http://pmse.scu.edu.cn

皮克林乳液法取向导热网络的构建及对三元乙丙橡胶导热性能的影响

左 飞[1], 胡 杰[1], 徐沛宽[1], 李川龙[2], 李瑞光[1], 李成杰[1]
(1. 江苏海洋大学 环境与化学工程学院, 江苏 连云港 222005; 2. 四川大学 高分子科学与工程学院, 四川 成都 610065)

摘要: 受天然贝壳珍珠母“砖-泥”层状结构的启发,采用纤维素纳米晶-氧化石墨烯(CNC-GO)作为杂化导热填料,以三元乙丙(EPDM)橡胶为基体,通过皮克林(Pickering)乳液模板法和热压还原效应,调控杂化导热填料在油/水界面的分布,形成“水包油”Pickering 乳液体系。通过抽滤和热压工艺,制备出具有取向层状导热网络的 EPDM 导热复合材料。结果发现,包裹在 EPDM 外的 CNC-GO 片层与 EPDM 紧密堆积,形成交联三维导热通路,不仅提升了 EPDM 的导热性能,还赋予其优异的力学强韧性和耐热稳定性,EPDM 复合橡胶的拉伸应变最高可达 2157%,相较于纯 EPDM 提升了 5 倍,断裂韧性达到 961.6 kJ/m^2,比纯 EPDM 提升了 275%,热导率高达 3.865 W/(m·K),为低填充高导热橡胶复合材料的制备提供了一种简便、绿色可行的思路。

关键词: 三元乙丙橡胶;纤维素纳米晶;氧化石墨烯;皮克林乳液;导热网络;力学性能
中图分类号: TQ333.4 **文献识别码:** A **文章编号:** 1000-7555(2026)02-0070-11

随着后摩尔时代的到来,电子元器件不断向微型化、高速化和高集成度方向发展,由此引发的“热障”问题日益严峻[1]。作为热控管理领域的关键基础材料之一,聚合物热界面材料可连接电子元件和外部系统,建立有效传热通道,其导热性对于解决热量散逸问题至关重要[2,3]。

三元乙丙橡胶(EPDM)是一种主链结构饱和的非极性非晶橡胶,由乙烯、丙烯及第三单位体非共轭二烯共聚而成,具有优异的压缩回弹、电绝缘及化学稳定性,可作为柔性热界面材料的候选[4]。EPDM 橡胶的非晶态聚集结构导致其本征热导率低,难以满足电子器件高效散热的需求。目前,制备填充型导热复合材料仍是主要思路,但不可避免地会引入界面热阻,造成大量声子散射,使热导率增强实验值与理论值存在较大差距;高比例填充才能达到较好导热效果,但会严重破坏加工和力学性能,尤其是刚度失配会造成弹性损伤。因此,以低负载填料实现高导热同时保持高柔弹性成为热控管理领域亟需解决的科学问题[5,6]。

余品璇等[7]通过多尺度氧化铝/纳米氧化锌复合机械混合填充 EPDM 橡胶,氧化铝/氧化锌填充量均为 200 phr 时,复合材料的导热系数为 1.16 W/(m·K)。Ma 等[8]采用溶液共混法将石墨烯球(GB)分散在 EPDM 橡胶中制备了 EPDM/GB 复合材料,当 GB 含量为 60 phr 时,复合材料的面外热导率达到了 1.48 W/(m·K)。Lu 等[9]采用溶液共混法将 MXene 分散在 EPDM 中制备了 MXene/EPDM 复合材料,当其含量为 6 phr 时,复合材料面内热导率达到了 1.57 W/(m·K)。Han 等[10]利用盐模板法将层状氮化硼自组装成氮化硼微球(BNMS),采用癸二酸(DA)对其羧基化处理,通过其与环氧化 EPDM 橡胶(eEPDM)的共价交联反应和衣康酸锌(ZITA)的增

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0022
收稿日期: 2025-01-15
基金项目: 中国博士后科学基金(2024M751205), 连云港市博士后科研项目(LYGBSH2025012)
通讯联系人: 李成杰, 主要从事功能橡胶弹性体、导热高分子复合材料等方面的研究, E-mail: licj_poly@jou.edu.cn

强作用,制备了力学和导热性能优异的复合橡胶,在12%氮化硼含量下热导率达到 1.7 W/(m·K)。都昌泽等[11]将高长径比碳纳米管(CNT)与 EPDM 复合制备了 EPDM 纳米复合橡胶,随填料含量增大,导热系数呈上升趋势,当 CNT 质量分数为 8%时,复合材料的热导率为 0.3 W/(m·K)。虽然以上研究在提高 EPDM 橡胶导热性能方面取得了一定进展,但导热效率提升有限,对 EPDM 橡胶导热网络的形成机制、导热填料与基体间网络结构形态调控的研究仍十分缺乏。

受天然贝壳珍珠母"砖-泥"层状结构的启发[12],本文采用纤维素纳米晶-氧化石墨烯(CNC-GO)作为杂化导热填料,利用其两亲性,以 EPDM 橡胶为基体,通过 Pickering 乳液模板法和热压还原效应,调控杂化导热填料在油/水界面的分布,形成"水包油" Pickering 乳液体系,通过抽滤和热压工艺,制备出具有取向层状导热网络的 EPDM 导热复合材料。该方法可有效提升 EPDM 橡胶的导热性能,同时赋予其优异的力学强韧性和耐热稳定性,为低填充高导热橡胶复合材料的制备提供了一种简便、绿色可行的思路。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

三元乙丙橡胶:J-4045,由质量分数 54%乙烯、质量分数 37.9%丙烯和质量分数 8.1%第三单体组成,中石油吉林化工工程有限公司;氧化石墨烯分散液(GO):粒径 8~22 μm,常州第六元素材料科技股份有限公司;纤维素纳米晶(CNC):长度 50~200 nm,直径 2~5 nm,比表面积 400 m^2/g,湖州闪思新材料科技有限公司;过氧化二异丙苯(DCP):分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司;其他材料均为市售。

激光导热仪:Netzsch LFA467 型,德国耐驰公司;傅里叶变换红外光谱仪:NICOLET iS10 型,美国赛博飞世尔公司;同步热分析仪:STA 449 F3 Jupiter 型,德国耐驰公司;X 射线衍射仪:RigakuD/max Ⅲ B 型,日本理学株式会社;扫描电子显微镜:JEOL JSM-5900LV 型,日本电子株式会社;冷冻干燥机:BILON-FD80AE 型,上海比朗仪器制造有限公司;红外热成像仪:FLUKE 60S+型,德国 Fluke 公司;电子万能拉伸机:Z2005 型,德国 Zwick/Roell 公司;双辊开炼机:X(S)K-160 型,无锡市后宅振新机械有限公司;平板硫化仪:25T 型,湖州顺力橡胶机械有限公司;偏光显微镜:Olympus BX51-P 型,日本奥林巴斯公司。

1.2　实验过程

在室温将不同质量的 EPDM(8 g,10.8 g 和 16 g)分别溶于不同体积的环己烷(200 mL,270 mL 和 400 mL),使其完全溶解形成透明均一溶液,加入一定量过氧化二异丙苯(EPDM 质量的 3%)作为交联剂,剧烈搅拌使其溶解,得到油相 EPDM 溶液。然后,称取一定质量的 CNC 和 GO(EPDM 质量的 10%,其中 CNC 与 GO 质量比为 1∶1),加入适量去离子水超声处理 1 h 得到 CNC/GO 均匀分散液,再加入适量 NaCl 以屏蔽静电力,得到水相 CNC/GO 分散液。最后,将油相 EPDM 溶液倒入水相 CNC/GO 分散液中,用 60 W 四氟搅拌机剧烈搅拌 10 min,得到 CNC/GO 稳定的 Pickering 乳液,其中油/水相体积比分别为 1∶1,1∶2 和 1∶3。

在 30 ℃搅拌 Pickering 乳液,使环己烷溶剂部分挥发,然后将悬浮液转移至漏斗中,真空辅助抽滤环己烷和水溶剂。在过滤过程中,通过加去离子水对乳液颗粒进行多次洗涤以去除 NaCl,最后将 Pickering 乳液冷冻干燥 24 h,使溶剂完全去除,得到不同油水比的 EPDM/CNC-GO 颗粒。将冷冻干燥后的 EPDM/CNC-GO 颗粒与 EPDM 生胶在双辊开炼机上混炼,制备不同 CNC-GO 质量分数的 EPDM/CNC-GO 橡胶复合材料。将混炼后的 EPDM/CNC-GO 在 170 ℃,10 MPa 下热压 10 min 得到 EPDM 橡胶复合材料。

1.3　测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪分析样品的结构组成,扫描速度为 20 min^{-1},分辨率为 4 cm^{-1},将 EPDM/CNC-GO 橡胶复合材料热压成膜,进行全反射红外测试;采用同步热分析仪分析样品的热稳定性,温度范围为 50~800 ℃,升温速率为 10 K/min,采用氮气气氛,气体流速为 50 mL/min;采用 X 射线衍射仪分析样品的衍射峰,扫描范围为 $2\theta=5°\sim60°$,$\lambda=$

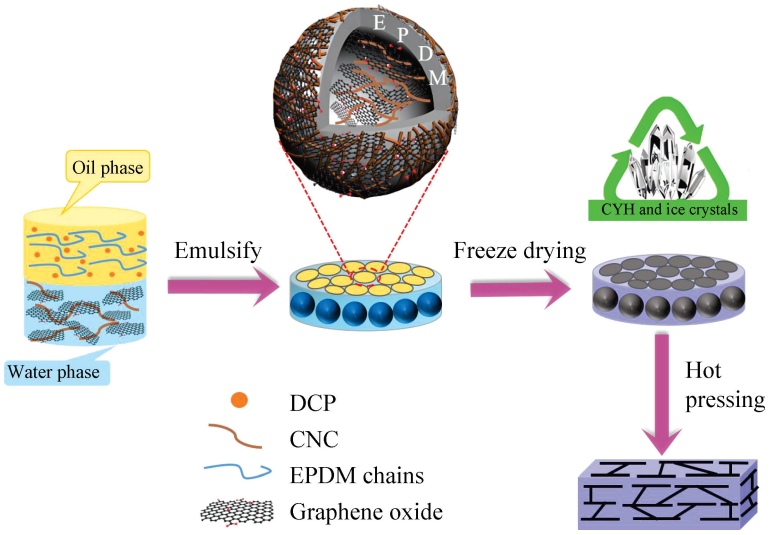


Fig. 1 Scheme for preparation of EPDM/CNC-GO composites via Pickering emulsion method

0.154 nm;采用偏光显微镜室温观察 Pickering 乳液的粒径大小;采用扫描电子显微镜观察样品的表面微观形貌和低温脆断面组织形貌,先对样品进行喷金处理,然后在 15 kV 的加速电压下进行测试;采用激光热导仪测量试样的导热系数;采用红外热成像仪对样品进行热流响应性能测试,将待测样品放置在 85 ℃的热台,每隔 10 s 对样品表面进行捕捉拍照并记录温度变化;采用万能拉力试验机测试样品的拉伸强度和断裂伸长率,拉伸速率为 500 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 CNC/GO 稳定 Pickering 乳液的制备

采用纤维素纳米晶-石墨烯作为杂化导热填料,利用其两亲性,以 EPDM 橡胶为基体,通过 Pickering 乳液模板法和热压还原效应,调控杂化导热填料在油/水界面的分布,形成“水包油”Pickering 乳液体系,通过抽滤、冷冻干燥和热压处理,制备出具有取向层状导热网络的 EPDM 导热复合材料,过程如 Fig.1 所示。在热压过程中,Pickering 颗粒塌陷,将表层的 CNC-GO 转化为具有层状取向的导热 CNC-GO 网络。

由于分子间的相互作用,CNC 附着在 GO 表面,互相缠结,因此,GO 可以在水中稳定分散。同时,GO 本身也是一种稳定水包油乳液体系的良好乳化剂。如 Fig.2 所示,由于 EPDM 的密度为 0.87 g/cm^3,比水小,因此形成的 Pickering 乳液位于溶液上

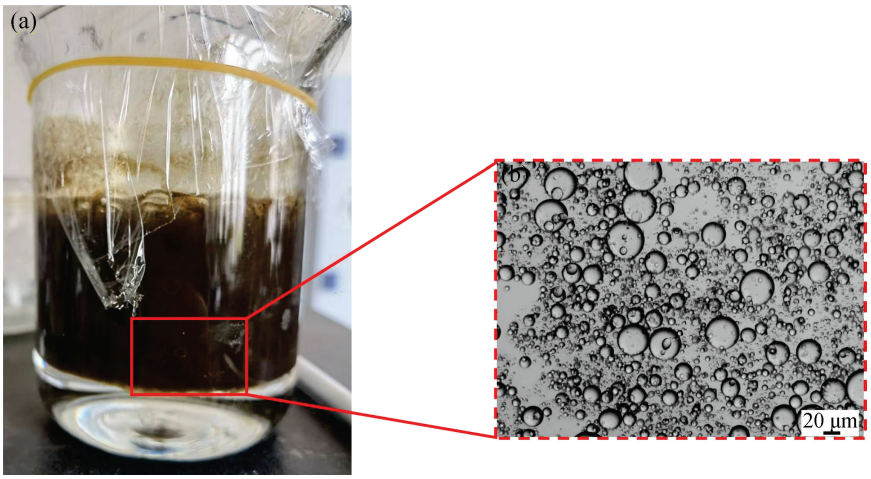


Fig. 2 (a) Digital photo of CNC/GO stabilized Pickering emulsion and (b) POM image of EPDM/CNC-GO

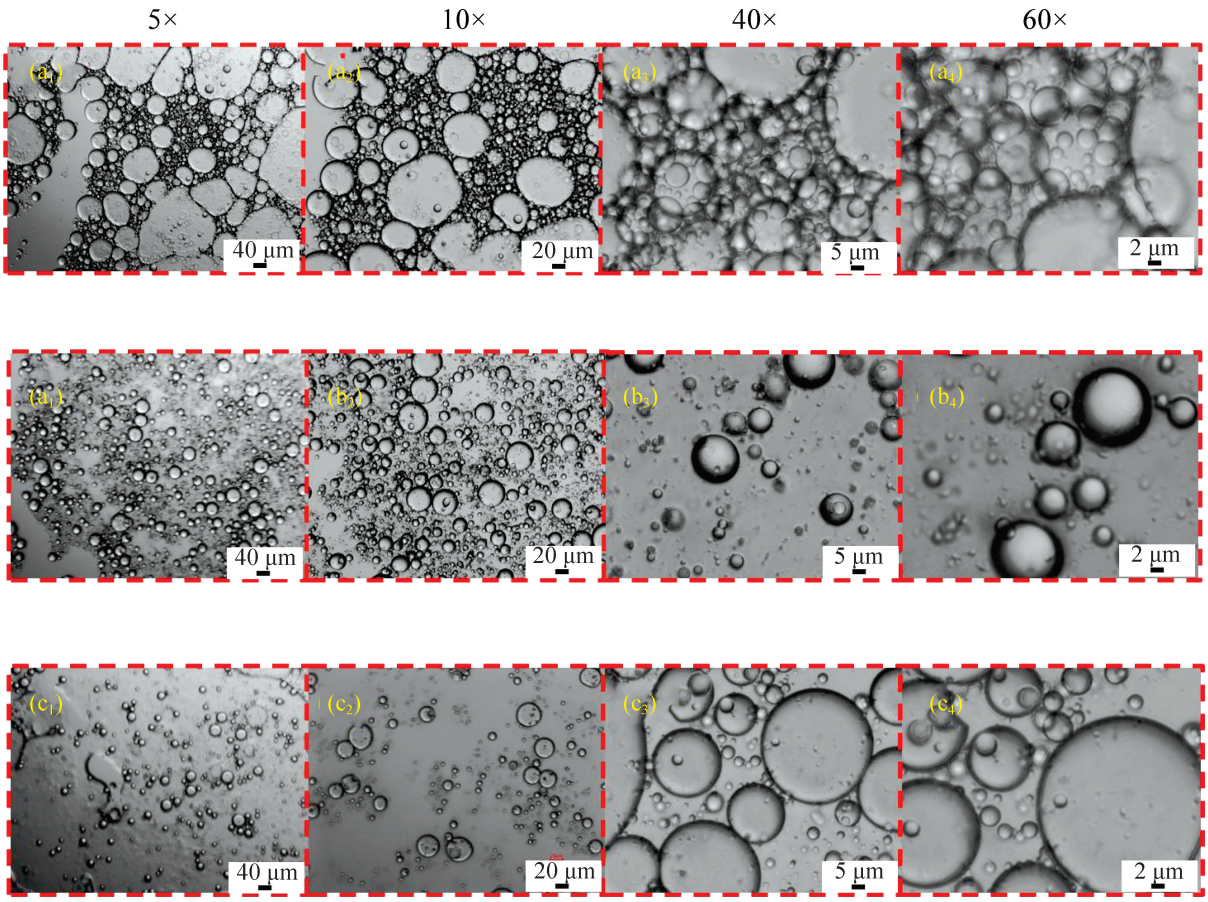


Fig. 3　POM images of EPDM/CNC-GO Pickering emulsion at different oil/water volume ratios: (a_1~a_4) oil/water volume ratio of 1∶1; (b_1~b_4) oil/water volume ratio of 1∶2; (c_1~c_4) oil/water volume ratio of 1∶3

层,下层为澄清溶液,即使放置 24 h,乳液稳定性也非常良好。

Fig.3 为不同油水比 Pickering 乳液的偏光显微镜照片。可以看出,当油水比为 1∶1 时,Pickering 乳液的颗粒几乎为球形,中间透明部分干燥后被空气填充,表层灰黑部分为纤维素纳米晶和氧化石墨烯穿插层,两者中间部分为 EPDM 骨架,如 Fig.3(a_1~a_4)所示。当油水比为 1∶2 时,视野中不规则的透明轮廓为 Pickering 乳液完全去除溶剂后,塌落到载玻片的成像。水相体积的增加导致 Pickering 微粒颜色变深,乳液颗粒尺寸明显减小,尺寸分布更窄,如 Fig.3(b_1~b_4)所示。在油水体积比为 1∶3 时,CNC-GO 稳定 Pickering 乳液具有较窄的液滴粒径分布,大多数液滴(70% 以上)直径在 10 μm 左右,如 Fig.3(c_1~c_4)所示。随油相体积增多,乳液颗粒尺寸增大,液滴粒径分布变宽。水相越多,乳化越彻底,微粒越小,同时 CNC-GO 能够稳定更大的界面面积。因此,可以采用该 Pickering 乳液模板策略实现 CNC-GO 的选择性分布[13]。

2.2　EPDM/CNC-GO 复合材料结构分析

为了验证所设计的 CNC-GO 三维互连网络结构,对经过冷冻干燥处理的 Pickering 乳液形貌进行观察,如 Fig.4 所示。液滴边缘形成暗黑色蚁穴状孔洞为 EPDM/CNC-GO 杂化网络,如 Fig.4(a)所示,由于油水相体积相等,冷冻干燥后 EPDM 相为连续相,CNC-GO 层在 EPDM 连续相的外表面自组装,干燥后 EPDM 基体的选择性分布取决于 EPDM 基体外互连 CNC-GO 网络的构成,如 Fig.4(b, c)所示。此外,还观察到一些液滴的聚并现象,且视野中的 EPDM/CNC-GO 颗粒表面较为光滑,与理想的表层粗糙 EPDM/CNC-GO 颗粒不同,如 Fig.4(d~f)所示,这一现象归因于在溶剂蒸发过程中 CNC-GO 层

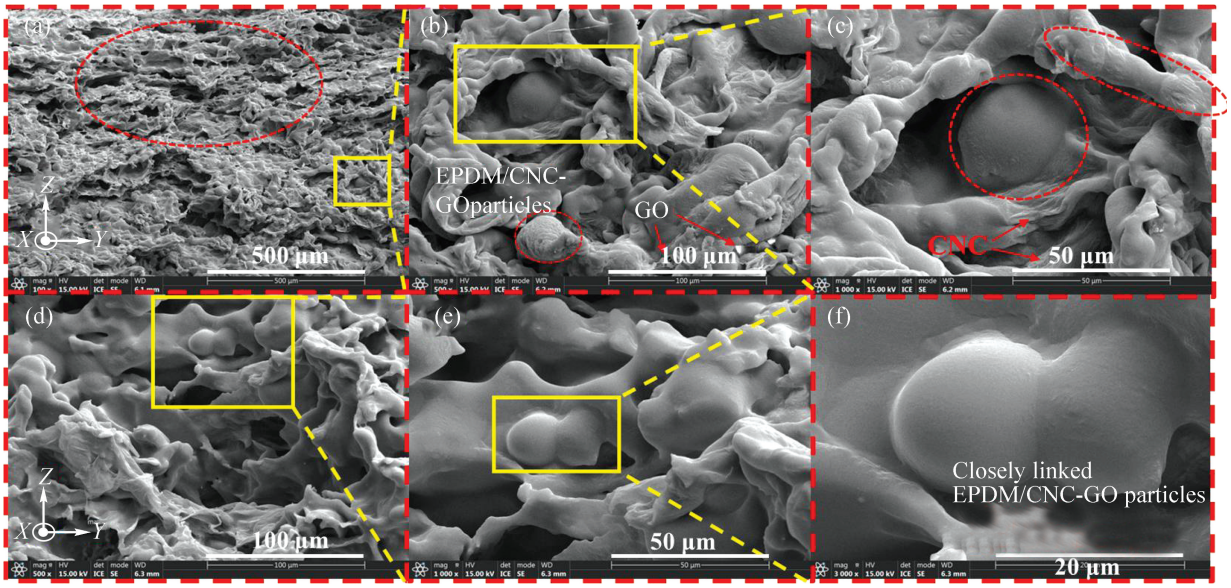


Fig. 4 SEM images of EPDM/CNC-GO-1∶1 sample after freeze-drying: (a) magnification 100×; (b, d) magnification 500×; (c, e, f) magnification 1000×

的滑动,CNC-GO 含量较少或油相较多降低了乳液的稳定性[14]。CNC-GO 出现在 EPDM 基体外层,包覆在 EPDM 颗粒表面,并相互连接形成三维交联网络结构。显然,冷冻干燥后 Pickering 乳液表现出不规则的多孔横截面形态,其中,EPDM 基体被连续的 CNC-GO 网络很好地包裹。在 EPDM/CNC-GO 复合材料中,相邻的孔隙能够与石墨烯片层的内表面聚结并形成通道,归因于 EPDM 橡胶分子链的黏弹性特性。溶剂去除后,环己烷中的 EPDM 分子链会随着黏附的 CNC-GO 层收缩,在相邻的 2 个 Pickering 液滴接触区域周围可能会出现孔隙[15]。因此,EPDM/CNC-GO 复合材料呈现出具有连续中空 CNC-GO 导热通道网络结构。

Fig.5(a, b)为 GO、CNC 及不同油水体积比及含量的 EPDM/CNC-GO 复合材料的红外光谱图。可以看出,对于 GO,3412 cm^{-1} 处对应于 O—H 的伸缩振动峰,1726 cm^{-1} 对应于羧基(—COOH)中 C═O 的伸缩振动峰,1610 cm^{-1} 对应于未被氧化的 sp^2 杂化的碳原子区域的碳碳骨架环振动(C═C),1400 cm^{-1} 对应于 C—H 的弯曲振动峰,1031 cm^{-1} 对应于环氧基团(C—O—C)的伸缩振动峰[16]。对于 CNC,在 3426 cm^{-1},2920 cm^{-1} 和 1632 cm^{-1} 处出现明显的吸收峰,分别归属于羟基(O—H)的伸缩振动、C—H 伸缩振动和 O—H 弯曲振动[17]。对于 EPDM 橡胶,2920 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 处出现了亚甲基(—CH_2—)的不对称和对称伸缩振动吸收峰,1460 cm^{-1} 和 1376 cm^{-1} 处的吸收峰归属于—CH_2—的剪切振动,721 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 EPDM 分子骨架上连续亚甲基—$(CH_2)_n$—($n \geqslant 5$)的平面摇摆振动[18,19]。对于不同水油比及不同 CNC-GO 含量的 EPDM/CNC-GO 复合材料,其特征峰的位置与 EPDM 橡胶类似。

Fig.5(c, d)为 EPDM/CNC-GO 复合材料在 N_2 气氛中的热失重曲线。可以看出,对于 GO,在 30~150 ℃之间的热失重率为 12.8%,是由于 GO 表面吸附的水及层间结合水挥发损失导致的;在 150~800 ℃之间的热失重率约为 38.4%,是由 GO 表面含氧基团的分解所致。对于 CNC,在 310 ℃显示出约 60% 的质量损失,主要是由于 CNC 分子链上含氧基团如羟基的分解。对于 EPDM 和 EPDM/CNC-GO 复合材料,其热失重主要发生在 450~500 ℃之间,为分子链骨架的降解。加入 CNC-GO 后,热稳定性显著提高,随 CNC-GO 含量增多,复合材料的热解温度相应地上升。Fig.5(e, f)为复合材料的广角 X 射线衍射图,对于 GO,$2\theta = 11.1°$ 处为其(001)晶面的衍射峰;对于 CNC,$2\theta = 16.1°$ 和 22.5°,34.5°,45.3° 处的特征衍射峰归属于 CNC 的(110)和(200)衍射晶面[20]。EPDM 为非结晶橡胶,仅在 $2\theta = 19° \sim 22°$ 处出现 1 个

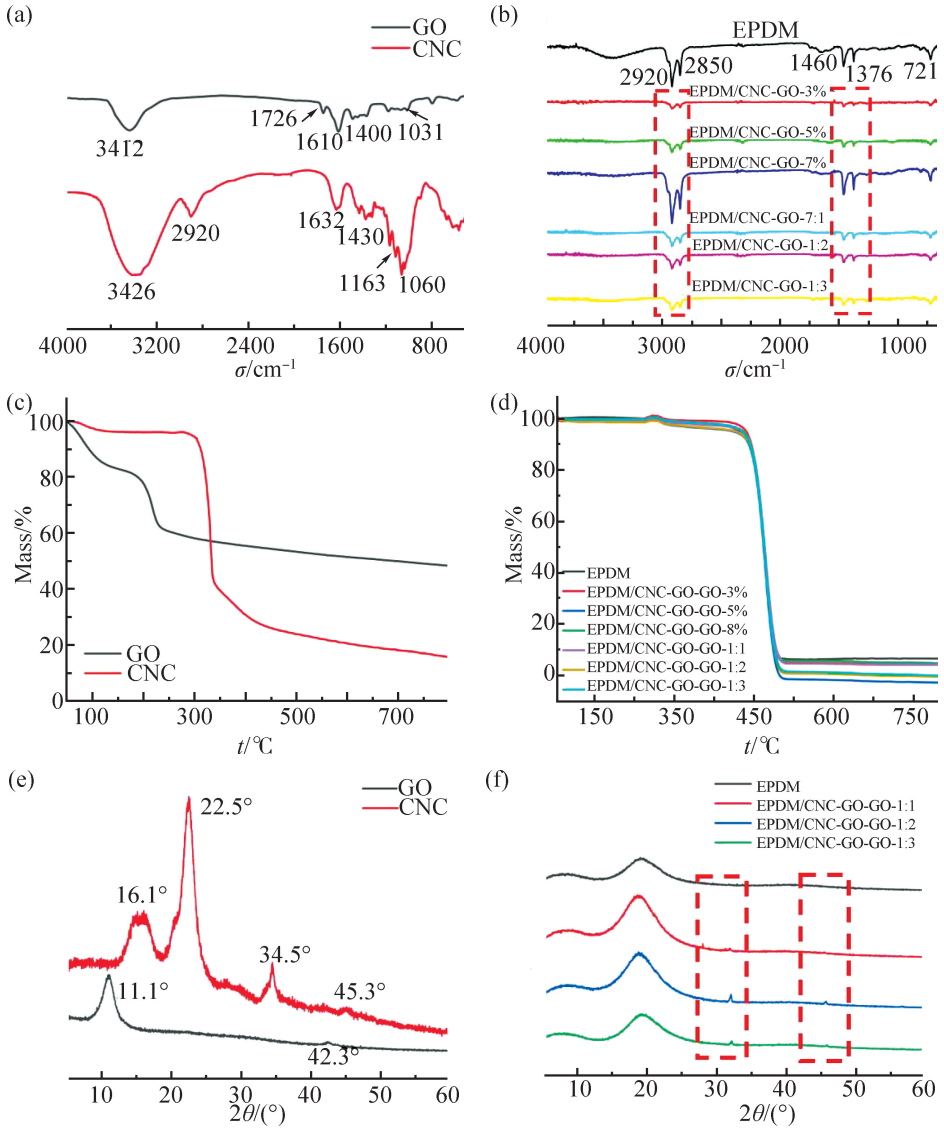


Fig. 5　(a, b) FT-IR, (c, d) TGA curves and (e, f) XRD patterns of GO, CNC and EPDM/CNC-GO composites at different oil/water volume ratios and CNC-GO mass fractions

宽峰,为其无定形结构;对于 EPDM/CNC-GO 复合材料,出现了对应 EPDM 和 CNC 的衍射峰,GO 的衍射峰消失,表明在热压作用下 GO 被还原,导致其(001)晶面衍射峰消失。

2.3　EPDM/CNC-GO 复合材料的力学性能分析

EPDM/CNC-GO 复合材料的拉伸应力-应变曲线如 Fig.6(a, b)所示,对应的拉伸强度和断裂伸长率如 Fig.6(e, f)所示。可以看出,在 CNC-GO 含量不变的情况下,随水相体积增加,EPDM/CNC-GO 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率逐渐增大,当油水比为 1∶3 时,EPDM/CNC-GO 复合材料的拉伸强度达到 3.26 MPa,断裂伸长率增加到 525%,较纯 EPDM 分别提高了 155% 和 61%,表明 CNC-GO 对 EPDM 具有显著的增强增韧作用。当油水比一定时,随 CNC-GO 含量逐渐增加,EPDM/CNC-GO 复合材料的拉伸强度表现出先上升后下降的趋势,当 CNC-GO 的质量分数达到 7% 时,复合材料的力学强度达到最大值,高达 3.82 MPa,较纯 EPDM 提升 2 倍,断裂伸长率逐渐下降,但仍保持较高水平。值得注意的是,EPDM/CNC-GO-3% 的拉伸强度较纯 EPDM 提升了 87%,但其断裂伸长率达到惊人的 2157%,较纯 EPDM 增加了 5 倍,表现出超拉伸特性,为已报道

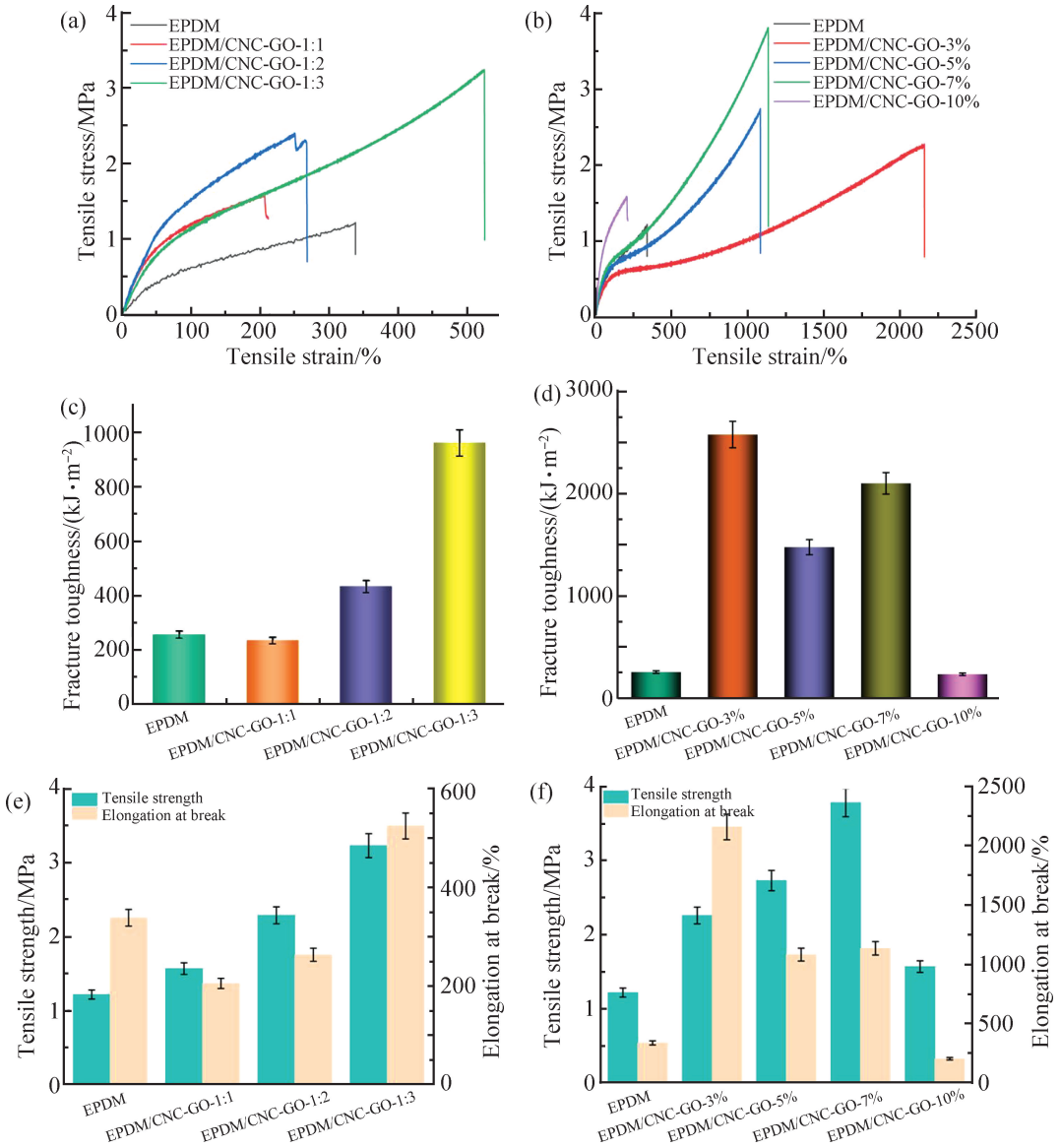


Fig. 6 (a, b) Stress-strain curves, (c, d) fracture toughness and (e, f) tensile strength and elongation at break of EPDM/CNC-GO composites at different oil/water volume ratios and CNC-GO mass fractions

的 EPDM 橡胶研究的最高值。进一步采用复合材料拉伸应力-应变曲线下的面积表示其断裂韧性，如 Fig.6(c, d)所示。可知，随水相体积增大，EPDM/CNC-GO 复合材料的断裂韧性逐渐增加，EPDM/CNC-GO-1∶3 达到 961.6 kJ/m^2，较纯 EPDM 提升 275%。EPDM/CNC-GO 复合材料的力学性能在很大程度上取决于 CNC-GO 的加工条件、形貌和分散状态及构建的连续互连的 CNC-GO 三维网络。当受到外部应力时，可有效地从基体传递到互连的 CNC-GO 网络，在拉伸过程中，CNC-GO 网络先被破坏，可以作为牺牲单元保护橡胶基体，在复合材料失效前有效耗散能量[21]，从而获得更高的力学性能。

2.4 EPDM/CNC-GO 复合材料的导热性能与导热机理

Fig.7 为 EPDM/CNC-GO-3%，EPDM/CNC-GO-5%，EPDM/CNC-GO-1∶1，EPDM/CNC-GO-1∶2 和 EPDM/CNC-GO-1∶3 复合材料的红外热成像与导热性能。将样品置于热台，在加热过程中，采用红外热成像仪记录各橡胶复合材料表面温度随时间的变化。Fig.7(a)为不同复合材料的简化等效模型示意

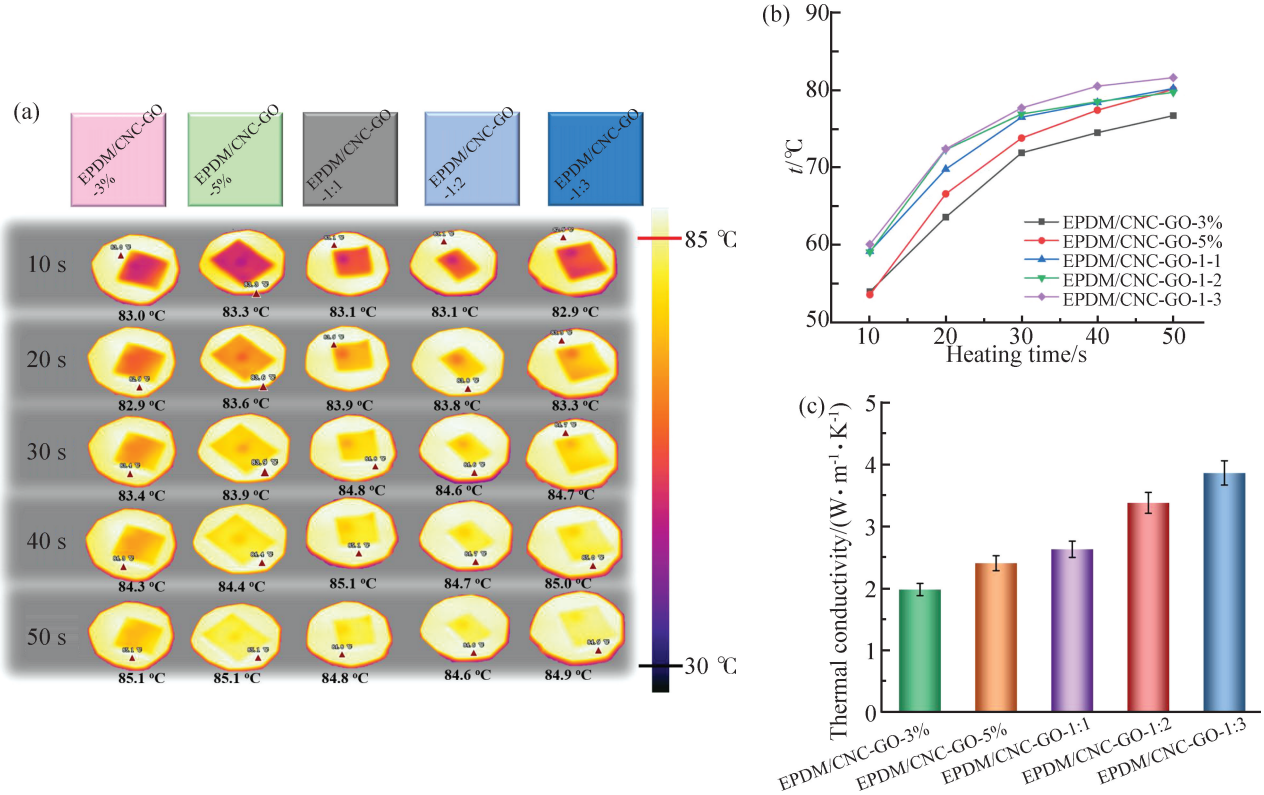


Fig. 7　(a) IR thermal images, (b) surface temperature change and (c) thermal conductivity of EPDM/CNC-GO composites

图。可以看出,在 CNC-GO 含量一定时,随水相体积增大,复合材料对热流变化响应更加灵敏,即 EPDM/CNC-GO-1∶3 复合材料对温升变化更加敏感,在相同的升温时间内,其表面升温速率变化更加显著,样品表面温度更高;当油水比一定时,随 CNC-GO 含量增加,复合材料对热流的响应更加灵敏,温升速率更快,如 Fig.7(b)所示。不同油水比和 CNC-GO 含量 EPDM/CNC-GO 的导热性能如 Fig.7(c)所示,随 CNC-GO 含量增加,复合材料的热导率呈增加趋势,EPDM/CNC-GO-5% 的热导率高达 2.409 W/(m·K),可满足商用导热复合材料的应用要求。随水相体积增加,即油水比降低,复合材料的热导率逐

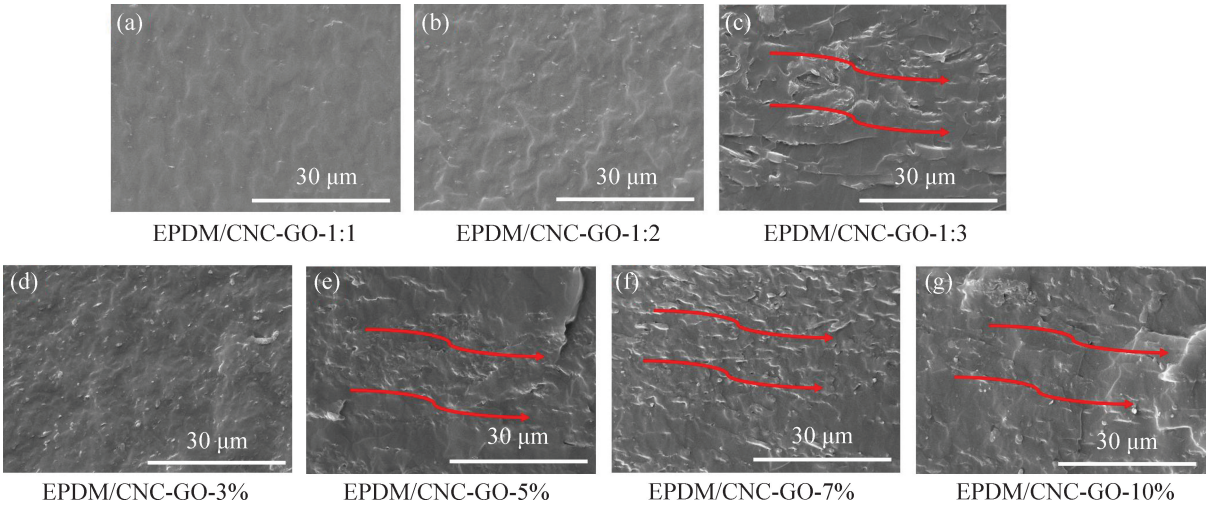


Fig. 8　SEM images of EPDM/CNC-GO composites: (a~c) different oil/water volume ratios of 1∶1, 1∶2 and 1∶3; (d~g) different CNC-GO mass fractions of 3%, 5%, 7% and 10%

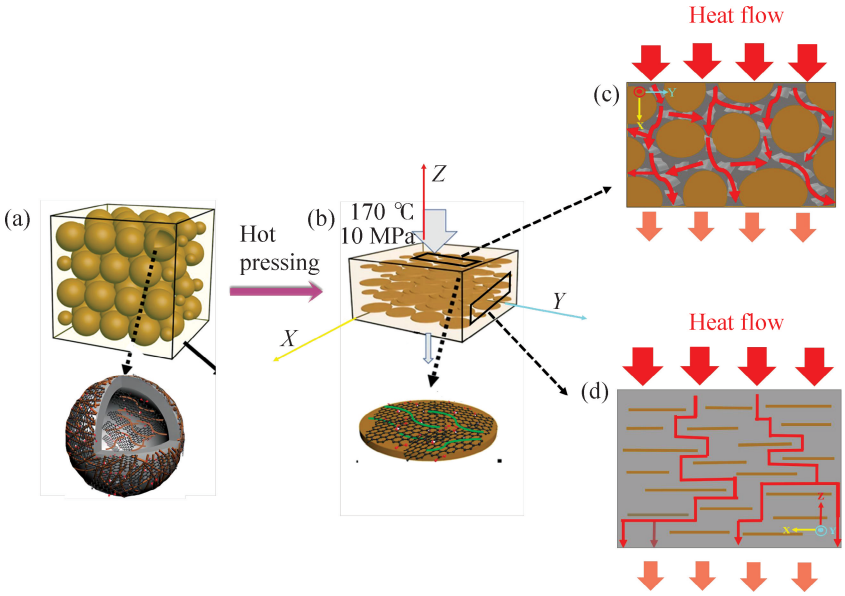


Fig. 9 Scheme of thermal conductivity mechanism of EPDM/CNC-GO composite

渐增加,当油水体积比为 1∶1 时,复合材料的热导率达到 3.384 W/(m·K),当油水比增至 1∶3 时,复合材料的热导率高达 3.865 W/(m·K),CNC-GO 形成的三维导热网络明显提高了复合材料的导热性能。

Fig.8 为不同油水比及 CNC-GO 含量 EPDM/CNC-GO 复合材料的断面形貌。可知,随水相体积增大,复合材料断面呈现更加明显的导热填料取向结构,当油水比为 1∶3 时,EPDM/CNC-GO-1∶3 的导热填料取向结构排列较为紧密。当油水比一定时,随 CNC-GO 含量增加,导热填料取向结构更加显著,且取向填料结构尺寸增大,有利于增加热流传递,与导热性能变化趋势一致。

通过 CNC-GO 杂化填料共稳定的 Pickering 乳液模板法和热压成型制备了 EPDM/CNC-GO 复合材料,冷冻干燥形成 CNC-GO 包覆的 EPDM 三维中空球壳,通过热压在 EPDM 基体中构筑了取向大三维杂化网络层状结构,有效降低了导热填料和 EPDM 基体间的界面热障,解决了由于导热填料/EPDM 基体界面热障引起的复合材料导热性能提升不佳的关键问题[22]。同时,Pickering 乳液模板策略提升了导热填料在 EPDM 基体中的分散均匀性,实现了较低导热填料用量下 EPDM 橡胶复合材料内“导热通路”的高效形成,解决了常规加工方法难以兼顾高导热和优异力学性能的技术瓶颈问题,赋予了 EPDM 优异的力学强韧性和导热性能。EPDM/CNC-GO 复合材料的导热机理如 Fig.9 所示。

3 结论

本文采用纤维素纳米晶-石墨烯(CNC-GO)作为杂化导热填料,利用其两亲性,以 EPDM 橡胶为基体,通过 Pickering 乳液模板法调控杂化导热填料在油/水界面的分布,制备出具有取向层状导热网络的 EPDM 橡胶复合材料。GO 纳米片层和 CNC 共稳定的 EPDM 乳液冷冻干燥过程中随溶剂挥发,由于其紧密堆积使得 CNC-GO 片层相互连接成三维网络结构。随水相体积增加,EPDM/CNC-GO 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率逐渐增大,当油水比为 1∶3 时,EPDM/CNC-GO 复合材料的拉伸强度达到 3.26 MPa,断裂伸长率为 525%,较纯 EPDM 分别提高 155% 和 61%。当油水比一定时,随 CNC-GO 含量增加,复合材料的拉伸强度呈先上升后下降的趋势,当 CNC-GO 质量分数为 7% 时,拉伸强度达到 3.82 MPa,较纯 EPDM 提高了 2 倍。CNC-GO 片层与 EPDM 紧密堆积形成交联三维导热通路,显著提高了复合材料的导热性能,最高可达 3.865 W/(m·K)。本文可为高性能弹性热界面复合材料的可控设计和制备提供方法和理论依据。

参考文献:

[1] 王天伦, 秦文波, 黄飞, 等. 热界面材料可靠性能研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(7): 183-190.
Wang T L, Qin W B, Huang F, *et al*. Progress on research of reliability of thermal interface materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(7): 183-190.

[2] Guo C, Li Y, Xu J, *et al*. A thermally conductive interface material with tremendous and reversible surface adhesion promises durable cross-interface heat con-duction[J]. Materials Horizons, 2022, 9: 1690-1699.

[3] 陈灿, 俞慧涛, 冯奕钰, 等. 兼具导热和自修复功能的聚合物复合材料[J]. 高分子学报, 2021, 52(3): 272-280.
Chen C, Yu H T, Feng Y Y, *et al*. Polymer composite material with both thermal conduction and self-healing functions[J]. Acta Polymerica Sinica, 2021, 52(3): 272-280.

[4] Wu S, Zhang L, Weng P, *et al*. Correlating synergistic reinforcement with chain motion in elastomer/nanocarbon hybrids composites[J]. Soft Matter, 2016, 12: 6893-6901.

[5] Wang Z, Wu Z, Weng L, *et al*. A Roadmap review of thermally conductive polymer compo-sites: critical factors, progress, and prospects[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33: 2301549.

[6] 赵玉芬, 宋磊磊, 李嘉禄, 等. 三维机织碳纤维/环氧树脂复合材料在两种测量方法下的热响应机制对比[J]. 复合材料学报, 2018, 35(1): 103-109.
Zhao Y F, Song L L, Li J L, *et al*. Comparison of thermal response mechanisms for three-dimensional woven carbon fiber/epoxy resin composites under two measurement methods[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(1): 103-109.

[7] 余品璇, 毛琳, 王金合. 高强度导热三元乙丙橡胶复合材料的性能研究[J]. 绝缘材料, 2021, 54(6): 26-31.
Yu P X, Mao L, Wang J H. Properties of EPDM composites with high strength and thermal conductivity[J]. Insulating Materials, 2021, 54(6): 26-31.

[8] Ma A, Wang X, Chen Y, *et al*. Largely enhanced thermal conductivity of ethylene-propylene-diene monomer composites by addition of graphene ball[J]. Composites Communications, 2019, 13: 119-124.

[9] Lu S, Li B, Ma K, *et al*. Flexible MXene/EPDM rubber with excellent thermal conductivity and electromagnetic interference performance[J]. Applied Physics A, 2020, 126: 1-12.

[10] Han X, Guo J, Ma S, *et al*. Mechanically robust, recyclable, and highly thermally conductive ethylene-propylene-diene monomer/boron nitride composite enabled by multiple interfacial cross-linking networks[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024, 12: 8313-8324.

[11] 都昌泽, 袁兆奎, 张卓, 等. 碳纳米管增强三元乙丙橡胶性能[J]. 弹性体, 2020, 30(2): 11-14.
Du C Z, Yuan Z K, Zhang Z, *et al*. Properties of carbon nanotubes enhanced EPDM[J]. China Elastomerics, 2020, 30(2): 11-14.

[12] Guan Q, Ling Z, Han Z, *et al*. Ultra-strong, ultra-tough, transparent, and sustainable nanocomposite films for plastic substitute[J]. Matter, 2020, 3: 1308-1317.

[13] Sun W, Zhang Z, Zhang Z, *et al*. Photothermal phase change material microcapsules via cellulose nanocrystal and graphene oxide co-stabilized Pickering emulsion for solar and thermal energy storage[J]. Science China Materials, 2024, 67: 3225-3235.

[14] Yu B, Zhao Z, Fu S, *et al*. Fabrication of PLA/CNC/CNT conductive composites for high electromagnetic interference shielding based on Pickering emulsions method[J]. Composites Part A, 2019, 125: 105558-105567.

[15] Jia H, Wen X, Wang Q, *et al*. Synthesis of amphiphilic mesoporous silica nanoparticles to stabilize pickering emulsions for enhanced oil recovery[J]. Langmuir, 2025, 41: 24428-24439.

[16] 冯明, 张海燕, 林锦, 等. 微波固相剥离制备石墨烯及其纳米流体的稳定性[J]. 材料科学与工程学报, 2014, 32(5): 671-677.
Feng M, Zhang H Y, Lin J, *et al*. Preparation of graphene by microwave-assisted solid-state exfoliation and stability of graphene based nanofluids[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2014, 32(5): 671-677.

[17] 王栋, 宣丽慧, 李超, 等. 静电纺纤维素纳米晶体/壳聚糖-聚乙烯醇复合纳米纤维的制备与表征[J]. 复合材料学报, 2018, 35(4): 964-972.
Wang D, Xuan L H, Li C, *et al*. Preparation and characterization of electrospun cellulose nanocrystals/chitosan-polyvinyl alcohol composite nanofibers[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(4): 964-972.

[18] Li C, Wang Y, Yuan Z, *et al*. Construction of sacrificial bonds and hybrid networks in EPDM rubber towards mechanical performance enhancement[J]. Applied Surface Science, 2019, 484: 616-627.

[19] 宗波, 曾德洋, 王凯凯, 等. 二维功能填料尺寸对 BN/EPDM 柔性中子防护复合材料性能的影响[J]. 核技术, 2024, 47(9): 104-113.
Zong B, Zeng D Y, Wang K K, *et al*. Effect of two-dimensional functional fillers size on the performance of BN/EPDM flexible neutron protection composite materials[J]. Nuclear Techniques, 2024, 47(9): 104-113.

[20] Zhang Z, Zhang Z, Chang T, *et al*. Phase change material microcapsules with melamine resin shell via cellulose nanocrystal

stabilized Pickering emulsion in-situ polymerization[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 131164.

[21] Cui L, Zeng G, Li X, *et al*. Enhanced design of dual dynamic cross-linked rubber composites: achieving self-healing and recyclability through imine and metal-ligand bonding[J]. Composites Science and Technology, 2024, 246: 110382.

[22] Wang Z, Li Z, Lin X, *et al*. Preparation and molecular simulation of hyper-dispersant modified BN filled natural rubber thermally conductive composite[J]. Polymer, 2025, 317: 127935.

Construction of Pickering Emulsion Oriented Thermal Conductive Network and Its Effect on Thermal Conductivity of EPDM Rubber

Fei Zuo[1], Jie Hu[1], Peikuan Xu[1], Chuanlong Li[2], Ruiguang Li[1], Chengjie Li[1]

(*1. School of Environmental and Chemical Engineering, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222005, China; 2. College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

ABSTRACT: Inspired by the "brick mud" layered structure of natural pearl, cellulose nanocrystals-graphene oxide (CNC-GO) was adopted as hybrid thermal conductive fillers, and ethylene propylene diene monomer (EPDM) rubber was used as matrix, and the hybrid thermal conductive fillers were regulated to distribute at oil/water interface to form an "oil in water" Pickering emulsion system through Pickering emulsion template method and hot-pressing reduction effect. Thermally conductive EPDM composites with oriented layered thermal conductive networks were prepared through filtration and hot pressing processes. As a result, the CNC-GO layers wrapped around EPDM are tightly stacked with EPDM, forming a crosslinked three-dimensional thermal conductivity pathway, which not only enhances the thermal conductivity of EPDM, but also endows it with excellent mechanical properties and thermal stability. The tensile strain of EPDM composites can reach up to 2157%, which is 5 times higher than that of pure EPDM. The fracture toughness reaches 961.6 kJ/m^2, 275% higher than that of pure EPDM, and the thermal conductivity of EPDM composites is as high as 3.865 W/(m·K). This work provides a simple, green and feasible approach for the preparation of low filling high thermal conductivity rubber composite materials.

Keywords: ethylene propylene diene monomer rubber; cellulose nanocrystals; graphene oxide; Pickering emulsion; thermal conductive network; mechanical property