

高强度导热三元乙丙橡胶复合材料的性能研究

余品璇, 毛琳, 王金合

(上海大学理学院纳米科学与技术研究中心, 上海 200444)

摘要:通过多尺度氧化铝、纳米氧化锌单一填料填充以及两者复合填充三元乙丙橡胶, 研究导热填料对三元乙丙橡胶复合材料拉伸强度和导热系数的影响, 制备具有较高力学性能的三元乙丙橡胶导热复合材料, 并测试了其绝缘性能。结果表明: 使用多尺度氧化铝、纳米氧化锌复配填充, 且两者的填充量均为200份时, 得到的复合材料导热系数达 $1.16 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 拉伸强度达 5.01 MPa , 撕裂强度达 $21.12 \text{ N}/\text{mm}$ 。

关键词:三元乙丙橡胶; 高强度; 导热; 绝缘; 充电桩散热电缆

中图分类号: TM215 文献标志码: A 文章编号: 1009-9239(2021)06-0026-06

DOI: 10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2021.06.004

Properties of EPDM Composites with High Strength and Thermal Conductivity

YU Pinxuan, MAO Lin, WANG Jinhe

(Nano-Science & Technology Research Center, College of Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: The effects of thermal conductive fillers on the tensile strength and thermal conductivity of EPDM composites were studied by filling EPDM rubber with multi-scale alumina, nano-zinc oxide alone, and their mixer. An EPDM thermal conductive composite with good mechanical properties was prepared, and its insulating properties were tested. The results show that when the addition amounts of multi-scale alumina and nano zinc oxide are 200 phr, respectively, the thermal conductivity of the composites is $1.12 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, the tensile strength is 5.01 MPa , and the tear strength is $21.12 \text{ N}/\text{mm}$.

Key words: EPDM; high strength; thermal conduction; insulation; charging pile cooling cable

0 引言

随着空气治理工作的不断推进, 新能源汽车发展迅速。充电桩作为新能源汽车的“加油站”, 为汽车使用的便捷性提供了可靠的保障。为了满足快速充电的需求, 亟需短时间传输大容量电流的电力电缆, 但该电缆不可避免地存在严重发热的问题, 因此用于充电桩电缆的聚合物材料在具有优良的电绝缘性能和力学性能的基础上, 还应具有良好的导热性能, 以满足未来快速充电对充电桩电缆的需求^[1-7]。

目前用于充电桩电缆的外护套材料主要是三

元乙丙橡胶(EPDM), 它不仅具有弹性体的一般特性, 还具有优异的电绝缘性、耐臭氧老化性、耐热老化性、耐候老化性和耐寒性^[8-11]。但EPDM的导热性能较差, 一般采用填充高导热填料的方式提高其导热系数。WANG Zhenhua等^[12]采用原位改性纳米氧化铝作为填料, 并与EPDM复合制备出氧化铝体积分数为20%的复合材料, 其拉伸强度达 12.9 MPa , 导热系数达 $0.41 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。马琳等^[13]制备了碳纳米管/三元乙丙橡胶复合材料, 发现低填充量下, 大管径碳纳米管相对于小管径碳纳米管更容易形成导热链; 随着填料含量的增加, 小管径碳纳米管与橡胶基体间的连接更加稳定。ZHANG X等^[14]在EPDM基体中加入AlN, 探究复合材料的导热性能, 发现同等填充量下, 随机分布的填料粒子制备出的复合材料导热性能优于均一分布的填料粒子。MAL X等^[15]通过研究填充表面改性与未改性的AlN对

收稿日期: 2020-12-07 修回日期: 2021-02-02

作者简介: 余品璇(1994-), 女(汉族), 陕西西安人, 硕士生, 研究方向为导热硅橡胶复合材料; 通信作者: 王金合(1982-), 男(汉族), 河北唐山人, 副研究员, 研究方向为功能高分子复合材料。

EPDM复合材料导热性能与力学性能的影响,发现表面改性可以提高AlN/EPDM复合材料的导热性能,但会使其力学性能降低。CAO Ming等^[6]研究了向氯化聚乙烯橡胶和三元乙丙橡胶的混合物中加入氮化硼纳米片(BNNS)对材料导热性能的影响,发现填入质量分数为30%的BNNS后复合材料的导热系数可达1.65 W/(m·K)。

一般而言,球形Al₂O₃的填充量大,所得制品的导热系数高,且其价格低廉。纳米ZnO能加快橡胶的硫化速度,使硫化更为彻底,从而提高橡胶的导热性能、拉伸强度、耐撕裂性、耐磨性等。因此本研究选用耐老化耐腐蚀的三元乙丙橡胶(EPDM)为基体,通过不同方式填充微米级球形氧化铝和纳米氧化锌两种导热填料,制得高强度导热三元乙丙橡胶复合材料,并对其导热性能、力学性能和电绝缘性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料和仪器设备

球形氧化铝(粒径为5、20、70 μm),CP,上海百图高新材料有限公司;氧化锌(粒径为200 nm),CP,温州精成化工有限公司;三元乙丙橡胶(3072),工业级,上海中石化三井弹性体有限公司;硅烷偶联剂(KH-570),工业级,国药集团化学试剂有限公司;白炭黑(R976),工业级,青岛德国赛化学有限公司;抗氧剂(TMQ),美国科聚亚公司;促进剂(2-巯基苯并噻唑(MBT)、4,4'-二硫代二吗啉(DTDM)、二丁基二硫氨基甲酸锌(ZDBC)、四甲基硫代过氧化二碳酸二酰胺(TMTD)、硫磺),市售。

XSS-300型转矩流变仪,上海科创橡塑机械设备有限公司;TY7007-B型双辊开炼机,江苏天源试验设备有限公司;HZ-7014型平板硫化机,上海恒准仪器科技有限公司;JSM-6700F型扫描电子显微镜,日本JEOL公司;SOP型密度天平,德国赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;LFA 447型激光导热仪,德国NETZSCH公司;Zwick/Roell Z020型电子万能试验机,德国Zwick公司;CHT3530型绝缘电阻测试仪,常州市和普电子科技有限公司。

1.2 粉体的干燥处理和复配

为避免粉体中含有水分,使三元乙丙橡胶(EPDM)在高温硫化过程中因水分蒸发产生气泡进而对材料性能产生影响,使用前将各粉体放置在120℃烘箱中2 h进行干燥处理。选用粒径为5、20、

70 μm的Al₂O₃依据最密堆积模型^[7]进行配比, $m(5\ \mu\text{m}\ \text{Al}_2\text{O}_3):m(20\ \mu\text{m}\ \text{Al}_2\text{O}_3):m(70\ \mu\text{m}\ \text{Al}_2\text{O}_3)=20:36:44$,得到复合氧化铝(ZM-Al₂O₃)粉体。本研究以单一粒径ZnO粉体颗粒、ZM-Al₂O₃以及两者的复合物作为导热填料,填料在100份三元乙丙橡胶基体中的填充总量为100、200、300、400份。

1.3 混炼和硫化

密炼机混炼:按照基础配方将140.0 g EPDM生胶、10.0 g ZnO、5.0 g白炭黑依次置入转矩流变仪中在150℃下密炼3 min,加入导热填料再混炼1 min排胶。

开炼机混炼:将排下的胶置于双辊开炼机上于90℃下开炼1~2 min,加入2.0 g TMQ、3.0 g MBT、0.8 g TMTD、0.8 g DTDM、2.0 g ZDBC、0.7 g硫磺,待填料和助剂完全混入胶料后,薄通3 min,把混炼胶放入贴好聚四氟乙烯胶布的模具内,盖上模具并置于平板硫化机中硫化(压力为10 MPa,温度为170℃,保温保压15 min),硫化完成后开模取出裁片,备用。

1.4 材料性能表征

采用扫描电子显微镜(SEM)表征试样的微观形貌,测试前先对样品表面进行喷金处理;采用密度天平测试样品的表观密度;采用激光导热仪测试硅橡胶复合材料的热扩散系数和导热系数;按照GB/T 528—2009,采用冲片试验机将制备好的三元乙丙橡胶裁切成标准的哑铃状试样,用游标卡尺测量厚度后使用电子万能试验机测试拉伸强度^[8];采用冲片试验机将橡胶片裁成直角型试样后使用电子万能试验机测试撕裂性能,室温,拉伸速度为500 mm/min;按照GB/T 1692—2008^[9],使用绝缘电阻测试仪测试试样的体积电阻率和表面电阻率。

2 结果与讨论

2.1 原材料表征分析

图1为导热填料的SEM图。从图1(a)可以看出,纳米ZnO呈不规则形状,均匀度较好,粒径在200 nm左右。从图1(b)~(d)可以看出,不同粒径的Al₂O₃样品粒径与所给数值较为相符,并且球形结构完整,均匀度较好。

2.2 Al₂O₃、ZnO单一填充三元乙丙橡胶复合材料的研究

图2为单一填充ZM-Al₂O₃和ZnO时,填料含量对三元乙丙橡胶复合材料导热系数的影响规律。

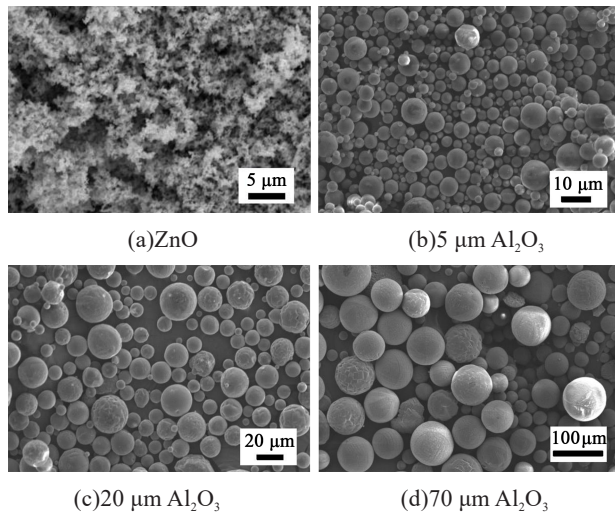


图1 导热填料的SEM图

Fig.1 SEM images of thermal conductive fillers

从图2可以看出,复合材料的导热系数随着ZM- Al_2O_3 和ZnO填充量的增加而提高。在填充量为400份时,ZM- Al_2O_3 /EPDM和ZnO/EPDM复合材料的导热系数分别提高到 $1.186 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $0.642 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,这是由于三元乙丙橡胶的本征导热系数很低,主要通过填充导热填料改善导热性能。随着ZM- Al_2O_3 或ZnO填充量的增加,在橡胶基体中形成的导热通路增多,复合材料的导热系数提高。并且因为ZnO的粒径是纳米级,相同填料含量下填料间的界面远大于微米级的 Al_2O_3 ,所以ZM- Al_2O_3 /EPDM复合材料的导热系数较大。

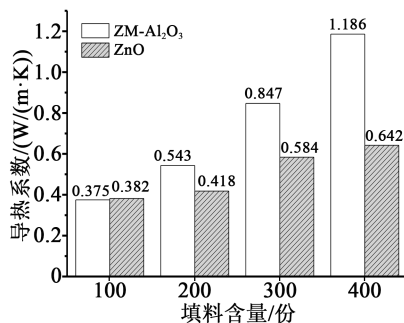
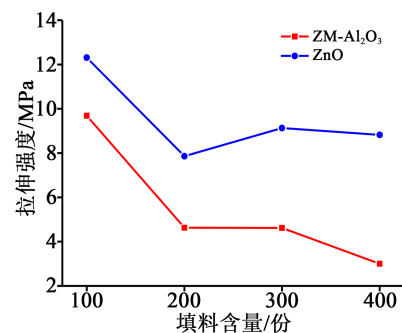
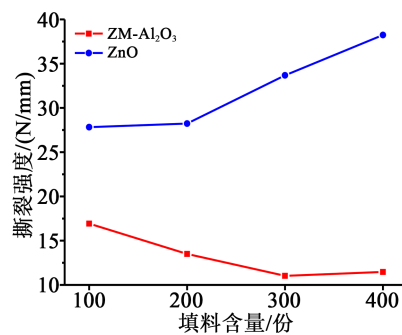
图2 ZM- Al_2O_3 和ZnO填充量对EPDM复合材料导热系数的影响Fig.2 Effects of ZM- Al_2O_3 and ZnO content on the thermal conductivity of EPDM composites

图3(a)、(b)分别为不同填料含量下ZM- Al_2O_3 /EPDM和ZnO/EPDM复合材料的拉伸强度和撕裂强度变化曲线。从图3可以看出,填料的填充对三元乙丙橡胶的力学性能有显著影响。ZM- Al_2O_3 /EPDM的拉伸强度和撕裂强度均随着填料含量的增加

而降低。当ZM- Al_2O_3 填充量增加到400份时,复合材料的拉伸强度降低到 3.00 MPa ,撕裂强度降低到 $11.47 \text{ N}/\text{mm}$ 。ZnO/EPDM复合材料的拉伸强度主要呈下降趋势,但存在一定回升,在填充量为400份时拉伸强度依旧保持在 8.82 MPa ,而其撕裂强度随着纳米ZnO填充量的增加而明显提高,撕裂强度从填充100份ZnO时的 $27.83 \text{ N}/\text{mm}$ 提高到填充400份ZnO时的 $38.24 \text{ N}/\text{mm}$ 。这是由于橡胶复合材料的撕裂强度与粉体填料的粒径、分布状态及粉体与基体的界面结合情况有关。纳米ZnO的比表面积大,由于其自身的尺寸效应,与橡胶分子链的接触面较大,能够阻止裂纹的扩展从而提高撕裂强度。并且,ZnO/EPDM复合材料的力学性能显著强于ZM- Al_2O_3 /EPDM复合材料。



(a)拉伸强度



(b)撕裂强度

图3 ZM- Al_2O_3 和ZnO填充量对EPDM复合材料力学性能的影响Fig.3 Effect of ZM- Al_2O_3 and ZnO content on the mechanical properties of EPDM composites

图4(a)、(b)分别为不同填料含量下ZM- Al_2O_3 /EPDM和ZnO/EPDM复合材料的体积电阻率和表面电阻率变化曲线。从图4可以看出,随着两种填料填充量的增加,EPDM复合材料的体积电阻率均逐渐减小。这是因为ZM- Al_2O_3 和ZnO的体积电阻率远低于EPDM,所以加入ZM- Al_2O_3 和ZnO后复合材料的体积电阻率有所降低。在本研究的填充量

下,填充导热填料后虽然复合材料的电阻率有所下降,但仍稳定在 10^{14} 数量级,可用于电绝缘场合。

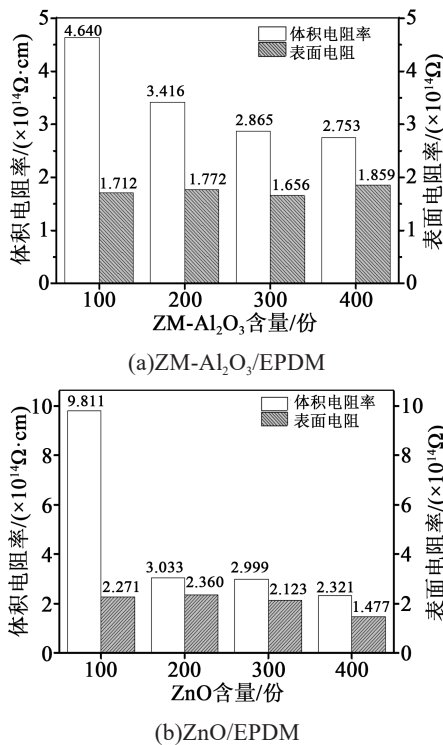


图4 ZM-Al₂O₃和ZnO填充量对EPDM复合材料体积电阻率和表面电阻率的影响

Fig.4 Effect of ZM-Al₂O₃ and ZnO content on the volume resistivity and surface resistivity of EPDM composites

2.3 ZM-Al₂O₃、ZnO复配填充三元乙丙橡胶复合材料的研究

由上述研究可知,单独填充ZM-Al₂O₃能够显著提高复合材料的导热性能,而单独填充ZnO能更好地保持复合材料的力学性能。因此,为了实现复合材料更好的综合性能,考虑将ZM-Al₂O₃和ZnO复配填充制备了EPDM复合材料。

图5(a)~(c)为ZM-Al₂O₃和ZnO复合物填充量对EPDM复合材料导热性能、力学性能和电学性能的影响。从图5(a)可以看出,在ZM-Al₂O₃填充量为200份时,随着氧化锌添加量的增加,EPDM复合材料的导热系数先增大后减小,这是由于当纳米ZnO的填充量由100份增加至200份时,基体中总的填料量增加,复合材料的导热性能显著提高,热扩散系数和导热系数最高分别达到0.384 mm²/s和1.116 W/(m·K),而当纳米ZnO的填充量继续增加到300份时,由于EPDM基体中的导热填料已饱和,复合材料的导热系数不但没有增大,还因为填料过多导

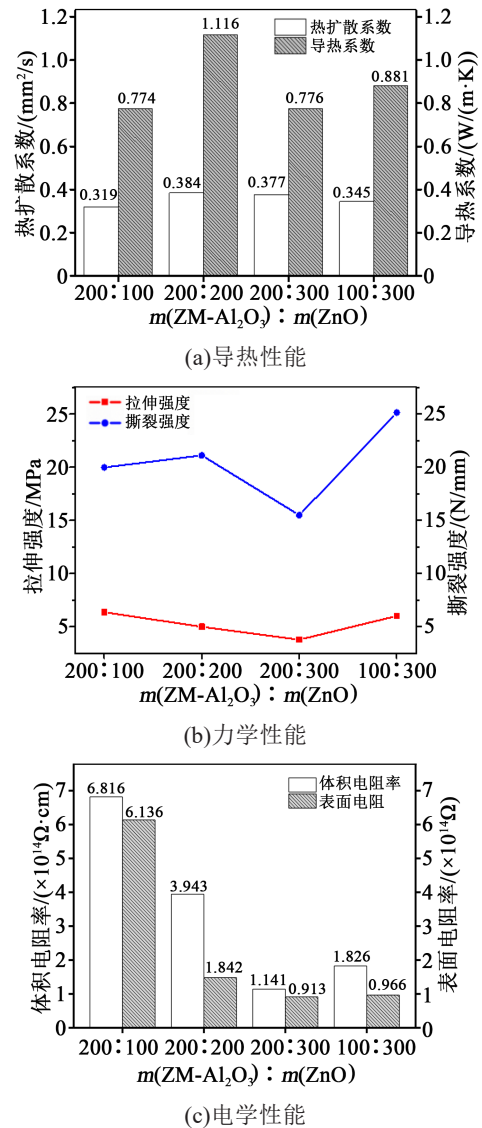


图5 ZM-Al₂O₃和ZnO复合物含量对EPDM复合材料性能的影响

Fig.5 Effects of ZM-Al₂O₃ and ZnO compound content on properties of EPDM composites

致分散不均匀、孔隙率增大、界面热阻增大等而有所减小。因此,保持纳米ZnO的填充量为300份,将ZM-Al₂O₃的填充量减小至100份,发现复合材料的导热系数又有所增大。从图5(b)可以看出,复合材料的撕裂强度也具有与导热性能相同的变化趋势,在ZM-Al₂O₃填充量为200份的情况下,随着ZnO填充量的增加,复合材料的撕裂强度先增大后减小,这是由于当材料基体内填料未饱和时,ZnO填充量的增加能够提高材料的撕裂强度,在ZnO填充量为200份时撕裂强度可达21.12 N/mm,当继续提高ZnO添加量至300份时,由于复合材料中填料分布不均匀,存在团聚现象,降低了撕裂强度。而保持

300份ZnO,降低ZM- Al_2O_3 的填充量至100份,撕裂强度有很大的提高,这是因为当基体中填料未达到饱和时(填充总量为400份),ZnO对材料撕裂强度的提升作用更加明显。当ZM- Al_2O_3 填充量为200份时,随ZnO填充量的增加,复合材料的拉伸强度降低,ZnO填充量为100份时拉伸强度为6.37 MPa,填充量300份时拉伸强度下降到3.79 MPa,这是由粉体填充量过高导致,但相比于单一填充200份 Al_2O_3 的复合材料,复配填充的复合材料拉伸强度和撕裂强度均有所提高。并且,当总体填充量为400份时,300份ZnO+100份ZM- Al_2O_3 填充的EPDM复合材料的拉伸强度高于两者均为200份时的拉伸强度。从图5(c)可以看出,随着填料填充量的增加,复合材料的电阻率均降低。虽然在填充导热填料后复合材料的电阻率存在一定程度的下降,但仍可保持很好的绝缘性能,电阻率仍均大于 10^{14} 数量级,满足电绝缘场合使用的要求。

图6为不同填充量下ZM- Al_2O_3 /ZnO/EPDM复合材料的SEM图,放大倍率为1000倍。

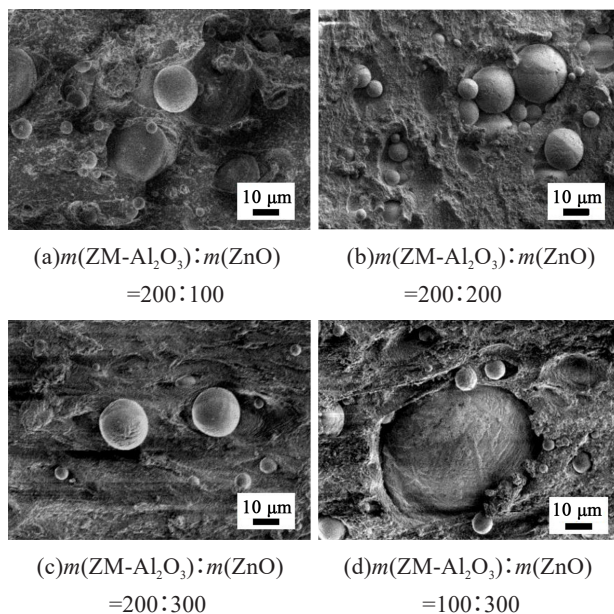


图6 不同填充量下ZM- Al_2O_3 /ZnO/EPDM复合材料的SEM图

Fig.6 SEM images of ZM- Al_2O_3 /ZnO/EPDM composites with different filler content

从图6可以看出,在ZM- Al_2O_3 填充量确定的情况下,对比图6(a)、(b),当ZnO的填充量增大时,填料在橡胶基体中的填充更为紧密,小粒径填料填充到大粒径填料缝隙中,纳米粒子填充到微米粒子中

构成三维导热网络,所以导热性能提高。而继续增加ZnO填充量时(如图6(c)),ZM- Al_2O_3 占总填料的量相对减少,大量ZnO将ZM- Al_2O_3 分隔开来,导致复合材料的导热系数下降。对比图6(c)和(d),固定ZnO填充量为300份,当进一步增加ZM- Al_2O_3 的填充量时,由于填充量过大,填料在复合材料中处于失衡状态,不仅起不到增强的效果,反而大幅降低复合材料的各项性能,使得其综合性能在ZM- Al_2O_3 和ZnO复配体系中处于最差的情况。综上,当ZM- Al_2O_3 、ZnO大小颗粒堆积合理,微米小颗粒和纳米颗粒相继填充于大粒径颗粒的缝隙中时有较好的导热性能且能保持良好的绝缘性能,并且由于纳米ZnO的补强效果,复合材料也保持了一定的力学性能。

3 结论

(1)在三元乙丙橡胶基体中单独填充ZM- Al_2O_3 比单独填充纳米ZnO粉体制备的EPDM复合材料导热系数高,但是力学性能较差,在单独填充这两种导热填料时EPDM复合材料都可保持一定的电绝缘性能。

(2)将ZM- Al_2O_3 和纳米ZnO复配填充,可以改善单一填料填充效果的不足,优化复合材料的性能。当ZM- Al_2O_3 和ZnO分别复配填充200份和100份时,EPDM复合材料有较高的导热系数 $0.774 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,拉伸强度和撕裂强度保持在6.37 MPa和19.98 N/mm。当ZM- Al_2O_3 、纳米ZnO复配填充,两者的填充量均为200份时,得到的复合材料导热系数达 $1.116 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,拉伸强度达5.01 MPa,撕裂强度达21.12 N/mm,且能均应用于电绝缘领域。

参考文献:

- [1] MOORE G F. Electric cables handbook[M]. 3rd Edition. Malden, UK:Blackwell Publishing,1997.
- [2] 王湄. 电动汽车充电电缆使用要求及材料介绍[J]. 科技创新与应用,2015(8):10-11.
- [3] 胡光辉,范小树. 浅谈电动汽车充电电缆的研制[J]. 光纤与电缆及其应用技术,2015(3):14-15,35.
- [4] XIN L, XU H, PAN D, et al. Research and discussion on electric vehicles charging cable testing methods in different standard systems[C]//2015 5th International Conference on Electric Utility Deregulation and Restructuring and Power Technologies. Changsha, China:IEEE,2016.
- [5] Underwriters Laboratories Inc. Reference standard for electrical wires,cables,and flexible cords:UL 1581-2001[S]. Chicago,USA:UL,2001.

- [6] 刘标,蔡会武,党智敏. 共混型热塑性弹性体材料在电线电缆方面的研究进展[J]. 绝缘材料,2019,52(10):1-7.
- [7] 田付强,王志晓,刘雪梅. 高导热绝缘材料及其在电动汽车中的应用[J]. 绝缘材料,2018,51(11):25-33.
- [8] 李柏林,蔡洪光,张新惠. 国产EPDM应用研究[J]. 特种橡胶制品,2002,23(5):6-8.
- [9] ZHANG Z S, XU J S, CHEN X, et al. Study on thermal and mechanical properties of EPDM insulation[C]//The 2015 International Conference on Mechanical Engineering and Control Systems. Wuhan,China:World Scientific,2015.
- [10] 李铁,张立群. 三元乙丙橡胶EPDM的应用研究及其新型共混物的制备结构与性能[D]. 北京:北京化工大学,2006.
- [11] 唐斌,李晓强,王进文. 乙丙橡胶应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [12] WANG Zhenhua, LU Yonglai, LIU Jun, et al. Preparation of nanoalumina/EPDM composites with good performance in thermal conductivity and mechanical properties[J]. Polymers for Advanced Technologies,2011,22(12):2302-2310.
- [13] 马琳,马连湘,何燕. 碳纳米管/三元乙丙橡胶复合材料导热性能的研究[J]. 工程热物理学报,2013,34(6):1146-1148.
- [14] ZHANG X, LI X, ZHANG B, et al. Thermal conductivity of EPDM rubber filled with AlN[J]. Polymeric Materials Science and Engineering,2015,31(6):92-96.
- [15] MA L X, ZHANG N, YANG G, et al. Thermal conductivity of EPDM rubber filled with modified nano-AlN[J]. Key Engineering Materials,2013,561:146-151.
- [16] CAO Ming, SHU Junjie, CHEN Peng, et al. Orientation of boron nitride nanosheets in CM/EPDM co-continuous blends and their thermal conductive properties[J]. Polymer Testing,2018,69:208-213.
- [17] DINGER D R, FUNK J E. Particle-packing phenomena and their application in materials processing[J]. MRS Bull,1997,22(12):19-23.
- [18] 全国橡胶委橡胶物理和化学试验方法分技术委员会. 硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定: GB/T 528—2009 [S]. 北京:中国标准出版社,2005.
- [19] 全国橡胶委橡胶物理和化学试验方法分技术委员会. 硫化橡胶绝缘电阻率的测定: GB/T 1692—2008[S]. 北京:中国标准出版社,2008.