

特约来稿

空心玻璃微珠/天然橡胶低导热复合材料的制备及性能研究

闫理智,肖瑶,唐绍书,梁金周,续振春,汪传生*,边慧光

(青岛科技大学 机电工程学院,山东 青岛 266061)

摘要:介绍空心玻璃微珠(HGM)/天然橡胶(NR)低导热复合材料(以下简称胶料)的制备及性能研究。结果表明:以HGM适当等量替代白炭黑,可有效降低胶料的储能模量和门尼粘度,改善胶料的加工性能,但不利于胶料的物理性能;减小HGM用量可提高胶料的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度,但会降低胶料的耐磨性能;HGM等量替代白炭黑有利于胶料的轻量化和提高胶料的隔热性能,可有效降低胶料的滚动阻力。

关键词:空心玻璃微珠;天然橡胶;白炭黑;导热性能;滚动阻力

中图分类号:TQ330.38⁺3

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2024)04-0243-07

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2024.04.0243



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

天然橡胶(NR)因具有合成橡胶所不具备的特性,在橡胶材料中占据重要的地位,且其以可持续获得的特点越来越受到绿色发展的重视。为了满足NR的实际应用需求,需要在NR中加入补强剂来增强其性能。

白炭黑为橡胶材料常用的补强剂,对NR的补强效果好,相比炭黑更加环保^[1-5],但是其密度较大,达到 $2.0\text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。空心玻璃微珠(HGM)是一种具有中空结构的玻璃微珠,主要成分为硼硅酸盐,粒径达到微米级,一般为 $10\sim 250\text{ }\mu\text{m}$,其具有密度和传热系数小、电阻率大、抗压强度和熔点高的特点,现已广泛应用于材料的轻量化以及隔热等方面^[6-10]。

本工作以HGM等量替代白炭黑制备HGM/NR低导热复合材料(以下简称胶料),并对其性能进行试验研究。

1 实验

1.1 原材料

NR,STR20,泰国诗董橡胶股份有限公司产品;白炭黑1165,索尔维白炭黑(青岛)有限公司产品;HGM(粒径为 $60\sim 70\text{ }\mu\text{m}$)及其他组分均为市售工业品。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

表1 试验配方					份
Tab.1 Experimental formulations					ph
组 分	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
白炭黑	60	40	20	0	0
HGM ⁽¹⁾	0	20	40	60	30

注:其余组分及用量(份)为NR 100,氧化锌 2,硬脂酸 2,硅烷偶联剂 5,防老剂4020 2,硫黄 1,促进剂DPG 1.3,促进剂CBS 1.5。1)HGM粒径为 $60\sim 70\text{ }\mu\text{m}$ 。

基金项目:山东省自然科学基金资助项目(ZR2016XJ003);“泰山学者”建设工程项目;山东省高等学校青年创新团队发展计划项目(2019KJB007)

作者简介:闫理智(1997—),男,山东菏泽人,青岛科技大学硕士研究生,主要从事高分子材料加工机械的研究。

***通信联系人**(wcsmta@qust.edu.cn):汪传生(1960—),男,安徽潜山人,青岛科技大学教授,博士,主要从事高分子材料加工机械的研究。

引用本文:闫理智,肖瑶,唐绍书,等.空心玻璃微珠/天然橡胶低导热复合材料的制备及性能研究[J].橡胶工业,2024,71(4):243-249.

Citation:YAN Lizhi,XIAO Yao,TANG Shaoshu,et al.Preparation and properties of hollow glass microsphere/NR low thermal conductivity composites[J].China Rubber Industry,2024,71(4):243-249.

1.3 主要设备和仪器

0.3 L型密炼机, 哈尔滨理工大学产品; SK-168型开炼机, 上海双翼橡塑机械有限公司产品; D420×400型平板硫化机, 青岛吉睿亿博液压机械有限公司产品; RPA2000型橡胶动态加工分析仪、Premier MV型门尼粘度仪和MDR-C型无转子硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; LEXTOLS500 3D型电子显微镜, 日本奥林巴斯公司产品; Precisa XB 220A型密度仪, 瑞士普利赛斯公司产品; Wallace H17A型邵氏硬度计, 英国华莱士公司产品; TS2005b型拉力试验机, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; SS-8350ED橡胶回弹试验机和SS-5643-D型磨耗机, 中国台湾松恕检测仪器有限公司产品; LFA447激光传热系数仪, 德国耐驰集团产品; GABOMETER-150型动态力学分析(DMA)仪, 德国GABO公司产品。

1.4 试样制备

胶料分两段混炼, 一段混炼在密炼机中进行, 密炼室初始温度为100℃, 转子转速为90 r·min⁻¹, 混炼工艺为: 将生胶剪成条状并投入密炼机中, 压压砣, 塑炼50 s; 加入小料、1/2白炭黑和HGM, 混炼40 s; 加入剩余1/2白炭黑和HGM, 混炼2 min, 提压砣、排气; 密炼室温度保持在140℃以上保温1 min左右, 再混炼380~400 s; 密炼室温度升至145℃, 排胶。二段混炼在开炼机上进行, 一段混炼胶经下片、薄通3次后包辊, 加入硫黄和促进剂, 待吃料完全后左右割刀4次, 打卷与打三角包交替进行4次, 下片。

胶料在平板硫化机上硫化, 硫化条件为150℃/11 MPa×1.3 t_{90} 。

1.5 性能测试

(1) Payne效应。采用橡胶加工分析仪分析胶料的Payne效应, 测试条件为: 频率 0.01 Hz, 应变 0.28%~50%, 温度 60℃。

(2) 门尼粘度。采用门尼粘度仪按照ISO 289-1:2014测试胶料的门尼粘度, 测试条件为: 温度 100℃, 预热时间 1 min, 测试时间 4 min。

(3) 硫化特性。采用无转子硫化仪按照GB/T 16584—1996测试胶料的硫化特性, 测试温度为150℃。

(4) 电子显微镜分析。采用电子显微镜观察胶料(硫化胶)剖面。

(5) 物理性能。采用邵氏硬度仪按照GB/T 531.1—2008测试胶料的邵尔A型硬度; 采用拉力试验机按照GB/T 528—2009和GB/T 529—2008分别测试胶料的拉伸性能和撕裂强度; 采用橡胶回弹试验机按照GB/T 1681—2009测试胶料的回弹值; 采用磨耗机按照GB/T 9867—2008测试胶料的DIN磨耗量。

(6) 热力学性能。采用激光传热系数仪按照GB/T 11205—2009测试胶料(硫化胶)的热力学性能。

(7) 动态力学性能。采用DMA仪测试胶料(硫化胶)的动态力学性能, 测试条件为: 动态应变 0.25%, 静态应变 7%, 升温速率 2℃·min⁻¹, 温度 -65~65℃, 频率 10 Hz。

2 结果与讨论

2.1 Payne效应分析

不同配方胶料的储能模量(G')-应变关系曲线及 $\Delta G'$ ($G'_{\max} - G'_{\min}$)如图1所示。

从图1(a)可以看出: 与1[#]配方胶料相比, 在小应变下, 2[#]—4[#]配方胶料以HGM等量替代白炭黑, 胶料的 G' 均有不同程度的下降, 即橡胶基体与填料的相互作用减弱, 分析原因为HGM的粒径较大, 比表面积较小, 与橡胶分子的接枝结合少; 与4[#]配方胶料相比, 5[#]配方胶料中的HGM用量减小1/2, 其 G' 大幅下降。

随着应变的增大, 胶料的 G' 下降的现象称为Payne效应, 其反映了填料-填料和填料-橡胶之间的相互作用^[11-13]。 $\Delta G'$ 越低, 表示胶料的Payne效应越弱, 填料在橡胶基体中的分散效果越好。从图1(b)可以看出: 对于1[#]—4[#]配方胶料, HGM替代白炭黑的用量较小时, 胶料的 $\Delta G'$ 明显下降, 而随着HGM用量的增大, 胶料的 $\Delta G'$ 呈上升趋势; 与4[#]配方胶料相比, 5[#]配方胶料的HGM用量减小1/2, 其 $\Delta G'$ 下降到一个极低的状态, 分析原因为HGM粒径较大, 相比白炭黑的比表面积较小, 具有易分散的特点, 其团聚现象不明显^[5], 且5[#]配方胶料的填料用量大幅减小, 所以HGM的分散更加充分。

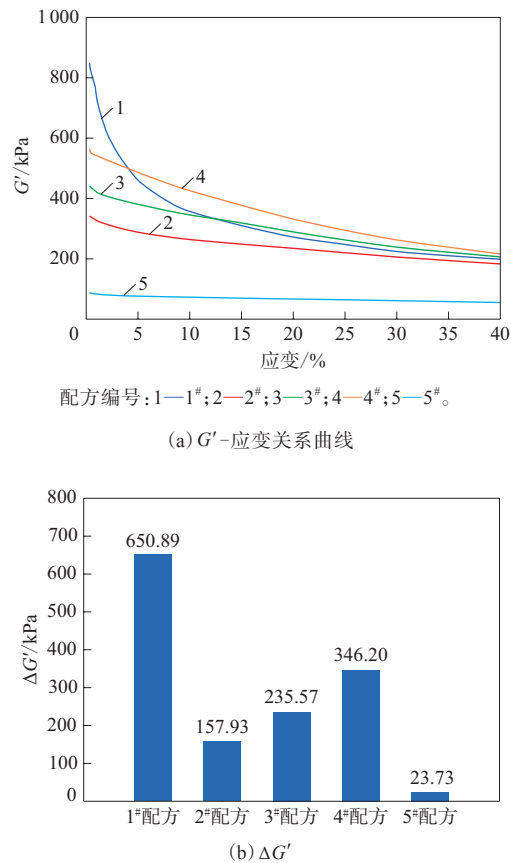


图1 不同配方胶料的 G' -应变关系曲线及 $\Delta G'$
Fig. 1 G' -strain relationship curves and $\Delta G'$ of compounds with different formulations

2.2 加工性能

不同配方胶料的门尼粘度及硫化特性如表2所示。

表2 不同配方胶料的门尼粘度及硫化特性
Tab. 2 Mooney viscosities and vulcanization characteristics of compounds with different formulations

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
门尼粘度[ML (1+4) 100 ℃]	49	38	36	35	9
硫化仪数据 (150 ℃)					
$F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	2.02	1.11	1.10	1.02	0.16
$F_{\text{max}} / (\text{dN} \cdot \text{m})$	27.50	20.56	23.46	23.70	13.58
t_{10} / min	1.18	5.58	2.32	1.51	2.51
t_{90} / min	16.41	17.59	12.51	12.32	14.50

门尼粘度反映了胶料的流动性能,门尼粘度越低,胶料的流动性越好,加工性能越好。从表2可以看出:对于1[#]—4[#]配方胶料,随着HGM替代白炭黑用量的增大,胶料的门尼粘度呈下降趋势,这是因为HGM具有较好的自润性,可以起到内润滑的作用;5[#]配方胶料由于填料用量大幅减小,其门

尼粘度下降较多。

t_{10} 为胶料的焦烧时间,是胶料的初始硫化时间,关系到胶料的加工安全性; t_{90} 为胶料的正硫化时间,即胶料交联达到最佳的时间。胶料的 t_{10} 越长,焦烧时间越长,加工安全性越好。从表2还可以看出:对于1[#]—4[#]配方胶料,随着HGM替代白炭黑用量的增大,胶料的 t_{10} 先延长后缩短,在HGM/白炭黑用量比为20/40时最长,为5.58 min,而 t_{90} 则稍有延长后缩短, t_{90} 缩短可节省橡胶制品的加工时间和加工能耗;与4[#]配方胶料相比,5[#]配方胶料的 t_{10} 延长,这是因为5[#]配方胶料的填料用量减小了1/2,胶料在混炼时的剪切生热降低,而 t_{90} 也出现小幅延长,但仍短于1[#]配方胶料。总之,HGM部分或全部等量替代白炭黑后,胶料的 t_{10} 延长,而 t_{90} 变化幅度不大,这既有利于胶料的安全加工,又有利于橡胶制品加工的节能减排,符合绿色发展的理念。

2.3 电子显微镜分析

不同配方胶料(硫化胶)剖面的电子显微镜图像如图2所示(放大倍数为20)。

从图2可以看出:无HGM时,胶料剖面均匀、平整,无较大颗粒物;随着HGM替代白炭黑用量的逐渐增大,胶料剖面出现明显的球状固体颗粒(HGM嵌入橡胶基体的状态),并越来越密集,但是并未出现明显的团聚现象;填料用量减小1/2的5[#]配方胶料的HGM密集程度明显下降。

2.4 物理性能

不同配方胶料的物理性能如表3所示,拉伸应力-应变曲线如图3所示。

从表3可以看出,对于1[#]—4[#]配方胶料,随着HGM/白炭黑用量比的增大,胶料的密度减小,邵尔A型硬度变化不大,100%及300%定伸应力呈先升高后降低的趋势,拉伸强度和撕裂强度呈现明显下降趋势,回弹值总体大幅增大,DIN磨耗量增大。

从表3和图3可以看出:对于1[#]—4[#]配方胶料,200%~250%应变之间经过一个应力上升缓和区域后出现应力急剧升高的现象;与4[#]配方胶料相比,5[#]配方胶料的填料用量减小1/2,可防止过度填充,但由于HGM作为填料存在缺陷,5[#]配方胶料的

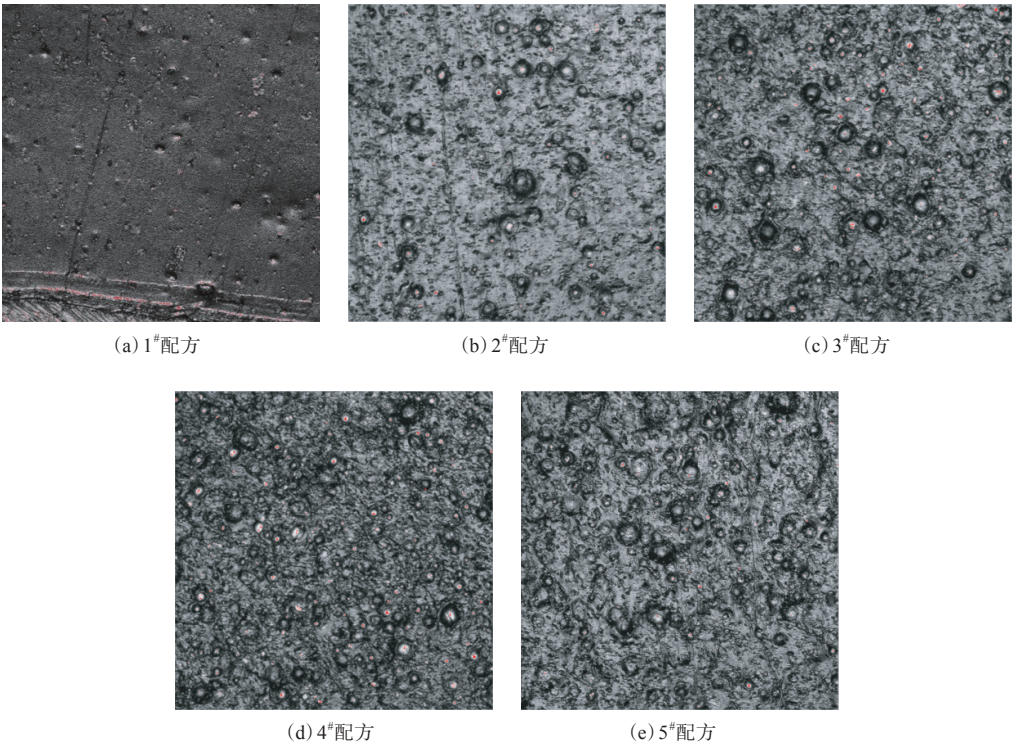


图2 不同配方胶料剖面的电子显微镜图像

Fig. 2 Electron microscope images of cross sections of compounds with different formulations

拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度虽有提升,仍较1[#]配方胶料低,同时5[#]配方胶料的邵尔A型硬度较低,耐磨性能较差。

影响胶料物理性能的原因主要为两方面,一是硅烷偶联剂对HGM的改性效果不如对白炭黑好,所以HGM与橡胶基体的结合效果不佳,导致HGM等量替代白炭黑的胶料的拉伸强度和撕裂强度降低;二是HGM的密度较小,单一个体体积较大,当以HGM等量替代白炭黑时,填料在胶料中所

占体积增大,导致胶料被过度填充^[14-15],所以胶料的密度降低,胶料出现类似“脆性”的拉伸特点,即拉断伸长率大幅降低,拉伸曲线出现应力上升缓和区域,且胶料的耐磨性能下降。

2.5 热力学性能

热导率为试样两侧存在单位温差时,单位时间内透过单位厚度试样传递的热量;热扩散系数为试样中某一点温度扰动传导到另一点的速率;比热容为单位质量试样的温度每升高1 K所需要

表3 不同配方胶料的物理性能

Tab. 3 Physical properties of compounds with different formulations

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
密度/(Mg·m ⁻³)	1.156	1.122	1.058	0.967	0.963
邵尔A型硬度/度	66	64	65	65	52
100%定伸应力/MPa	2.25	3.43	3.74	2.92	1.69
300%定伸应力/MPa	9.90	11.15	8.45	5.08	3.29
拉伸强度/MPa	24.50	20.12	14.67	9.47	14.53
拉断伸长率/%	582	460	420	454	537
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	131	67	50	39	52
回弹值/%	53	71	77	75	79
DIN磨耗量/cm ³	0.19	0.21	0.23	0.24	0.29

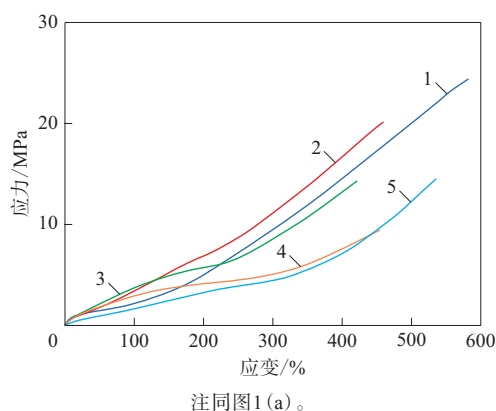


图3 不同配方胶料的拉伸应力-应变曲线
Fig. 3 Tensile stress-strain curves of compounds with different formulations

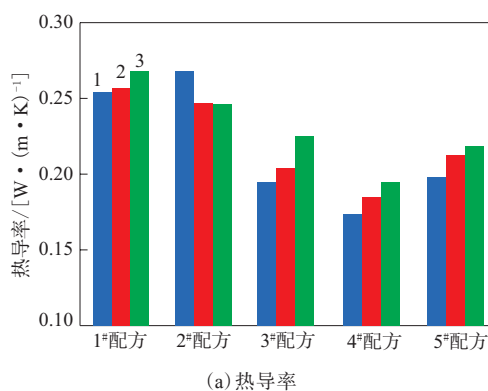
的热量。不同配方胶料(硫化胶)的热导率、热扩散系数和比热容如图4所示。

从图4可以看出:对于1#—4#配方胶料,随着HGM替代白炭黑用量的增大,胶料的热导率和比热容总体上呈减小趋势,热扩散系数变化不大;随着温度的升高,胶料的热导率和比热容呈增大趋势,热扩散系数呈减小趋势,但当温度为90℃时,2#配方胶料存在不规则的跳动现象,这表明HGM对胶料的隔热作用起到积极效果,而当温度升高时,这种效果逐渐增强,这是因为HGM的特殊结构使胶料的孔隙率增大,并随着HGM用量的增大而胶料的孔隙率增大,从而胶料的隔热效果更加显著^[16]。

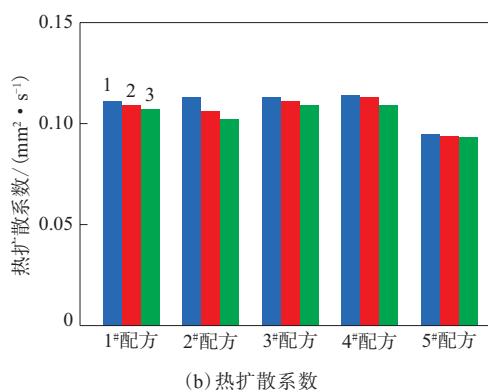
2.6 动态力学性能

不同配方胶料(硫化胶)的损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线如图5所示。

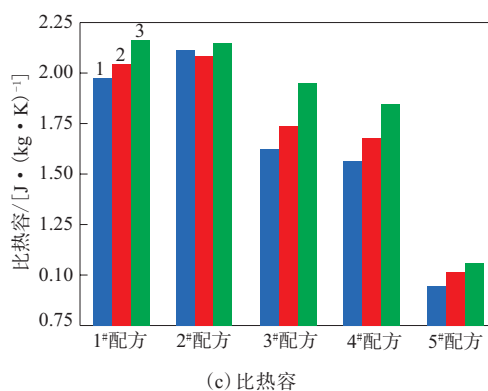
以0℃时的 $\tan\delta$ 表征胶料的抗湿滑性能,以60℃时的 $\tan\delta$ 表征胶料的滚动阻力^[17-18]。0℃时的 $\tan\delta$ 越大,胶料的抗湿滑性能越好;60℃时的 $\tan\delta$ 越小,胶料的滚动阻力越低。从图5可以看出:对于1#—4#配方胶料,随着HGM替代白炭黑用量的增大,胶料在0和60℃时的 $\tan\delta$ 均呈减小趋势,胶料的抗湿滑性能变差,滚动阻力降低;与4#配方胶料相比,5#配方胶料的填料用量减小1/2,0和60℃的 $\tan\delta$ 均减小,抗湿滑性能变差,滚动阻力降低。因此,以HGM等量替代白炭黑,不利于胶料的抗湿滑性能,但可以有效降低其滚动阻力,分析原因是HGM粒径较大,不利于填料-橡胶网络的形成,但



(a) 热导率



(b) 热扩散系数



(c) 比热容

温度/(℃): 1—90; 2—120; 3—150。

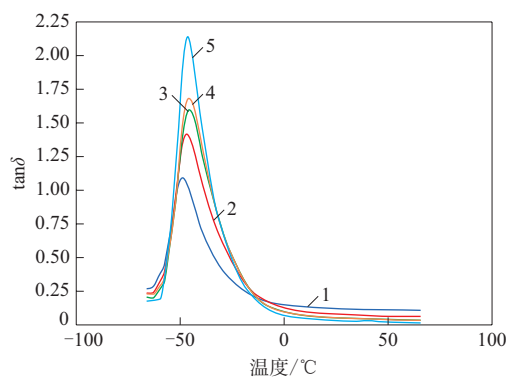
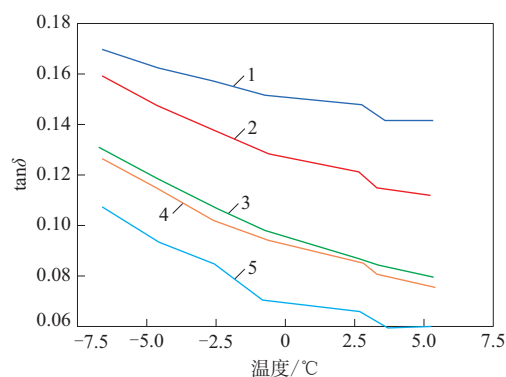
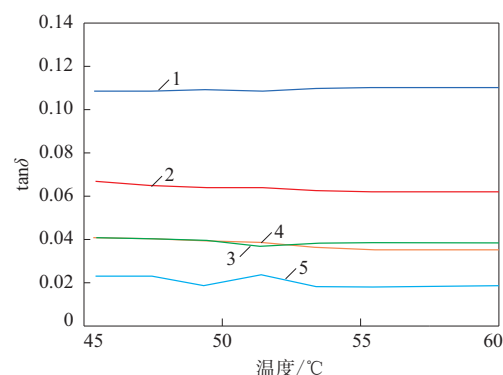
图4 不同配方胶料的热力学性能

Fig. 4 Thermodynamic properties of compounds with different formulations

HGM的特殊结构和润滑性能有利于降低胶料的滚动阻力。

3 结论

(1) 以HGM适当等量替代白炭黑,可以有效降低胶料的储能模量和门尼粘度,改善胶料的加工性能。

(a) $-100 \sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) $-7.5 \sim 7.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c) $45 \sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

注同图1(a)。

图5 不同配方胶料的 $\tan\delta$ -温度曲线Fig. 5 $\tan\delta$ -temperature curves of compounds with different formulations

(2) HGM等量替代白炭黑不利于胶料的物理性能;减小HGM用量可提高胶料的拉伸强度、拉伸伸长率和撕裂强度,但会降低胶料的耐磨性能。

(3) HGM等量替代白炭黑有利于胶料的轻量化和提高胶料的隔热性能。

(4) 在动态力学性能方面,HGM等量替代白炭黑对胶料的滚动阻力降低具有较好的效果。

参考文献:

- [1] 崔藏奎,蒋宁. 白炭黑对异戊橡胶/黏土纳米复合材料性能的影响[J]. 辽宁化工, 2023, 52(7): 951-953.
CUI C K, JIANG N. Effect of silica on properties of isoprene rubber/clay nanocomposites[J]. Liaoning Chemical Industry, 2023, 52(7): 951-953.
- [2] 辛春林,张月萌,姜博雯,等. 全炭黑/白炭黑轮胎全生命周期环境影响的比较研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2023, 50(4): 98-106.
XIN C L, ZHANG Y M, JIANG B W, et al. Comparative study of the life-cycle environmental impact of all carbon black/silica tires[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2023, 50(4): 98-106.
- [3] 汪传生,来庆祥,洪雨飞,等. 全配方湿法连续混炼工艺的研究[J]. 橡胶工业, 2023, 70(9): 667-674.
WANG C S, LAI Q X, HONG Y F, et al. Research on full formula wet continuous mixing process[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(9): 667-674.
- [4] 王振伟. 生物质基白炭黑的制备及橡胶复合材料应用研究[D]. 北京:北京化工大学, 2023.
WANG Z W. Preparation of biomass based silica and application of its rubber composite materials[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2023.
- [5] 卜义夫,孔俊嘉,王瑞谦,等. 硅藻土/白炭黑复合填料补强天然橡胶复合材料的性能研究[J]. 轮胎工业, 2022, 42(12): 734-737.
BU Y F, KONG J J, WANG R Q, et al. Study on property of natural rubber composite reinforced with diatomite/silica composite filler[J]. Tire Industry, 2022, 42(12): 734-737.
- [6] 杜伟,董晓坤,邓涛. 空气玻璃微珠与炭黑的用量替换对天然橡胶的影响[J]. 橡塑技术与装备, 2020, 46(17): 42-44.
DU W, DONG X K, DENG T. Effect of replacing the amount of air glass beads and carbon black on natural rubber[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2020, 46(17): 42-44.
- [7] 吴航,邱水来,宋磊,等. 中空玻璃微珠/氮化硼填充硅橡胶复合材料的介电、导热和阻燃性能研究[J]. 火灾科学, 2022, 31(2): 76-84.
WU H, QIU S L, SONG L, et al. Dielectric, thermal conductivity and flame retardant properties of hollow glass microspheres/boron nitride filled silicone rubber composites[J]. Fire Safety Science, 2022, 31(2): 76-84.
- [8] 穆春怀,张敏刚,曹翔宇,等. 空心玻璃微珠对聚氨酯介电性能的影响[J]. 化工新型材料, 2023, 51(2): 120-124.

- MU C H, ZHANG M G, CAO X Y, et al. Effect of hollow glass microspheres on the dielectric properties of polyurethane[J]. *New Chemical Materials*, 2023, 51 (2) : 120–124.
- [9] 牛晔. 中空玻璃微球基多孔复合材料的制备及其隔热阻燃性能的研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2023.
- NIU Y. Preparation of hollow glass microspheres based porous composite materials and study on their thermal insulation and flame retardant properties[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2023.
- [10] 王一鸣. 橡胶基轻质材料的制备及其性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2023.
- WANG Y M. Study on preparation and properties of rubber based lightweight materials[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2023.
- [11] 张立群. 橡胶纳米复合材料: 基础与应用[M], 北京: 化学工业出版社, 2018.
- [12] ZHU D L, WANG C S, XIAO Y, et al. Studying the continuous wet mixing process based on the silica formula[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138 (29/30). DOI: 10. 1002/APP. 50726.
- [13] KANG F R, WANG C P, DENG J, et al. Effects of talc/hollow glass beads on the flame retardancy of silicone foams[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6 (9) : 095318.
- [14] LIANG J Z, TJONG S C, LI R K Y. Tensile properties and morphology of PP/EPDM/glass bead ternary composites[J]. *Polymer Composites*, 1999, 20 (3) : 413–422.
- [15] 王泽文, 李建. 乙烯基树脂/空心玻璃微珠复合材料的制备及性能[J]. *塑料科技*, 2023, 51 (2) : 25–30.
- WANG Z W, LI J. Preparation and properties of vinyl resin/hollow glass microspheres composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2023, 51 (2) : 25–30.
- [16] 翟虹, 何梅, 张光喜, 等. 表面改性空心玻璃微珠对隔热涂料性能的影响[J]. *合成材料老化与应用*, 2023, 52 (1) : 9–11, 19.
- ZHAI H, HE M, ZHANG G X, et al. Effect of surface modified hollow glass microspheres on the performance of thermal insulation coatings[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2023, 52 (1) : 9–11, 19.
- [17] 肖培光. 白炭黑/天然胶乳制备母炼胶的工艺方法及实验研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.
- XIAO P G. Process method and experimental study on preparation of masterbatch of silica/natural latex[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2017.
- [18] 许明辉, 边慧光, 曲圣琪, 等. 电泳沉积母胶法碳纳米管/天然橡胶复合材料的性能研究[J]. *橡胶工业*, 2023, 70 (5) : 323–329.
- XU M H, BIAN H G, QU S Q, et al. Properties of CNTs/NR composites by electrophoretic deposition masterbatch method[J]. *China Rubber Industry*, 2023, 70 (5) : 323–329.

收稿日期: 2024-01-16

Preparation and Properties of Hollow Glass Microsphere/NR Low Thermal Conductivity Composites

YAN Lizhi, XIAO Yao, TANG Shaoshu, LIANG Jinzhou, XU Zhenchun,
WANG Chuansheng, BIAN Huiguang

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

Abstract: The preparation and properties of hollow glass microsphere (HGM) /natural rubber (NR) low thermal conductivity composites (referred to as compounds) were introduced. The results showed that replacing silica with an appropriate amount of HGM effectively reduced the storage modulus and Mooney viscosity of the compound, and improved the processing properties of the compound, but it was not conducive to the physical properties of the compound. Reducing the amount of HGM could improve the tensile strength, elongation at break and tear strength of the compound, but it could reduce the wear resistance of the compound. Replacing silica with an appropriate amount of HGM was beneficial for the lightweighting of the compound and improving the heat insulation properties of the compound, and effectively reduced the rolling resistance of the compound.

Key words: HGM; NR; silica; thermal conductivity; rolling resistance