

# 多壁碳纳米管/三元乙丙橡胶复合材料的 热电效应及其力学性能研究

刘大晨 刘 策 汤 琦

(沈阳化工大学材料科学与工程学院, 沈阳 110142)

**摘 要** 以经处理过的多壁碳纳米管(MW-CNTs)为导热导电填料、三元乙丙橡胶(EPDM)为基体,采用机械共混法制备了 MW-CNTs/EPDM 复合材料。研究了碳纳米管填料在低填充量(6%)下对复合材料体积电阻率、热导率、热稳定性及力学性能的影响,并通过扫描电镜观察分析 MW-CNTs 在复合材料中的分布。结果表明:处理后的 MW-CNTs 在 EPDM 基质中能形成良好的聚合物填料界面,分散均匀,形成有效的导电导热网链。复合材料的体积电阻率随着 MW-CNTs 填充量的增加而呈数量级的递减,导热系数随之增加,热稳定性提高,填充后的复合材料具有较好的物理机械性能。

**关键词** 复合材料,三元乙丙橡胶,碳纳米管,体积电阻率,热导率

## Study on thermo-electricity and mechanical properties of carbon nanotube/EPDM composite

Liu Dachen Liu Ce Tang Qi

(College of Materials Science and Engineering, Shenyang University of  
Chemical Technology, Shenyang 110142)

**Abstract** By mechanical blending, thermo-electricity conductive fillers, treated multi-walled carbon nanotubes were added into EPDM base rubber and then MW-CNTs/EPDM composite was prepared. The effect of carbon nanotube fillers with low filling content on the volume resistivity, thermal conductivity, thermal stability and mechanical properties of MW-CNTs/EPDM were investigated, and the distribution of MW-CNTs in the composite was observed by SEM. The results showed that it formed a better interfacial bond between the treated CNTs and EPDM, dispersed uniformly, and formed effective thermo-electricity conductive net chain. The volume resistivity of composite showed a decreasing order of magnitude with increasing the carbon nanotube filler content, the thermal conductivity increased. Improving its thermal stability, the physical and mechanical properties of composites were effectively improved.

**Key words** composite, EPDM, carbon nanotube, volume resistivity, thermal conductivity

随着现代科技的发展,电子电气产品越来越倾向于轻量化、微型化,聚合物基导电复合材料的发展应运而生。德国德固赛公司将碳纳米管添加到尼龙 12 中,制备了性能优异的抗静电复合材料,由此制成的汽车输油管能够极大程度导出静电,防止输油管自燃。现在,许多汽车零部件也逐渐开始使用聚合物基导电复合材料来取代传统的金属。与传统金属相比,使用聚合物基导电复合材料能够降低汽车的自重,节省能源,从而节省成本<sup>[1]</sup>。现阶段,传统的导电橡胶主要以硅橡胶为基体,而三元乙丙橡胶(EPDM)基导电橡胶较之前者,拥有更好的气密性、

耐碱性、强度,并且成本相对更低。因此,EPDM 基导电橡胶复合材料在许多重要领域有着不可替代的作用<sup>[2]</sup>。

导热橡胶则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<sup>[3]</sup>。但是由于 EPDM 是热的不良导体,绝缘性能优良,极易积累静电,使其在某些应用领域受到限制。例如在井下输送带工作过程中,由于摩擦产生的静电和热量不能及时的传导出,导致静电引起的燃烧甚至爆炸,加剧输送带的热氧老化。因此,研究导电、导热性能优良的 EPDM 橡胶具有非

常重要的意义。

碳纳米管(CNTs)是由单层或多层石墨片卷曲制成,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<sup>[4-5]</sup>。由于这种独特的结构,令其具有良好的导热、导电、耐腐蚀、自润滑、生物相容及力学性能。CNTs 具有尺度小、结构规整、比表面积大和机械强度高等优点,在多个领域有广泛的应用前景<sup>[6-7]</sup>。本研究考察了在 EPDM 复合材料中,多壁碳纳米管(MW-CNTs)填充量对其导电、导热性能和物理机械性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

三元乙丙橡胶(1500),中国石油吉林石化公司;多壁碳纳米管(GTR-300-03),山东大展纳米材料有限公司;其他材料均为市售橡胶工业加工用原材料。

导热仪(DTC-300 型),美国 TA 公司;高阻计(ZC36 型),上海培诚电子技术发展有限公司;热重分析仪(TG/DTG,TA-50 型),美国 TA 公司;场发射扫描电子显微镜(SEM,S-3400N 型),日本日立公司;伺服控制拉力试验机(TCS2000 型),高铁检测仪器有限公司;双棍开炼机[X(S)K-160 型],上海双翼橡胶机械有限公司;邵氏硬度计(XHS 型),上海精密科学仪器有限公司;平板硫化机(XLB-D 400×400×2E 型);发泡硫化仪(UR-2030SD 型)。

1.2 实验方法

经薄通塑炼的 EPDM 包辊后加入 ZnO、硬脂酸和促进剂 DM,混炼 3min,然后加入炭黑 N330,混炼均匀后,加入石墨粉,同时加入处理后的 MW-CNTs,最后加入过氧化二丙苯(DCP)和硫磺,混炼 3min 后下片。

基本配方(单位为质量份)如表 1 所示。在表 1 基础上调节 MW-CNTs 的添加量,制得一系列试样,备用。

表 1 基本配方

| 原料     | 质量份 | 原料      | 质量份 |
|--------|-----|---------|-----|
| EPDM   | 100 | 硫磺      | 0.5 |
| ZnO    | 4   | DCP     | 3   |
| 硬脂酸    | 0.5 | 炭黑 N330 | 30  |
| 促进剂 DM | 1   | 石墨粉     | 10  |

1.3 测试与表征

利用硫化仪确定硫化条件,在平板硫化机上进

行硫化,硫化条件为 170℃×Tc90(Tc90 为工艺正硫化时间),制备硫化试样,之后进行导电导热性能、物理机械性能及动态力学性能测试;混炼胶的硫化特性采用发泡硫化仪测定,测试条件为 170℃×0.5MPa×0.5deg;采用导热仪测试样品导热率,测试温度为室温 25℃,测试温度设置流程为 40℃—25℃—10℃,样品尺寸为直径 5cm,厚度 4mm 的圆柱;采用 TG/DTG 测试样品的热稳定性,测试温度范围 25~600℃,氮气气氛,升温速率为 20℃/min;采用万能材料试验机,按照 GB/T 529—1999 和 GB/T 528—1998 测试样品的断裂强度、断裂伸长率、撕裂强度以及 100%定伸应力和 300%定伸应力;采用邵氏硬度计,按照 GB/T 531—1992 测量样品硬度;试样经液氮低温脆断,断面喷金处理,然后通过 SEM 观察断面形貌;根据 GB/T 2439—2001,采用高阻计测试样品的体积电阻率( $\rho_v, \Omega \cdot \text{cm}$ ),根据公式  $\rho_v = \frac{R_v \cdot S}{d} = R_v \cdot \frac{\pi D_1^2}{4d}$  [其中,  $R_v$  为体积电阻( $\Omega$ ),  $D_1$  为电极直径(cm),  $d$  为样品厚度(cm)] 计算体积电阻率。

2 结果与讨论

2.1 MW-CNTs 用量对复合材料加工性能和硫化特性的影响

导电导热填料是影响复合材料性能的重要因素<sup>[8]</sup>,MW-CNTs 用量对复合材料加工性能和硫化特性的影响如表 2 所示。

表 2 MW-CNTs 用量对复合材料加工性能和硫化特性的影响

| MW-CNTs<br>用量/份 | MH/<br>(dN·m) | ML/<br>(dN·m) | $\Delta M$ /<br>(dN·m) | Tc10/<br>min | Tc90/<br>min |
|-----------------|---------------|---------------|------------------------|--------------|--------------|
| 0               | 10.10         | 0.51          | 9.59                   | 1.16         | 10.36        |
| 1               | 11.27         | 0.61          | 10.66                  | 1.20         | 10.25        |
| 3               | 12.07         | 0.74          | 11.33                  | 1.17         | 10.10        |
| 5               | 13.63         | 0.96          | 12.67                  | 1.08         | 10.43        |
| 7               | 16.22         | 1.28          | 14.94                  | 0.91         | 10.06        |
| 9               | 17.82         | 1.76          | 16.04                  | 0.83         | 9.41         |

注:MH 为最大转矩;ML 为最小转矩; $\Delta M$  为 MH 与 ML 之差;Tc10 为焦烧时间。

由表可知,随着 MW-CNTs 用量的增加,复合材料的 MH 和 ML 相应变大,这是由于加入的 MW-CNTs 属于无机填料会使硫化胶发硬、发干。 $\Delta M$  可以说明混炼胶的交联程度,当 MW-CNTs 填充量在 0~9 份时,可以明显看出混炼胶的交联程度

呈逐渐增大趋势,这说明在低填充量下,MW-CNTs 的加入可以提高混炼胶的交联程度。另一方面,由于 MW-CNTs 的比表面积大,物理吸附作用强,对胶料黏度有较大的影响,分子链结合能力大,所以  $\Delta M$  变化较大。而 Tc90 随着 MW-CNTs 用量的增加,整体数据逐步略微下降。这是因为处理后的 MW-CNTs 能够均匀地分布在基体胶中,同时橡胶相能够连续均匀分散,形成导热导电通路,使复合材料整体均匀受热加快,发生交联反应,因此 Tc90 略有缩短。

## 2.2 MW-CNTs 用量对复合材料导电性能的影响

MW-CNTs 用量对复合材料导电性能的影响如图 1 所示。

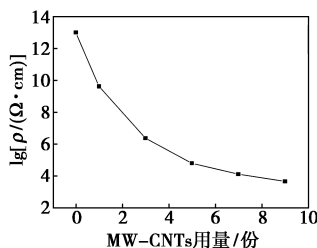


图 1 MW-CNTs 用量对复合材料导电性能的影响

由图可知,随着 MW-CNTs 用量的增加,复合材料的体积电阻急剧下降,到一定程度后降幅趋缓,最后趋于稳定,这个过程充分证明了逾渗理论的导电机理。在不添充 MW-CNTs 或在用量较少时,复合材料的体积电阻率较高,这是由于填料间彼此孤立被基体胶包覆隔离,不能进行有效接触,形成导电通路。随着 MW-CNTs 用量的进一步增加,片层状的石墨和管状的 MW-CNTs 能够形成充分有效的接触点,从而形成导电通路,并逐渐形成了完整的导电网络,因此硫化胶的体积电阻率能够快速下降。之后加入的 MW-CNTs 只能对之前形成的导电网络起修整和完善作用,所以硫化胶体积电阻率下降较缓,趋于平稳。

## 2.3 MW-CNTs 用量对复合材料导热性能的影响

MW-CNTs 用量对复合材料导热性能的影响如图 2 所示。由图可知,复合材料的热导率随着 MW-CNTs 用量的增加而增大,当用量为 3 份时,复合材料的热导率有一个明显的增大趋势,曲线由相对平缓变得陡峭,成线性增长。这是由于 MW-CNTs 用量为 0 份或 1 份的时候,被基体胶包覆,不能和片层状的膨胀石墨形成桥链,从而形成有效地接触,这就如同在导热链的周围包裹着一层热导率低、热阻很大的 EPDM 膜,无法形成导热网链的临界值,仅通

过 MW-CNTs 与基体之间热导率的差异,因此只能有限地提高复合材料的热导率。继续增加 MW-CNTs,碳管堆积的密度增加,与石墨、炭黑等粒子之间的接触面积增大,填料在聚合物基体中由海岛结构向网络链结构过渡,因此发生热传导的比率也增大,传热性能有了较大的提升。

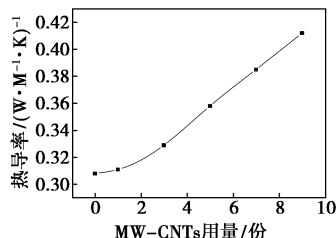


图 2 MW-CNTs 用量对复合材料导热性能的影响

## 2.4 MW-CNTs/EPDM 复合材料的 SEM 分析

MW-CNTs/EPDM 复合材料低温脆断面的 SEM 图片如图 3 所示。

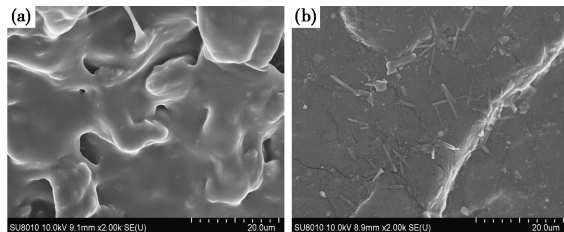


图 3 MW-CNTs/EPDM 复合材料的断面 SEM 图( $\times 20000$ )

[(a)未填充 MW-CNTs;(b)填充 7 份 MW-CNTs]

从图 3(a)可以看到,未填充 MW-CNTs 的基体胶中存在着大量的网洞,这就为填充 MW-CNTs 提供了大量的可穿插缠绕的空间。由图 3(b)可以看到,经处理后的 MW-CNTs 在基体胶中能够得到很好的分散,在复合材料的相应断面形成了一些结合点,并且彼此间相互缠绕搭接,有效接触面积增加,因此导致填料间容易搭接成类似链状或网状的穿插结构,形成具有高导电性能和导热性能的网络,电流和热流会沿着网链及网络进行传导,从而导致复合材料的体积电阻率下降,热导率上升。MW-CNTs 自身为弯曲缠绕形态,而从图 3(b)还可以看出, MW-CNTs 在基体胶中呈针状均匀分布,原因是在加工过程中的剪切应力作用,使其在黏度较大的 EPDM 中形成舒展排列,这对复合材料的物性提高起到了明显作用,尤其是定伸强度与撕裂强度。

## 2.5 MW-CNTs/EPDM 复合材料的热稳定性分析

图 4 为纯 EPDM 橡胶和填充 7 份 MW-CNTs 的 EPDM 复合材料的 TG/DTG 曲线。由图可知,

不填充 MW-CNTs 时复合材料的初始分解温度为 445℃,最大分解温度为 484℃,在 518℃ 分解基本停止,此时样品质量为起始质量的 25%。当填充 7 份 MW-CNTs 后,复合材料的起始分解温度提高到了 454℃,最大分解温度为 489℃,并在 525℃ 停止分解,分解后质量为起始质量的 34%。由此可见,在低填充量下,MW-CNTs 的加入提高了复合材料的热稳定性。分析认为,MW-CNTs 的加入增加了基体胶在硫化过程中的物理或化学交联点,增大了交联强度并提高了复合材料的热稳定性和最大分解温度。另一方面,由于 MW-CNTs 的加入,复合材料的导热性提升,促进了材料内部热流更快地向外导出,从而提高了复合材料的整体热稳定性。

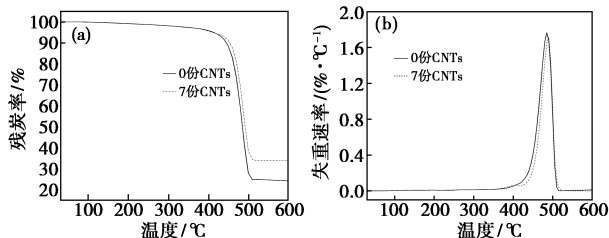


图 4 MW-CNTs/EPDM 复合材料的 TG(a)和 DTG(b)曲线图

## 2.6 MW-CNTs/EPDM 复合材料的物理机械性能分析

图 5 显示了不同填充量下,MW-CNTs/EPDM 复合材料的物理机械性能变化情况。由图可知,随着 MW-CNTs 填充量的增加,复合材料的邵尔硬度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度呈上升趋势,而断裂伸长率呈下降趋势。这是因为在逐渐加入处理过的 MW-CNTs 的过程中,填充粒子所占体积随之增大,并且可以很好的分布在 EPDM 橡胶分子之间并与橡胶分子结合,大大增大了与基体胶分子链之间的接触面积,使之形成大量的物理交联点或者化学交联点,提高两相之间的粘合性,与此同时分子链之间的相对滑移变得更为困难,从而提升了抵抗形变的能力,增加了可承受应力大小,由此硬度、定伸应力和撕裂强度得到提升。分析复合材料的拉伸强度增大的原因,一方面是因为 MW-CNTs 具有较大的长径比,当复合材料受力时,载荷可以从基体胶中传递到 MW-CNTs 上,使复合材料能够承受的应力和抵抗变形的能力有所增强;另一方面,由于 MW-CNTs 填充的胶料具有更高的交联密度,增加了交联点,提高了交联密度。胶料交联密度的增加导致整体柔顺性降低,同时由于 MW-CNTs 形成的网络

结构限制了分子链的移动,所以导致复合材料的断裂伸长率最终呈下降趋势。

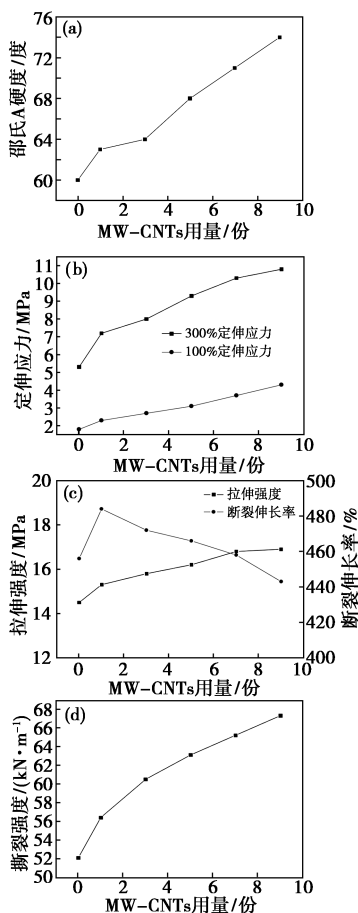


图 5 MW-CNTs/EPDM 复合材料的物理机械性能变化曲线图

[ (a) 邵氏 A 硬度; (b) 定伸应力; (c) 拉伸强度和断裂伸长率; (d) 撕裂强度 ]

## 3 结论

(1) MW-CNTs 的加入可以缩短 EPDM 的焦烧时间和正硫化时间,随着 MW-CNTs 用量的增加,胶料的转矩增大,交联程度增加。

(2) 在以 MW-CNTs 为填料,采用机械共混法制备低填充量的具有较低体积电阻率的复合材料的过程中,随着 MW-CNTs 用量的增加,复合材料的体积电阻率呈数量级递减,导电曲线最终趋于平缓。

(3) MW-CNTs 的加入可以提高复合材料的热导率,同时提高复合材料的热稳定性。

(4) 随着 MW-CNTs/EPDM 复合材料中 MW-CNTs 用量的增加,复合材料的拉伸强度、撕裂强度、定伸应力得到提高,而断裂伸长率逐渐下降。

(下转第 139 页)