

橡胶导热助剂的优选与应用研究

徐世传

(杭州中策橡胶有限公司新安江轮胎厂, 浙江 建德 311607)

摘要: 通过对不同橡胶填充剂导热性能的研究, 筛选出了比较理想的橡胶补强导热助剂, 并将导热助剂应用于橡胶导热配方中, 得到了较为理想的结果。应用了导热助剂的硫化胶能主动地快速地将硫化橡胶滞后损失及摩擦产生的热量从制品中心传递到制品表面散发, 从而降低制品内部的温度, 进而提高制品的使用寿命和使用安全性。应用了导热助剂的水胎较明显地降低传热温度梯度, 快速地将热量从热源传递到制品, 从而能提高硫化效率, 降低能耗。

关键词: 橡胶; 导热助剂; 导热配方; 热扩散系数

随着橡胶应用领域的扩展, 用户对橡胶制品使用性能的要求越来越高, 尤其是橡胶缓冲件, 因硫化橡胶滞后损失及摩擦产生的高温成为橡胶制品使用寿命和使用安全性的瓶颈。为克服橡胶制品在硫化或使用过程中产生的高温使橡胶分子链降解和硫化返原的不足, 橡胶助剂生产研究企业开发了品种繁多的硫化抗还原剂, 以期通过加入抗还原剂的方法, 减缓橡胶制品在经受高温时的性能损失, 延长使用寿命。但从目前使用的效果看, 抗还原剂的开发与应用并未给橡胶制品使用性能带来特别明显的影响, 因此, 有必要通过其它途经的研究, 来提高橡胶制品的使用性能。由于硫化橡胶是热量的不良导体, 橡胶制品使用过程中产生的温度持续积累与保持, 使抗还原剂的作用被迅速抵消, 这也是目前抗还原剂应用面不是很广的根本原因。本工作通过对橡胶导热性能的研究, 期望能找到具有较高导热性能的橡胶助剂, 并设计出具有应用价值的橡胶导热配方, 使硫化橡胶能主动地将使用过程中产生的热量从制品内部引导到制品的表面散发, 以降低橡胶制品内部的使用温度, 从而达到延长橡胶制品使用寿命, 提高橡胶制品使用安全性的目的。

1 实验

1.1 试验仪器与设备

XX-160开炼机, 湖州橡机厂产品; F370密炼

机, 大连冰山橡塑股份有限公司产品; C200E硫化仪, 北京友深电子仪器厂产品; 50t平板硫化机, 湖州橡机厂产品; 电子拉力机, 广西师大产品。

1.2 原材料与试验配方

NR 国产; SBR1500 吉化公司产品; BR9000 上海高桥石化公司产品; N330 炭黑, 上海卡博特炭黑厂产品; N220 炭黑, 富春江化工有限公司产品; TB 系列导热增强剂, 大连天宝化学工业有限公司产品; 微晶石墨, 湖南郴州石墨厂产品; 其余材料均为正常市购原材料。

1.3 试样制备

小试胶料在 XK-160 开炼机上按常规工艺进行塑炼和混炼。优选配方的中试在 F370 密炼机上进行塑炼和混炼。试样在 50t 平板硫化机上于 143℃ 下硫化。中试成品轮胎按正常生产工艺制作硫化。

1.4 测试方法

物理性能测试均按现行国标规定测试。试片天候老化试验, 利用硫化橡胶热老化夹具, 将抗张试片拉伸 100% 后进行全天候日光老化试验。

2 结果与讨论

2.1 填充型硫化橡胶热传导机理探讨

常用的橡胶填料根据其形状, 可分为粉状、纤维状及片状, 其硫化橡胶的导热模型依其形状可分为 3 种:

1. 粉状填料体系模型: 该模型由 Agari Y 等人提出, 它适用于粉状的高填充量的填料体系, 其原理为粒子间彼此接触发生团聚甚至形成导热链。该模型不仅考虑了填料本身的因素也考虑了聚合物的影响。表达公式为: $k_{\lambda} = \varphi C_2 k_{\lambda_2} + (1 - \varphi) k_{\lambda_1}$, 式中, k_{λ} 为复合材料的导热系数, k_{λ_1} 和 k_{λ_2} 分别为聚合物和填料的导热系数, φ 为填料的体积分数, C_1 为影响结晶度和聚合物结晶尺寸的因子, C_2 为形成粒子导热链的自由因子。 $1 \geq C_2 \geq 0$ 它体现了形成导热链的难易程序。粒子越容易形成导热链, 对复合材料导热性的影响越大, C_2 就越接近 1。

2. 纤维状填料模型: 该模型也由 Agari Y 等人提出, 适用于纤维状的填料体系。该模型在研究碳纤维填充聚乙烯复合材料的导热性时, 得到了进一步完善, 使其能够应用于各种长径比纤维填充复合材料导热系数的预测。公式如下:

$k_{\lambda} = \varphi [C k_{\lambda_2} (L/D) + E] k_{\lambda_2} + (1 - \varphi) k_{\lambda_1}$, 式中, L/D 为纤维长径比, C 和 E 是与纤维种类和分散体系种类有关的常数。

3. 片状填料模型: 该模型由 Hata H 等人提出, 可预测片状填料复合材料的导热性, 公式为: $k_{\lambda} = 1 + \varphi [S(1 - \varphi) + \lambda_1 (\lambda_2 - \lambda_1)]$, 式中, S 依赖于导热系数测量的方向: 当沿平面测量材料的导热系数时, $S = \pi d / 4X$; 当测量厚度方向上的导热系数时, $S = 1 - \pi d / 2X$ (d 为片状填料的有效直径, X 为片状填料的厚度)。

根据硫化橡胶的三种导热模型, 我们可以认为, 填料自身的导热性能及其在基体中的分布形式决定了橡胶制品的导热性能, 而橡胶基本材料的导热性能也有着不可忽视的影响。选择适当的填料和适宜的工艺是制取高性能导热橡胶的关键。

一般而言, 橡胶基体中基本上没有热传递所需要的均一致密的有序晶体结构或载荷子, 导热性能较差。作为非晶体橡胶的导热机理是依靠无规则排列的分子或原子围绕某一固定位置的热振动, 将能量依次传给相邻的分子或原子。导热性能对温度的变化有依赖性, 随着温度升高, 可以发生更大基团或链节的振动, 导热性增强。另外, 橡胶基体的导热性还取决于分子内部的结合紧密程度, 除了本身结合紧密外, 也可用外界的定向拉伸或模压提高导热性。橡胶基体的导热性也随其相

对分子质量、交联度和取向度的增大而增强。Bhowmick T 研究了 6 种线形弹性体的导热性与温度的关系, 结果表明, 在 60 ~ 300K 范围内, 它们的导热系数随着温度的升高而增大, 在玻璃化温度附近达到最大值后下降, 在 290K 时达到平衡。橡胶重复单元上侧基的相对分子质量越大, 其导热系数越大, 反之则越小。

由于橡胶基体的导热性能较差, 因此, 导热橡胶配方的研究也主要集中在导热填充体系的研究上, 这也是本工作的主要内容。

2.2 不同填充剂对橡胶基物理机械性能和导热性能的影响

导热复合橡胶的导热性能最终由橡胶基体和填料的综合作用决定。无论是粒子还是纤维形式, 填料自身的导热性都远大于基体材料。当填充量较小时, 填料粒子能够均匀地分散在体系中, 之间没有接触和相互作用, 此时填料对于整个体系的导热性贡献不大。当填充量达到一定数值时, 填料粒子之间开始有了相互作用, 在体系中形成了类似链状和网状的形态, 称为导热网链。这些导热网链的取向与热流方向平行时, 能在很大程度上提高体系的导热性。体系中基体和填料可以分别看作为两个热阻, 显然基体本身的导热性很差, 相应的热阻就很大, 而填料自身的热阻非常小。但是体系中如果在热流方向上未形成导热网链, 使得基体热阻和填料热阻之间是串联关系, 则在热流方向上的总热阻很大, 最终导致体系的导热性较差。而当热流方向上形成导热网链后, 填料形成的热阻大大减小, 基体热阻和填料热阻之间有了并联关系, 这样导热网链对于整个体系导热性起了主导作用而大大提高了体系的导热性。为获得高导热性体系, 如何利用各种手段以使体系中的导热网链最大程度地形成从而达到有效热传导是应考虑的关键问题。

填料导热能力取决于填料最终的颗粒形状和大小、表面特性、本身的导热性以及其导热性随温度、湿度、压力的变化等因素。在同样的体积分数和导热系数下, 纤维状填料可赋予基体更高的导热性。但由于纤维复合材料一般很难达到较高的填充系数, 因此其应用较球形填料少。有研究表明, 纳米材料的应用为导热配方的设计提供了良好的条件, 但目前纳米材料大部分还处于研究开

发阶段, 且使用成本也高, 因此, 本工作还是把重点放在常用的橡胶助剂与材料上。

表 1 试验配方之一

组分	配方编号						
	T 1 [#]	T 2 [#]	T 3 [#]	T 4 [#]	T 5 [#]	T 6 [#]	T 7 [#]
N 220炭黑	50						
微晶石墨		50					
ZnO			50				
Fe ₂ O ₃				50			
Al ₂ O ₃					50		
导热增强剂 TB 1						50	
导热增强剂 TB 2							50
硫化胶物性 (143℃×30min)							
邵尔 A 型硬度 度	74	57	50	49	51	67	74
300%定伸应力 MPa	18.5	4.6	2.7	2.5	2.4	9.4	15.3
拉伸强度 /MPa	26.6	16.6	21.7	17.9	19.1	20.0	24.6
拉断伸长率 /%	409	640	628	667	640	493	440
永久变形 /%	27	21	28	25	21	50	25
密度	1.13	1.17	1.30	1.22	1.26	1.14	1.14
混炼胶硫化特性							
M _L	0.33	0.12	0.04	0.07	0.07	0.10	0.58
M _H	2.34	1.11	0.88	0.55	0.80	1.04	2.17
T _{S2} /min	5.65	10.22	8.73	17.25	10.07	13.08	8.72
T ₉₀ /min	13.83	16.57	15.93	22.58	16.02	19.98	19.32

基本配方: NR 10Q S 2.2 TBBS 0.8 ZnO 5 硬脂酸 2 填料 50

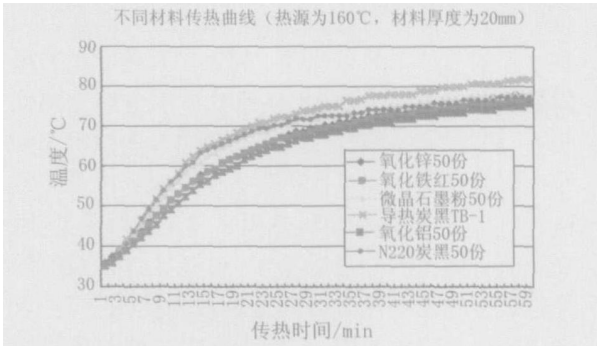


图 1 不同材料在热源为 160℃时的传热曲线

表 1 是不同填料对橡胶基方物理机械性能的贡献。从表 1 可以看到, N220 炭黑是所有试验材料中补强性能最好的填料, 300% 定伸应力达到 18.5MPa 拉伸强度达到 26.6MPa 但导热性能不是十分理想, 因此, 设计导热配方时, N220 仅作为补强剂使用。ZnO、Fe₂O₃、Al₂O₃ 不仅没有补强性能, 导热性能也不理想 (见图 1), 在进一步设计导热配方时, 可以排除使用上述材料的可能。微晶石墨的导热性能虽然比 ZnO、Fe₂O₃、Al₂O₃ 稍好, 但补强性能很差, 显然也无法作为橡胶的补强剂使用。从表 1、图 1 注意到, 导热增强剂 TB-1 不仅具有最好的导热性, 对橡胶的补强性也十分理

想。表 1 显示, 300% 定伸应力达到 9.4MPa 拉伸强度达到 20MPa 可以说能基本满足设计导热配方时材料性能要求。导热增强剂 TB-2 对橡胶的补强性也十分理想, 300% 定伸应力达到 15.3MPa 拉伸强度达到 24.6MPa 但导热性能不如 TB-1 因此, 我们在设计导热配方时也剔除了使用 TB-2

从表 1 不同填料橡胶基方的物理机械性能并结合其导热特性, 优选出 TB-1 导热增强剂作为设计导热橡胶配方的导热助剂。

2.3 导热增强剂 TB-1 对硫化橡胶导热性能影响
2.3.1 不同配方硫化橡胶导热系数随温度的变化

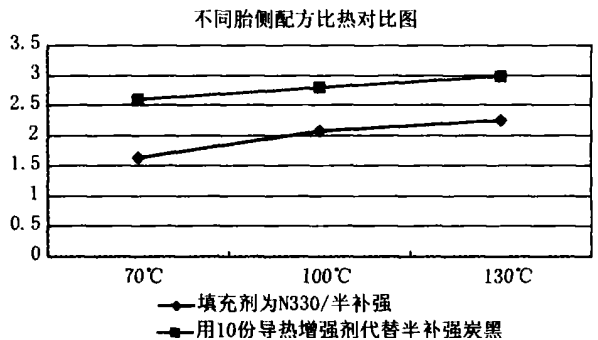


图 2 硫化橡胶导热系数随温度变化曲线

图 2是用部分导热增强剂代替半补强炭黑的硫化橡胶在 70 ~ 130℃温度下测得的导热系数。从图中可以看到,两个配方的导热系数都随温度的升高而增大,这一现象与前述的导热机理相符。有实际意义的是,使用 10份导热增强剂代替半补强的胎侧胶,其导热系数值比不用导热增强剂的胎侧胶的导热系数值提高了 40%左右。

2.3.2 不同配方硫化橡胶比热随温度的变化

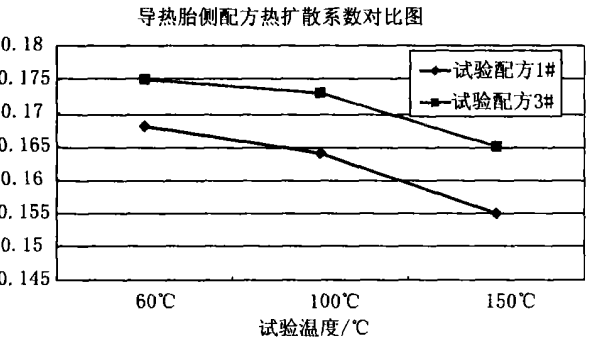


图 3 是用部分导热增强剂代替半补强炭黑的硫化橡胶在 70 ~ 130℃温度下测得的比热数据。从图中可以看到,两个配方的比热都随温度的升高而增大,使用 10份导热增强剂代替半补强炭黑的胎侧胶,其比热比不用导热增强剂的胎侧胶的比热高。

2.3.3 不同配方硫化橡胶热扩散系数随温度的变化

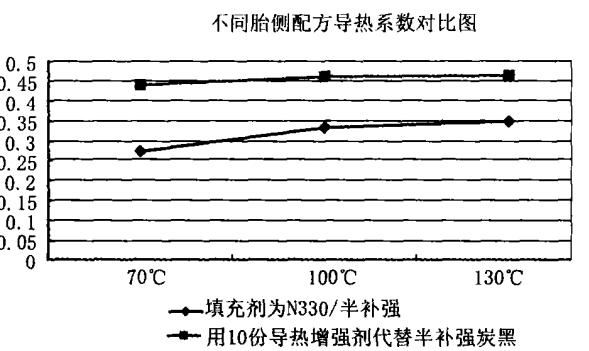


图 4是用部分导热增强剂代替半补强炭黑的硫化橡胶在 60 ~ 150℃温度下测得的热扩散系数。从图中可以看到,两个配方的热扩散系数都随温度的升高而减小。有价值的是,使用 10份导热增强剂代替半补强炭黑的胎侧胶,热扩散系数值比

不用导热增强剂的胎侧胶的热扩散系数值提高了 6%左右。

2.4 导热增强剂 TB-1 对轮胎胎侧胶物理机械性能的影响

表 2 试验配方之二

组分	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
N 330 炭黑	40	45	35
半补强炭黑	15		
导热增强剂 TB-1		10	20
硫化胶物性 (143℃×30m in)			
邵尔 A 型硬度 度	64	65	66
300%定伸应力 MPa	15.4	14.7	14.7
拉伸强度 MPa	27.1	28.7	27.8
拉断伸长率 %	480	497	485
永久变形 %	25	35	35
扯裂强度 (kN·m ⁻¹)	76	51	46
密度	1.14	1.14	1.14
混炼胶硫化特性 (143℃)			
M _L	0.30	0.33	0.30
M _H	1.75	1.74	1.52
T _{S2} min	7.15	6.98	7.05
T ₉₀ min	12.88	13.38	13.12

基本配方: NR 10Q 硫黄与促进剂 3. 1 防老剂 3 氧化锌 4 硬脂酸 2 其它 8

表 2是部分导热增强剂 TB-1代替半补强炭黑的胎侧配方。从表 2中可以看出,胎侧胶中使用 10份或 20份导热增强剂 TB-1,对胎侧胶的物理机械性能几乎没有影响。1 ~ 3[#]配方无论是物理性能还是混炼胶的特性,出乎意料的出奇的一致,如 300%定伸应力,1[#]配方为 15.4 MPa 2[#]、3[#]配方均为 14.7 MPa 拉伸强度 1[#]配方为 27.1 MPa 2[#]、3[#]配方则分别为 28.7 MPa和 27.8 MPa可以说导热增强剂 TB-1完全可以代替部分半补强炭黑用于胎侧配方中。从表 5中可以看到,使用导热增强剂 TB-1的胎侧胶的天候老化性能略优于不用导热增强剂 TB-1的胎侧胶,特别是使用导热增强剂 TB-1的胎侧胶天候老化后表面颜色不会发生变化,而不用导热增强剂 TB-1的胎侧胶天候老化后表面颜色略呈红色,这一特征可能与导热增强剂 TB-1与防老剂的亲和力比较好,防老剂在胎侧胶中不易迁移有关。

最有意义的是,使用导热增强剂 TB-1后的胎侧胶的热扩散系数、导热系数、比热比不用导热增强剂的胎侧胶大,见图 2.图 3.图 4.从图 4中我们还可以看到一个有趣的现象,即无论是 60℃还

是 150℃,使用导热增强剂 TB-1 的 3[#]配方的热扩散系数始终比不用导热增强剂的 1[#]配方大,而且随着试验温度的升高,其差值随之增加。这一些特性验证了本工作增加橡胶导热性能的可行性。

2.5 导热增强剂 TB-1 对轮胎胎体胶性能的影响

表 3 试验配方之三

组分	配方编号			
	4 [#]	5 [#]	6 [#]	* 7 [#]
N660炭黑				13
半补强炭黑				15
N330炭黑	40	31	27	10
导热增强剂 TB 1		10	15	
硫化胶物性 (143℃× 30m in)				
邵尔 A 型硬度 度	64	62	62	62
300%定伸应力 MPa	10. 9	10. 5	10. 1	8. 1
拉伸强度 MPa	29. 6	29	29. 1	16. 1
拉断伸长率 %	580	577	573	457
永久变形 %	30	35	35	17
扯裂强度 /(kN· m ⁻¹)	93	53	53	35
密度	1. 12	1. 12	1. 12	1. 13
混炼胶硫化特性 (143℃)				
M _L	0. 33	0. 25	0. 20	0. 21
M _H	1. 50	1. 37	1. 33	1. 80
T _{s2} /m in	9. 22	10. 52	10. 72	11. 85
T ₉₀ /m in	16. 72	17. 88	20. 05	21. 48
帘线附着 (H 抽出力) N(硫化条件 143℃× 45m in)				
老化前	151. 6	143. 2	132. 1	80. 5
老化后 (100℃× 48h)	138. 3	137. 5	129. 6	81. 2

基本配方: NR 10g 硫黄与促进剂 2.0 防老剂 3 氧化锌 4 硬脂酸 2 其它 4 7[#]为正常生产配方, *生产配方中还有 15份其它填料。

表 3是部分导热增强剂 TB-1代替 N 330炭黑的胎体配方,从表 3中可以看出,胎体胶中用 10份、15份导热增强剂 TB-1代替 N 330炭黑,对胎体胶的物理机械性能影响很小, 300%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率十分接近;从混炼胶的硫化特性数据我们可以看到,使用了导热增强剂的胎体胶 2[#]、3[#]配方,混炼胶的焦烧时间比不用导热增强剂的 1[#]配方长,这一点显然对胎体配方设计十分有利。虽然用导热增强剂 TB-1代替部分 N 330炭黑后的 2[#]、3[#]配方的拉断强度低于不用导热增强剂的 1[#]配方,但 2[#]、3[#]配方的拉断强度还是大大高于正常生产配方拉断强度,此外,从表 3还可以看到,使用了导热增强剂的 2[#]、3[#]配方,其与骨架材料帘线的附着强度明显高于正常生产用配方,因此,将导热增强剂 TB-1应用于轮胎胎体配方中

是可行的。
2.6 导热增强剂 TB-1 对水胎胎体胶性能的影响

表 4 试验配方之四

组分	配方编号		
	8 [#]	9 [#]	10 [#]
N 330 炭黑			10
N 220 炭黑	25	25	
半补强炭黑	50	20	25
导热增强剂 TB- 1		25	
陶土			60
硫化胶物性 (143℃× 30m in)			
邵尔 A 型硬度 度	65	65	62
300%定伸应力 M Pa	10. 4	10. 1	6. 3
拉伸强度 M Pa	19. 2	20. 5	17. 7
拉断伸长率 %	506	532	558
永久变形 %	20	35	35
扯裂强度 /(kN· m ⁻¹)	84	75	31
密度	1. 18	1. 19	1. 30
弹性 %	36	35	43
混炼胶硫化特性 (143℃)			
M _L	0. 34	0. 30	0. 30
M _H	1. 81	1. 70	1. 34
T _{s2} /m in	2. 67	3. 58	5. 65
T ₉₀ /m in	12. 53	13. 93	18. 28

基本配方: NR 10g 硫磺与促进剂 3. 4 防老剂 4 氧化锌 4 硬脂酸 2 其它 10. 10[#]为正常水胎胎身配方

表 4是水胎配方中用 25份导热增强剂 TB-1等量代替半补强炭黑后物理机械性能,从表中可以看到, 8[#]、9[#]两个配方的性能十分接近,而与实际使用的低成本水胎配方比较,则使用导热增强剂 TB-1 的 9[#]试验配方,其各项物理性能明显高于实际使用的低成本水胎配方,显然,用部分导热增强剂代替半补强炭黑应用于水胎配方中是完全可行的。

有实际意义的是,使用导热增强剂 TB-1的试验配方,其传热速度明显比正常生产使用的水胎配方高,从图 5 可以看到,在 19mm 厚的试验胶板的一面施加 162℃的热源后, 13m in 后至试验结束,两个配方的传热温度差达 13 ~ 10℃,很明显,本工作中使用导热增强剂 TB-1 的试验水胎配方的传热速度快,在轮胎硫化时能缩短水胎的传热时间。因此,为验证试验水胎配方对硫化传热的积极影响,制作了试验水胎进行实际硫化测温 (见图 6),试验水胎硫化时的温度比正常水胎高 10℃左右。因此,导热水胎配方可以作为轮胎生产厂家缩短硫化时间、提高生产效率和降低能耗的参考依据。

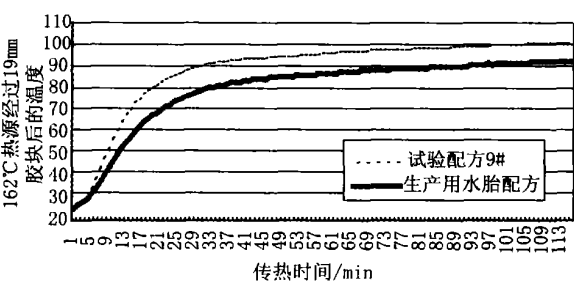


图 5 试验水胎胎身配方在热源为 162℃时的传热曲线

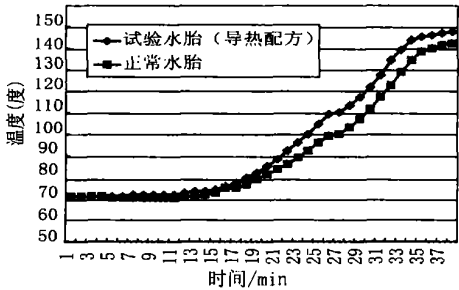


图 6 实测大缸硫化时导热配方水胎与正常水胎实际传热曲线

表 5 1[#]~3[#]试验配方在拉伸 100%时在夏季的天候日光老化结果

老化天数	4天	5天	15天	20天	色泽变化
1 配方	开始出现细小龟裂纹	细小龟裂纹	细小龟裂纹扩展,纹长度达 1.5mm	最大龟裂 最大龟裂纹长度达 2mm, 裂纹扩展面积 30%	老化后表面略泛红
2 配方	未出现细小龟裂纹	开始出现细小龟裂纹	细小龟裂纹扩展,纹长度达 1.2mm	最大龟裂 最大龟裂纹长度达 2mm, 裂纹扩展面积 25%	老化后表面颜色未变化
3 配方	未出现细小龟裂纹	开始出现细小龟裂纹	细小龟裂纹扩展,纹长度达 1.2mm	最大龟裂 最大龟裂纹长度达 2mm, 裂纹扩展面积 25%	老化后表面颜色未变化

3 结论

导热增强剂 TB-1 对橡胶具有较高的补强性, 其填充橡胶对导热性能也有很好的贡献, 是目前较为理想的导热型橡胶补强助剂。

通过配合 TB-1 导热增强剂, 可以提高硫化橡胶的导热性能, 对提高应力应变频率较高的橡胶制品的使用寿命特别是安全性有较好的帮助作用。

在厚橡胶制品中使用导热增强剂 TB-1, 可以避免或减轻在硫化过程中表面过硫而中心欠硫的现象, 对提高厚橡胶制品的使用质量十分有利。

轮胎硫化水胎中应用导热配方, 可以提高水胎的传热速度, 减小水胎传热时的温度梯度, 因而

可以缩短硫化时间, 提高硫化效率, 降低能耗。

导热配方可以应用于载重汽车轮胎的胎侧胶和内层胶中, 胎侧胶和内层中使用部分导热增强剂, 可以将轮胎在行驶过程中产生的热量较快地从内部引导到轮胎的表面, 对提高载重轮胎的使用寿命特别是轮胎的使用安全性十分有利, 导热增强剂的使用比例, 胎侧胶宜选择 10~20 份, 内层胶宜选择 5~15 份。

导热增强剂具有一定的耐光性和耐臭氧性, 轮胎胎侧胶配合部分导热增强剂后, 轮胎的耐天候老化性能有一定的提高, 特别是导热增强剂能减缓防老剂 6PPD 向胎侧表面迁移, 因此, 对提高轮胎外观色泽的美观程度十分有利。

RCD-II 型

橡 胶 炭 黑 分 散 度 测 定 仪

北京万汇一方科技发展有限公司 橡胶技术部
电话: 010-68049822 68040705
传真: 010-68016773
E-mail: info@rubberinfo.com.cn