

橡胶导热助剂的优选

徐世传^{1,2}, 孙延震², 孙徐伟², 余 锋², 付 泉³

(1. 青岛科技大学, 山东 青岛 266042; 2. 杭州中策橡胶有限公司, 浙江 杭州 310008;
3. 大连天宝化学工业有限公司, 辽宁 大连 116300)

摘要: 探讨导热助剂和填料对胶料导热性能的影响。结果表明: 导热增强剂TB-1对橡胶的补强作用和导热效应优于氧化锌、三氧化二铁、三氧化二铝, 可以用作导热型补强助剂; 用于轮胎胎侧胶和胎体胶, 可以提高胶料的导热性能, 对胶料物理性能影响不大; 用于水胎胎体胶, 可以提高水胎传热速度, 缩短硫化时间, 提高硫化效率, 降低硫化能耗。不同种类的炭黑对胶料导热性能影响不同; 炭黑用量增大, 胶料的导热系数增大。

关键词: 导热助剂; 导热增强剂; 填料; 炭黑; 橡胶; 轮胎; 导热性能

橡胶是热的不良导体, 但很多橡胶制品如橡胶缓冲件(橡胶滞后损失及摩擦产生大量的热量)需要具有良好的导热性能。为克服橡胶导热性能的不足, 开发了多种抗硫化还原剂, 以期减小橡胶制品由于导热性能差而产生的性能损失, 延长使用寿命。但至目前, 抗硫化还原剂的应用并未明显延长橡胶制品的使用寿命和改善橡胶制品使用性能。本工作对导热助剂和填料的导热性能进行研究, 期望找到导热性能较好并对胶料物理性能无不良影响的助剂, 从而达到延长橡胶制品使用寿命和提高使用性能的目的。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), 国产产品; 炭黑N330, 上海卡博特化工有限公司产品; 炭黑N220, 富春江化工有限公司产品; 导热增强剂TB-1和TB-1, 大连天宝化学工业有限公司产品; 微晶石墨, 湖南省郴州市微晶石墨制品厂产品。

1.2 主要仪器与设备

XK-160型开炼机和50 t平板硫化机, 湖州橡胶机械厂产品; C200E型硫化仪, 北京友深电子仪器有限公司产品; 电子拉力机, 广西师范大学秀峰电器厂产品。

1.3 基本配方

试验配方组1的基本配方: NR, 100; 氧化锌, 5; 硬脂酸, 2; 硫黄, 2.2; 促进剂TBBS, 0.8; 填料或导热助剂, 50。

试验配方组2的基本配方(轮胎胎侧胶基本配方): NR, 100; 氧化锌, 4; 硬脂酸, 2; 防老剂, 3; 硫黄/促进剂, 3.1; 填料/导热增强剂TB-1, 55; 其它, 8。

试验配方组3的基本配方(轮胎胎体胶基本配方): NR, 100; 氧化锌, 4; 硬脂酸, 2; 防老剂, 3; 硫黄和促进剂, 2; 填料/导热增强剂TB-1, 变量; 其它, 4。

试验配方组4的基本配方(水胎胎体胶基本配方): NR, 100; 氧化锌, 4; 硬脂酸, 2; 防老剂, 4; 硫黄/促进剂, 3.4; 填料/导热增强剂TB-1, 变量; 其它, 10。

1.4 试样制备

胶料在XK-160型开炼机上按常规工艺进行塑炼、混炼, 硫化在50 t平板硫化机上进行。

1.5 测试方法

各项性能均按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 胶料热传导机理

按形状, 常用的橡胶填料可分为粉状、纤维

状及片状,其复合材料的导热模型可分为3种。

(1) 粉状填料模型:该模型由Agari Y等提出,其导热原理基于粒子间彼此接触发生团聚或者形成导热链。该模型考虑了填料和聚合物对导热性能的影响,表达式为:

$$\lg \lambda = \phi C_2 \lg \lambda_2 + (1 - \phi) \lg (C_1 \lambda_1)$$

式中, λ 为复合材料的导热系数; λ_1 和 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 为影响聚合物结晶度和结晶尺寸的因子; C_2 为形成粒子导热链的自由因子,表征形成导热链的难易程度,数值为0~1,粒子导热链越容易形成, C_2 越接近1。

(2) 纤维状填料模型:该模型也由Agari Y等提出,可预测纤维状填料/聚合物复合材料的导热性能。表达式为:

$$\lg \lambda = \phi [C \lg (L/D) + E] \lg \lambda_2 + (1 - \phi) \lg (C_1 \lambda_1)$$

式中, L/D 为纤维长径比, C 和 E 分别为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Hatta H等提出,可预测片状填料/聚合物复合材料的导热性

能,表达式为:

$$\lambda / \lambda_1 = 1 + \phi / [S(1 - \phi) + \lambda_1 / (\lambda_2 - \lambda_1)]$$

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, $S = \pi d/4h$;当测量厚度方向上的导热系数时, $S = 1 - \pi d/2h$ (d 为片状填料的有效直径, h 为片状填料的厚度)。

橡胶基体的导热性能较差,导热胶料配方的研究主要集中在导热填充体系的研究上,这也是本研究的主要内容。

2.2 填料种类对胶料物理性能和导热性能的影响

填料导热能力取决于最终粒子的形状和大小、表面特性、自身导热性能,以及其导热性能随温度、湿度、压力变化而变化等因素。在体积分数和导热系数相同的情况下,纤维状填料可赋予材料更好的导热性能。但由于纤维填料的填充因数一般不是很大,因此其应用较粉状填料少。

填料种类对胶料物理性能和导热性能的影响见表1和图1。图1的试验为在20 mm厚的胶板一面施

表1 试验配方组1胶料的物理性能

项 目	配方编号						
	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇
炭黑N220用量/份	50	0	0	0	0	0	0
微晶石墨用量/份	0	50	0	0	0	0	0
氧化锌用量/份	0	0	50	0	0	0	0
三氧化二铁用量/份	0	0	0	50	0	0	0
三氧化二铝用量/份	0	0	0	0	50	0	0
导热增强剂TB-1用量/份	0	0	0	0	0	50	0
导热增强剂TB-2用量/份	0	0	0	0	0	0	50
硫化仪数据(143℃)							
$M_L / (N \cdot m)$	0.33	0.12	0.04	0.07	0.07	0.10	0.58
$M_H / (N \cdot m)$	2.34	1.11	0.88	0.55	0.80	1.04	2.17
$t_{52} / \min$	5.65	10.22	8.73	17.25	10.07	13.08	8.72
$t_{90} / \min$	13.82	16.57	15.93	22.58	16.02	19.98	19.32
硫化胶性能(143℃×30 min)							
密度/(Mg·m ⁻³)	1.13	1.17	1.30	1.22	1.26	1.14	1.14
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
拉断永久变形/%	27	21	28	25	21	50	25

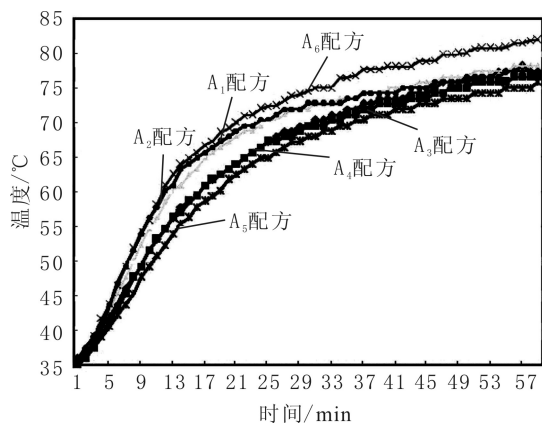


图1 不同填料胶料在热源温度160 °C时的传热曲线

加162 °C的热源。

从表1和图1可以看出：炭黑N220补强性能好，但导热性能不理想，因此炭黑N220在导热胶料中仅作补强剂；值得注意的是，氧化锌、三氧化二铁、三氧化二铝补强性能不好，导热性能也不好；微晶石墨的导热性能虽然比氧化锌、三氧化二铁、三氧化二铝稍好，但补强性能很差；导热增强剂TB-1不仅导热性能好，补强性能也较好，基本满足导热胶料要求。

2.3 导热增强剂TB-1对胶料物理性能和导热性能的影响

2.3.1 轮胎胎侧胶

导热增强剂TB-1对胶料（轮胎胎侧胶）物理性能和导热性能的影响见表2和图2~4。

从表2可以看出：用10份或20份导热增强剂TB-1替代半补强炭黑，胶料撕裂强度降低和拉断变形增大，其它物理性能变化不大。

从图2~4可以看出：胶料的导热系数和比热容随温度的升高而增大，热扩散系数随温度的升高而减小；有实际意义的是，10份导热增强剂TB-1代替半补强炭黑的胶料导热系数增大40%左右，热扩散系数增大6%左右，比热容有一定增大。

因此，导热增强剂TB-1完全可以替代半补强炭黑用于轮胎胎侧胶中。

2.3.2 轮胎胎体胶

导热增强剂TB-1对胶料（轮胎胎体胶）物理性能的影响见表3。

从表3可以看出：用10份和15份导热增强剂

表2 试验配方组2胶料的物理性能

项 目	配方编号		
	B ₁	B ₂	B ₃
炭黑N330用量/份	40	45	35
半补强炭黑用量/份	15	0	0
导热增强剂TB-1用量/份	0	10	20
硫化仪数据（143 °C）			
$M_L / (N \cdot m)$	0.30	0.33	0.30
$M_H / (N \cdot m)$	1.75	1.74	1.52
t_{S2} / min	7.15	6.98	7.05
t_{90} / min	12.88	13.38	13.12
硫化胶性能（143 °C × 30 min）			
密度/（ $Mg \cdot m^{-3}$ ）	1.14	1.14	1.14
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
拉断永久变形/%	25	35	35
撕裂强度/（ $kN \cdot m^{-1}$ ）	76	51	46

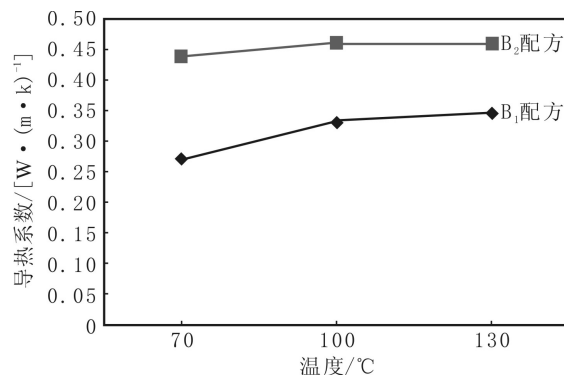


图2 轮胎胎侧胶的导热系数-温度曲线

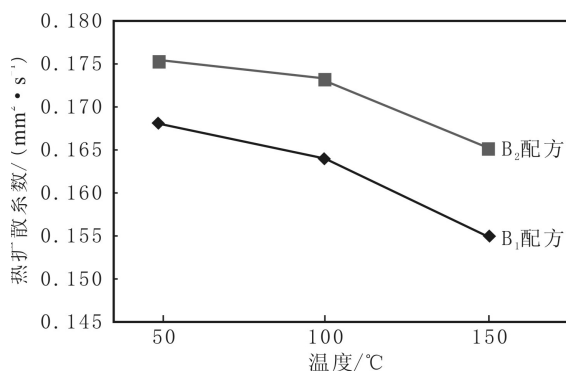


图3 轮胎胎侧胶的热扩散系数-温度曲线

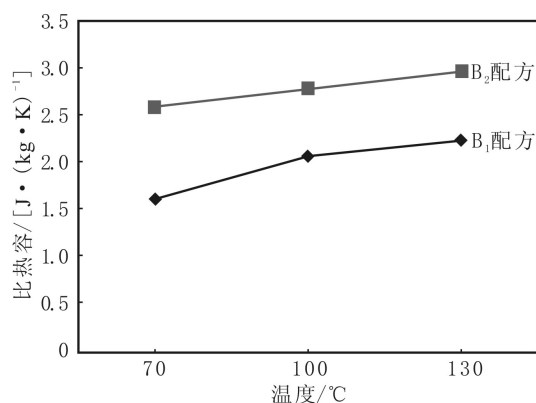


图4 轮胎胎侧胶的比热容-温度曲线

TB-1代替部分炭黑N330,胶料的焦烧时间延长,这对胎体胶十分有利;定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率、拉断永久变形变化不大;撕裂强度和H抽出力明显大于正常生产配方胶料。因此,将导热增强剂TB-1用于轮胎胎体胶中是可行的。

2.3.3 水胎胎体胶

导热增强剂TB-1对胶料(水胎胎体胶)物理性能和导热性能见表4和图5。图5的试验为在19 mm厚的胶板一面施加162 °C的热源。

从表4可以看出:用25份导热增强剂TB-1代替20份半补强炭黑,胶料物理性能变化不大,远高于低成本的正常生产配方胶料。

从图5可以看出:使用导热增强剂TB-1的胶料传热速度明显高于正常生产配方胶料,试验13 min后2种胶料的传热温度差达10~13 °C。为验证试验胶料对硫化传热的积极作用,用试验配方制作水胎,进行了实际硫化测温试验,结果见图6。可以看出,硫化一段时间后试验水胎的温度比正常生产水胎高10 °C左右,即水胎胶中使用导热增强剂TB-1可以缩短水胎硫化时间,提高硫化效率,降低硫化能耗。

因此,将导热增强剂TB-1应用于水胎胎体

表3 试验配方组3胶料的物理性能

项 目	配方编号			
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄ ¹⁾
炭黑N660用量/份	0	0	0	13
半补强炭黑用量/份	0	0	0	15
炭黑N330用量/份	40	31	27	10
导热增强剂TB-1用量/份	0	10	15	0
其它填料	0	0	0	10
硫化仪数据(143 °C)				
M_L /(N·m)	0.33	0.25	0.20	0.21
M_H /(N·m)	1.50	1.37	1.33	1.80
t_{S2} /min	9.22	10.52	10.72	11.85
t_{90} /min	16.72	17.88	20.05	21.48
硫化胶性能(143 °C × 30 min)				
密度/(Mg·m ⁻³)	1.12	1.12	1.12	1.13
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	29.0	29.1	16.1
拉断伸长率/%	580	577	573	457
拉断永久变形/%	30	35	35	17
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	93	53	53	35
H抽出力 ²⁾ /N				
老化前	151.6	143.2	132.1	80.5
100 °C × 48 h老化后	138.3	137.5	129.6	81.2

注:1) 正常生产配方;2) 硫化条件:143 °C × 45 min。

表4 试验配方组4胶料的物理性能

项 目	配方编号		
	D ₁	D ₂	D ₃ ¹⁾
炭黑N330用量/份	0	0	10
炭黑N220用量/份	25	25	0
半补强炭黑用量/份	50	20	25
导热增强剂TB-1用量/份	0	25	0
陶土用量/份	0	0	60
硫化仪数据 (143 ℃)			
$M_L / (N \cdot m)$	0.34	0.30	0.30
$M_H / (N \cdot m)$	1.81	1.70	1.34
t_{S2} / min	2.67	3.58	5.65
t_{90} / min	12.53	13.93	18.28
硫化胶性能 (143 ℃ × 30 min)			
密度/ ($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.18	1.19	1.30
邵尔A型硬度/度	65	65	62
300%定伸应力/MPa	10.4	10.1	6.3
拉伸强度/MPa	19.2	20.5	17.7
拉断伸长率/%	506	532	558
拉断永久变形/%	20	35	35
撕裂强度/ ($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	84	75	31
回弹值/%	36	35	43

注：1) 正常生产配方。

胶中是完全可行的。

2.4 炭黑对胶料导热性能的影响

下面以轮胎胎冠胶为例，探讨炭黑种类和用量对胶料性能的影响。

2.4.1 炭黑种类

炭黑种类对胶料导热系数的影响见图7~12。

从图7~12可以看出：炭黑用量为30份、35份、50份时，炭黑N330胶料的导热系数最大；炭

黑用量为40份、45份时，炭黑N234胶料的导热系数最大；炭黑用量为55份时，炭黑N134胶料的导热系数最大。

从图7~12还可以看出：炭黑用量为30份时，炭黑N115胶料的导热系数最小；炭黑用量为35份时，炭黑N234胶料的导热系数最小；炭黑用量为40份、55份时，炭黑N330胶料的导热系数最小；当炭黑用量为45份、50份时，炭黑N134胶料的导

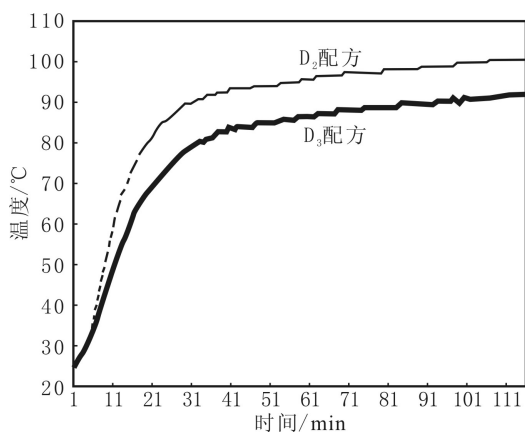


图5 水胎胎体胶在热源温度162 ℃时的传热曲线

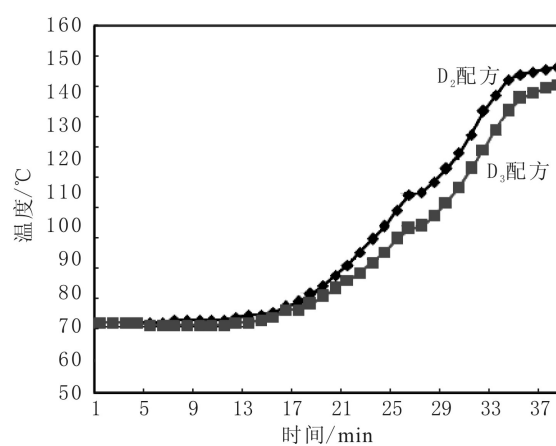


图6 水胎胎体胶硫化的传热曲线

热系数最小。

2.4.2 炭黑用量

炭黑N115和N234用量对胶料导热性能的影响分别见图13和14。

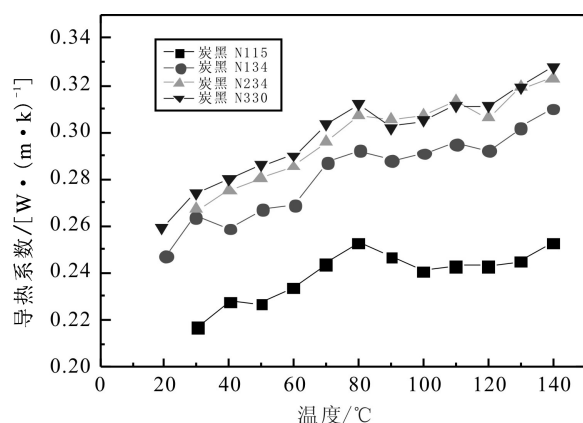


图7 炭黑用量30份的胶料导热性能

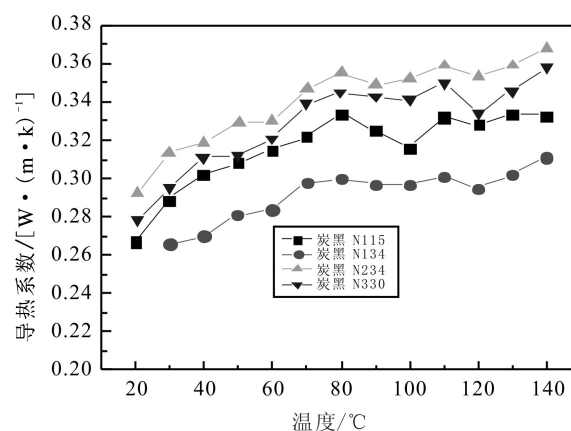


图10 炭黑用量45份的胶料导热性能

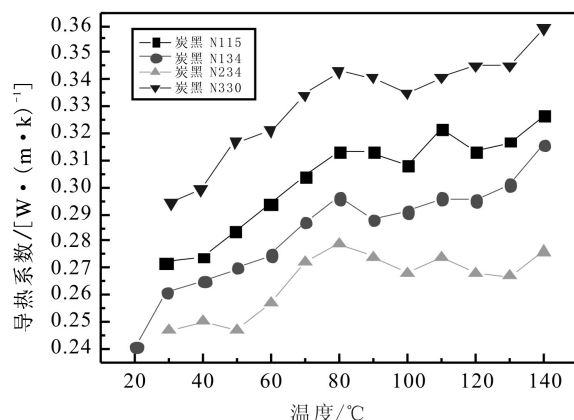


图8 炭黑用量35份的胶料导热性能

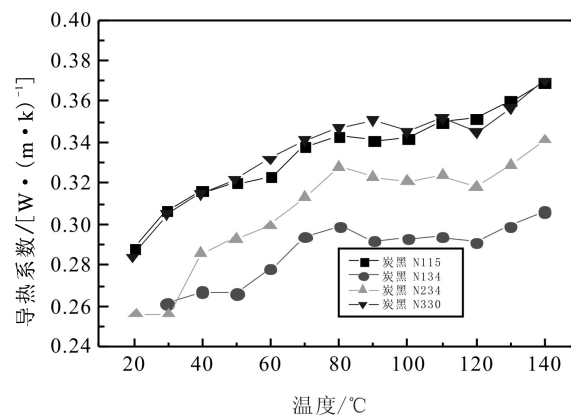


图11 炭黑用量50份的胶料导热性能

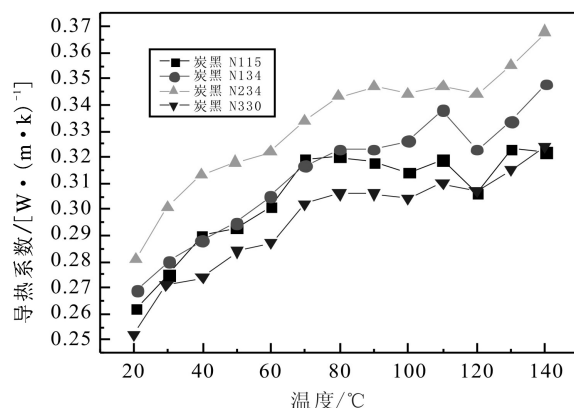


图9 炭黑用量40份的胶料导热性能

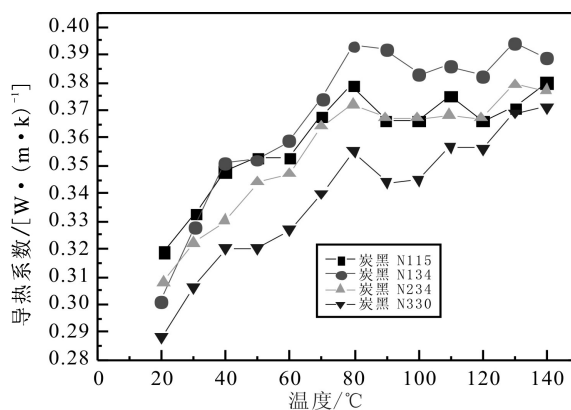


图12 炭黑用量55份的胶料导热性能

从图13和14可以看出,随着炭黑N115和N234炭黑用量增大,导热系数增大。

可见,不同种类和不同用量的炭黑对胶料导热性能的影响不同。炭黑对胶料导热性能的影响符合

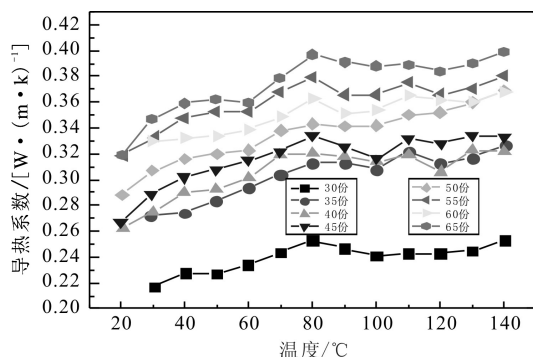


图13 炭黑N115用量对胶料导热性能的影响

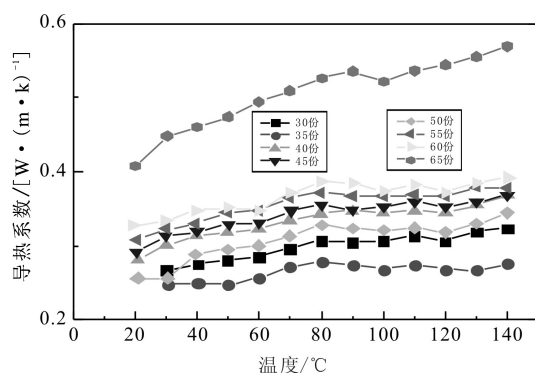


图14 炭黑N234用量对胶料导热性能的影响

粉状填料模型,即粒子越容易形成导热链,对胶料导热性能的贡献越大。

3 结论

(1) 不同填料的导热性能不同,与传统概念不同的本研究结果是,氧化锌、三氧化二铁、三氧化二铝导热性能不理想。

(2) 导热增强剂TB-1对橡胶补强性能和导热效应好,可以用作导热型橡胶补强助剂。

(3) 导热增强剂TB-1用于轮胎胎侧胶和胎体胶,可以提高胶料的导热性能,对胶料物理性能影响不大。

(4) 导热增强剂TB-1用于水胎胎体胶,可以提高胶料的传热速度,减小水胎传热温度梯度,同时可以缩短硫化时间,提高硫化效率,降低硫化能耗。

(5) 不同种类的炭黑对胶料导热性能影响不同。

(6) 随着炭黑用量增大,胶料中导热通道与导热网络增多,导热系数增大。

Optimum Seeking of Thermal Conductive Additive for Rubber Compounds

Xu Shichuan^{1,2}, Sun Yanzhen², Sun Xuwei², Yu Feng², Fu Quan³

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 26604, China; 2. Hangzhou Zhongce Rubber Co., Ltd., Hangzhou 310008, China; 3. Dalian Tianbao Chemical Industry Co., Ltd., Dalian 311402, China)

Abstract: The influence of additives and fillers on the thermal conductivity of rubber was investigated. The results showed that the effect of thermal conductivity enhancer TB-1 on the reinforcement and thermal conductivity of rubber compounds was superior to zinc oxide, ferric oxide and aluminum oxide. TB-1 could be used as thermal conductive reinforcing additive for rubber. The thermal conductivity of tire sidewall and carcass compounds was improved by using TB-1, while the physical properties changed little. During water bag curing, the heat transfer rate was increased, the curing time was shortened, and thus the curing efficiency was increased, the energy consumption was reduced. In addition, the influence of different types of carbon black on the thermal conductivity of rubber was different, but with the increase of the loading level of carbon black, the thermal conductivity generally increased.

Keywords: thermal conductivity additives; thermal conductivity enhancer; filler; carbon black; rubber; tire; thermal conductivity