号: TQ336.2 文献标志码: D

由浙江保尔力胶带有限公司申请的专利(公开号 CN 103289152A, 公开日期 2013-09-11)“一种耐高温橡胶输送带及其生产方法”, 涉及的耐高温橡胶输送带包括主体材料和橡胶覆盖胶,

其中橡胶覆盖胶配方为: 丁苯橡胶 80~120, 炭黑 20~50, 硬脂酸 10~20, 软化剂 5~10, 防老剂 2~5, 多结晶水化合物 20~50, 硫化剂 2~10, 硫黄 0.1~1, 促进剂 2~3。该耐高温橡胶输送带具有耐热性能好、使用寿命长的优点。

(本刊编辑部 赵敏)