

工艺·设备

碳填料/天然橡胶复合材料热导率及层间接触热阻对微波加热效果的影响

徐钰东, 穆柄臻, 刘梦琪, 陈海龙*

(青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要:制备炭黑/天然橡胶(NR)、石墨烯/NR和碳纳米管/NR复合材料,采用试验与数值模拟相结合的方法研究复合材料热导率和层间接触热阻对微波加热的影响。结果表明:炭黑、石墨烯和碳纳米管自身热导率越大,复合材料的热导率越大,层间接触热阻越小;通过增大填料用量来增大复合材料的热导率和减小层间接触热阻具有一定的局限性,需考虑复合材料的配方设计适用性和经济性;复合材料的热导率对微波加热过程中高、低温区域分布规律和微波加热效率基本无影响,但影响复合材料的温度分布均匀性。为保证微波加热硫化均匀性,多层复合材料的层间接触热阻不可忽略。

关键词:碳填料;天然橡胶;微波加热;热导率;层间接触热阻;温度分布

中图分类号:TQ330.38⁺¹/⁺³

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2024)04-0287-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2024.04.0287



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶制品被广泛应用于工业、农业、军事国防及交通运输业^[1-5]。硫化是橡胶制品重要的加工工艺。传统的硫化方式耗时长和耗能大,而微波加热具有加热速率快、加热均匀、无热惯性、易控制及清洁卫生等优点,被应用于橡胶硫化^[6-7]。橡胶填料中,炭黑用于提高材料的强度和耐磨性能,石墨烯和碳纳米管具有优异的导热性能和力学性能,现已成为橡胶重要的补强剂^[8]。

近年来,研究者在石墨烯和碳纳米管补强聚合物的导热性能和力学性能方面开展了大量的研究^[9-12],探讨了微波功率和频率、谐振腔类型和尺寸、填料质量分数和介电性能等对橡胶微波加热传热的影响^[13-24],但目前橡胶复合材料的微波加热研究只是局限于炭黑/橡胶复合材料,有关石墨烯/橡胶和碳纳米管/橡胶复合材料的微波加热研究匮乏,而对于多层叠加而成的橡胶制品,

其层间接触热阻^[25]对其微波加热效果的影响尚不清楚。

本工作采用试验和数值模拟相结合的方法,研究炭黑/天然橡胶(NR)、石墨烯/NR和碳纳米管/NR复合材料的热导率及层间接触热阻对微波加热效果的影响,为橡胶微波加热硫化技术的应用提供借鉴。

1 实验

1.1 原材料

NR,东莞市坤和塑胶化工有限公司产品;炭黑N330,青岛市崂山区兴拓橡塑材料商行提供;石墨烯和碳纳米管,苏州碳丰科技有限公司产品;氧化锌和硬脂酸,天津市致远化学试剂有限公司产品;硫黄,天津市大茂化学试剂厂产品;防老剂4010NA和促进剂TMTD,山东优索化工科技有限

基金项目:山东省自然科学基金资助项目(ZR2019BEE022, ZR2019MEE030)

作者简介:徐钰东(1998—),男,山东烟台人,青岛科技大学硕士研究生,主要从事高分子材料加工过程中的传热机理研究。

*通信联系人(chlqust@163.com):陈海龙(1986—),男,河北沧州人,青岛科技大学硕士研究生导师,博士,主要从事橡胶纳米复合材料的制备工艺及性能研究工作。

引用本文:徐钰东,穆柄臻,刘梦琪,等.碳填料/天然橡胶复合材料热导率及层间接触热阻对微波加热效果的影响[J].橡胶工业,2024,71(4):287-292.

Citation: XU Yudong, MU Bingzhen, LIU Mengqi, et al. Influence of thermal conductivities and interlayer contact thermal resistances of carbon filler/NR composites on microwave heating effect[J]. China Rubber Industry, 2024, 71(4): 287-292.

公司产品。

1.2 试验配方

试验配方(用量/份)为:NR 100,填料(炭黑N330或石墨烯或碳纳米管) 变量(5,10,15,20,25,30),氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂4010NA 1,硫黄 1.5,促进剂TMTD 2。

炭黑/NR、石墨烯/NR和碳纳米管/NR复合材料的编号如表1所示。

表1 炭黑/NR、石墨烯/NR和碳纳米管/NR复合材料的编号

Tab.1 Numbers of carbon black/NR, graphene/NR and carbon nanotube/NR composites

复合材料	填料用量/份					
	5	10	15	20	25	30
炭黑/NR	CB1	CB2	CB3	CB4	CB5	CB6
石墨烯/NR	Gr1	Gr2	Gr3	Gr4	Gr5	Gr6
碳纳米管/NR	CN1	CN2	CN3	CN4	CN5	CN6

1.3 主要设备和仪器

XQL-160型切胶机,青岛亚华机械有限公司产品;X(m)-1.7L型同步转子密炼机,哈尔滨哈普电气技术有限责任公司产品;XK-160型开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;KD2-Pro型热特性分析仪,美国Decagon公司产品;接触热阻测试仪,青岛科技大学自制。

1.4 试样制备

一段混炼在密炼机中进行,密炼室初始温度为90℃,转子转速为100 r·min⁻¹,混炼工艺为:依次加入NR、炭黑、氧化锌、硬脂酸和防老剂,每次加料的时间间隔为2.5 min,排胶温度为130℃,冷却至室温备用。

一段混炼胶在开炼机上滚胶5次后分别加入促进剂和硫黄,打三角包和打卷各5次,在4 mm辊距下下片,胶片自然冷却至室温并静置24 h。

炭黑N330/NR复合材料(混炼胶)如图1所示。

1.5 性能测试

(1)采用KD2-Pro型热特性分析仪测复合材料的热导率,取3次测量值的平均值。

(2)采用基于稳态法原理设计的接触热阻测量仪测试复合材料的层间接触热阻,取3次测量值的平均值。接触热阻测试仪的结构如图2所示。



图1 炭黑N330/NR复合材料(混炼胶)

Fig.1 Carbon black N330/NR composite (compound)

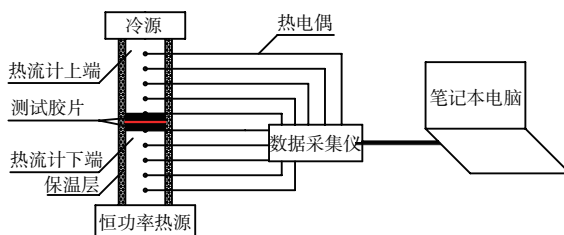


图2 接触热阻测试仪的结构示意

Fig.2 Schematic diagram of structure of contact thermal resistance tester

2 结果与讨论

2.1 复合材料的热导率与接触热阻

2.1.1 热导率

复合材料的热导率-填料用量曲线如图3所示。

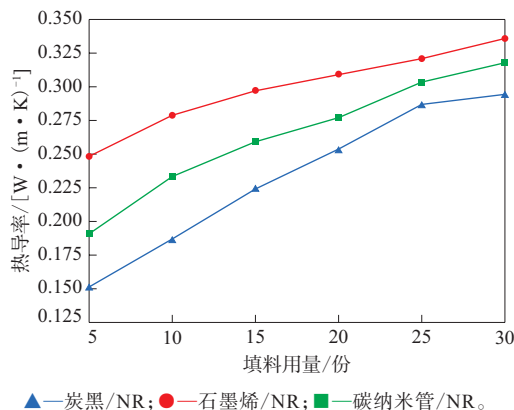


图3 复合材料的热导率-填料用量曲线

Fig.3 Thermal conductivity-filler amount curves of composites

从图3可以看出,石墨烯和碳纳米管自身具有较大的热导率,即石墨烯/NR和碳纳米管/NR复合材料的热导率大于炭黑/NR复合材料。

复合材料的热导率与填料用量的函数关系如表2所示。

从表2和图3可以看出,随着填料用量增大,复

表2 复合材料的热导率与填料用量的函数关系	
Tab.2 Functional relationships between thermal conductivities and filler amounts of composites	
填料用量/份	函数关系
炭黑	
5~10	$y=0.007\ 2x+0.115$
10~25	$y=0.006\ 6x+0.123$
25~30	$y=0.001\ 6x+0.247$
石墨烯	
5~10	$y=0.006\ 2x+0.217$
10~25	$y=0.002\ 8x+0.253$
25~30	$y=0.003\ 0x+0.246$
碳纳米管	
5~10	$y=0.008\ 4x+0.149$
10~25	$y=0.004\ 9x+0.180$
25~30	$y=0.002\ 8x+0.234$

注： y 为热导率， x 为填料用量。
合材料的热导率增大，但热导率增长幅度呈减小趋势。采用碳填料增大橡胶的热导率，需要权衡填料用量与热导率增长率之间关系，以确保复合材料的配方设计适用性和经济性。

2.1.2 层间接触热阻

复合材料的层间接接触热阻-填料用量曲线如图4所示。

从图4可以看出，炭黑/NR复合材料的层间接接触热阻大于石墨烯/NR和碳纳米管/NR复合材料，主要在于石墨烯和碳纳米管自身的热导率大于炭黑，因此其复合材料的热导率大，导致层间接触面的导热能力强，层间热阻小。

从图4还可以看出，炭黑/NR、石墨烯/NR和碳纳米管/NR复合材料的层间接接触热阻随填料用量的增大而减小，即随着填料用量的增大，复合材料的热导率增大，在同样传热功率下，接触面两侧温

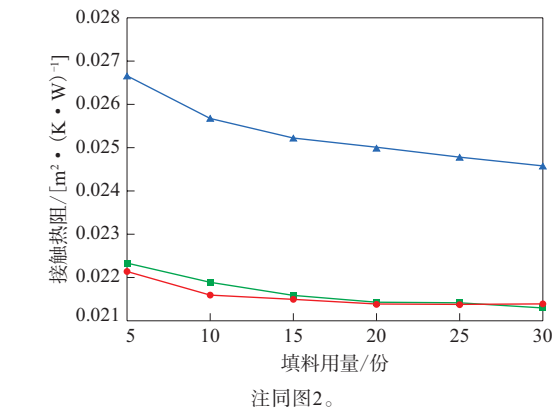


图4 复合材料的层间接接触热阻-填料用量曲线
Fig. 4 Interlayer contact thermal resistance-filler amount curves of composites

差减小，但当填料用量达到20份时，复合材料的层间接接触热阻趋于稳定。

填充碳填料可以提高橡胶层间的导热能力，但是提高幅度有局限性，在进行复合材料的配方设计时，要权衡填料用量与接触热阻之间的关系，从而确保复合材料的配方适用性和经济性。

2.2 复合材料热导率和层间接接触热阻对微波加热的影响

2.2.1 热导率的影响

模拟不同热导率炭黑/NR复合材料(CB1, CB3, CB6)和石墨烯/NR复合材料(Gr1, Gr3, Gr6)的微波加热过程。微波加热不同热导率的复合材料的温度分布如图5所示。

从图5可以看出，微波加热的复合材料温度分布不均匀，但热导率对高、低温区域的分布规律基本无影响。

微波加热复合材料的内部温差如图6所示。

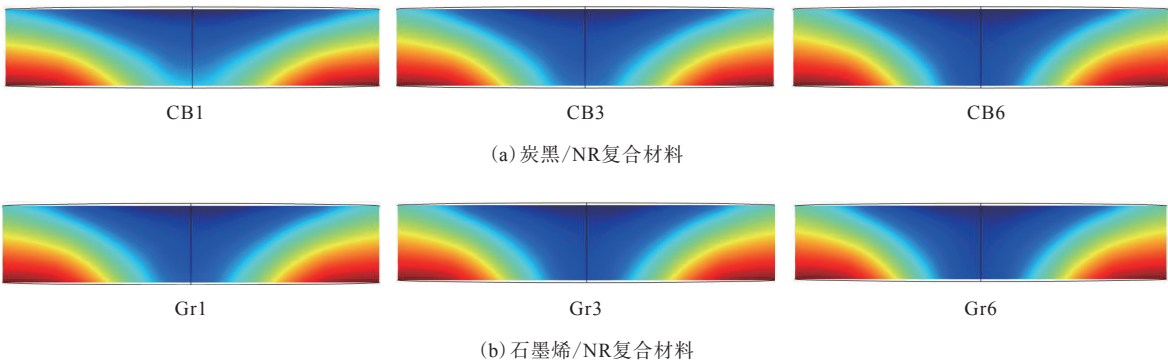


图5 微波加热不同热导率的复合材料的温度分布
Fig. 5 Temperature distributions of microwave heating composites with different thermal conductivities

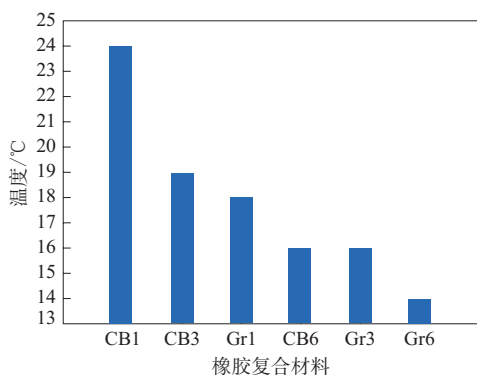


图6 微波加热复合材料的内部温差
Fig. 6 Interned temperature differences of microwave heating composites

从图6可以看出,随着复合材料热导率的增大,微波加热温差逐渐减小,即热导率越大,微波加热越均匀。经计算,微波加热所有复合材料的平均温度均为135.24 °C,说明热导率的改变不会影响微波加热效率。

2.2.2 层间接触热阻的影响

微波加热无层间接触热阻和有层间接触热阻炭黑/NR (CB1)、石墨烯/NR (Gr1) 和碳纳米管/NR (CN1) 复合材料的温度分布如图7所示。

从图7可以看出,层间接触热阻的存在影响复合材料微波加热的均匀性,在低温区域(靠近中心

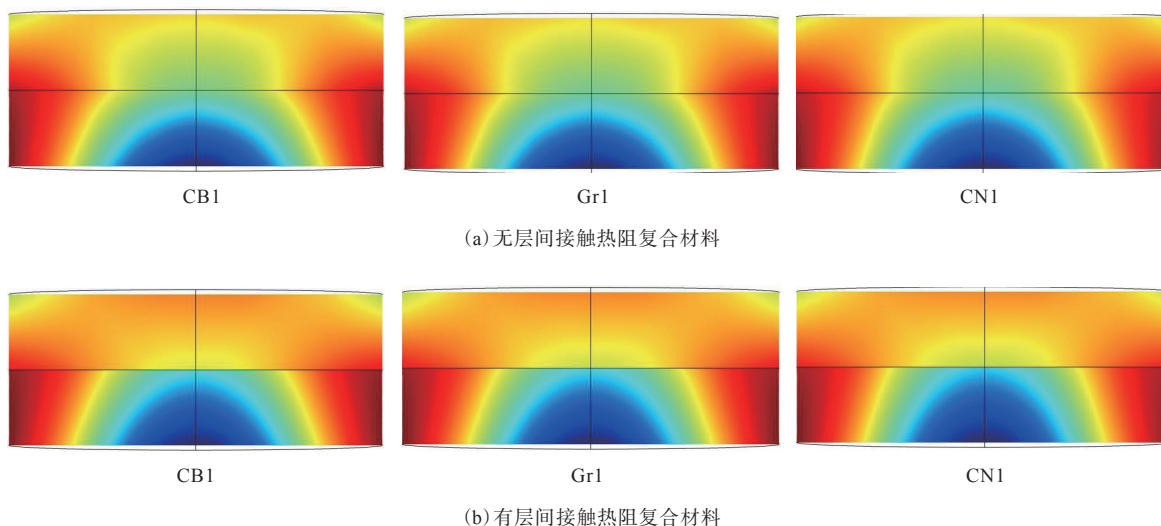


图7 微波加热无层间接触热阻和有层间接触热阻复合材料的温度分布
Fig. 7 Temperature distributions of microwave heating no interlay contact thermal resistance and interlay contact thermal resistance composites

轴区域),层间接触热阻的存在导致温度分布在接触面出现分层现象,即两层复合材料经微波加热后温度分布不均匀。

微波加热无层间接触热阻和有层间接触热阻复合材料的温差和平均温度如表3所示。

从表3可以看出,层间接触热阻的存在使上层复合材料的微波加热温差变小,提高其温度分布均匀性,但下层和整体复合材料的微波加热温差增大,降低其温度分布均匀性。与无层间接触热阻复合材料相比,有层间接触热阻的复合材料的微波加热温差最大增加6.9 °C。微波加热温度分布均匀性直接影响橡胶复合材料的硫化均匀性,即多层复合材料的微波加热层间接触热阻不可

忽略。

3 结论

(1) 炭黑、石墨烯和碳纳米管的自身热导率越大,复合材料的热导率也越大,而热导率越大的复合材料的层间接触热阻越小,即随着填料用量增大,复合材料的热导率增大和层间接触热阻减小。采用碳填料增大复合材料的热导率和减小层间接触热阻时,需要权衡填料用量与热导率和接触热阻之间的关系,确保复合材料配方设计的适用性和经济性。

(2) 复合材料的热导率对微波加热过程中高、低温区域的分布规律和微波加热效率基本无影响。

表3 微波加热无层间接触热阻和有层间接触热阻复合材料的温差及平均温度

Tab. 3 Temperature differences and average temperatures of microwave heated no inertay contact thermal resistance and inertay contact thermal resistance composites

复合材料	温差/℃	整体温差/℃	平均温度/℃
无层间接触热阻			
炭黑/NR复合材料(上层)	24.2	51.0	90.3
炭黑/NR复合材料(下层)	51.0		90.2
有层间接触热阻			
炭黑/NR复合材料(上层)	19.6	57.9	90.2
炭黑/NR复合材料(下层)	57.9		90.2
无层间接触热阻			
石墨烯/NR复合材料(上层)	22.0	43.1	90.3
石墨烯/NR复合材料(下层)	43.1		90.2
有层间接触热阻			
石墨烯/NR复合材料(上层)	15.0	48.3	90.3
石墨烯/NR复合材料(下层)	48.3		90.2
无层间接触热阻			
碳纳米管/NR复合材料(上层)	23.2	48.3	90.3
碳纳米管/NR复合材料(下层)	48.3		90.2
有层间接触热阻			
碳纳米管/NR复合材料(上层)	17.3	53.8	90.3
碳纳米管/NR复合材料(下层)	53.8		90.2

注: 炭黑/NR、石墨烯/NR和碳纳米管/NR复合材料配方为CB1,Gr1和CN1。温差为上层复合材料与下层复合材料的温差,整体温差为上层复合材料与下层复合材料作为整体考量时的温差,平均温度为上层复合材料与下层复合材料的平均温度。

响,但影响复合材料的温度分布均匀性,复合材料的热导率越大,温差越小,温度分布越均匀。

(3) 多层橡胶复合材料的层间接触热阻影响微波加热温度分布规律和微波加热均匀性,即对于多层橡胶复合材料的微波加热,层间接触热阻为重要考虑因素。

参考文献:

[1] 徐林,曾本忠,王超,等. 我国高性能合成橡胶材料发展现状与展望[J]. 中国工程科学,2020,22(5):128-136.

XU L, ZENG B Z, WANG C, et al. Current status and prospects of high-performance synthetic rubber in China[J].Strategic Study of Chinese Academy of Engineering,2020,22(5):128-136.

[2] 曹湘洪,张勇,梁爱民. 中国合成橡胶工业现状及展望[J]. 当代石油石化,2004,12(11):4-9.

CAO X H, ZHANG Y, LING A M. The status and prospect of Chinese synthetic rubber industry[J].Petroleum & Petrochemical Today,2004,12(11):4-9.

[3] 张锁明. 我国橡胶新材料发展现状和展望[J]. 橡塑技术与装备,2016,42(8):35-37.

ZHANG S M. Development status and prospects of new rubber materials in China[J].China Rubber/Plastics Technology and

Equipment,2016,42(8):35-37.

[4] 卢渭琼,蔡明显,陆乾生,等. 高分子通用材料发展的现状及展望[J]. 广州化工,1992,19(1):22-25.

LU W Q,CAI M X,LU Q S,et al. Present developing situation and prospect of universal polymer materials[J].Guangzhou Chemical Industry,1992,19(1):22-25.

[5] 高菲菲. 橡胶材料硫化技术的研究进展[J]. 广东化工,2015,42(7):107-108.

GAO F F. Research development of vulcanization technology of rubber Material[J].Guangdong Chemical Industry, 2015, 42(7):107-108.

[6] 王凡,李杰,马国富,等. 橡胶快速硫化技术研究进展[J]. 世界橡胶工业,2017,44(8):40-44.

WANG F,LI J,MA G F,et al. Progress on fast curing of Rubber[J]. World Rubber Industry,2017,44(8):40-44.

[7] 董林福,王恩鹏,孙国安,等. 微波间歇加热技术在橡胶硫化中的应用研究[J]. 橡胶工业,2017,64(1):43-46.

DONG L F,WANG E P,SUN G A,et al. Application of microwave intermittent heating technology in rubber vulcanization[J].China Rubber Industry,2017,64(1):43-46.

[8] 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,2018:442-445.

[9] JOSE T, MONI G, SALINI S, et al. Multifunctional multi-walled carbon nanotube reinforced natural rubber nanocomposites[J]. Industrial Crops & Products,2017,105:63-73.

[10] KRAINOI A, KUMMERLÖWE C, NAKARAMONTRI Y, et al. Influence of critical carbon nanotube loading on mechanical and electrical properties of epoxidized natural rubber nanocomposites[J]. Polymer Testing,2018,66:122-136.

[11] GEORGE G, SISUPAL S B, TOMY T, et al. Thermally conductive thin films derived from defect free graphene natural rubber latex nanocomposite: Preparation and properties[J]. Carbon,2017,119:527-534.

[12] ZHU Q Q, WANG Z H, ZENG H. Effects of graphene on various properties and applications of silicone rubber and silicone resin[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 142(6):1-16.

[13] 李涛,陈海龙,梁云,等. 胶料热物性对微波加热硫化温度场的影响[J]. 橡胶工业,2017,64(2):117-120.

LI T, CHEN H L, LIANG Y, et al. Effect of rubber thermal-physical properties on temperature field with microwave heating vucanization[J].China Rubber Industry,2017,64(2):117-120.

[14] YU J,LIU S,CARDOSO A,et al. Catalytic pyrolysis of rubbers and vulcanized rubbers using modified zeolites and mesoporous catalysts with Zn and Cu[J]. Energy,2019,188:116117.

[15] CHEN H L, LI T, LIANG Y, et al. Experimental study of temperature distribution in rubber material during microwave heating and vulcanization process[J]. Heat and Mass Transfer,2017,53(3):1051-1060.

[16] CHEN H L, LI T, XING K, et al. Experimental investigation of

- technological conditions and temperature distribution in rubber material during microwave vulcanization process[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017, 130(3): 2079–2091.
- [17] CHEN H L, LI T, LI K L, et al. Experimental and numerical modeling research of rubber material during microwave heating process[J]. Heat and Mass Transfer, 2018, 54(5): 1289–1300.
- [18] CHEN H L, LI T, WANG Z, et al. Effect of dielectric properties on heat transfer characteristics of rubber materials via microwave heating[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2020, 148: 106162.
- [19] 陈海龙, 李涛, 张伟, 等. 橡胶微波-传统联合加热硫化研究[J]. 橡胶工业, 2016, 63(5): 304–307.
- CHEN H L, LI T, ZHANG W, et al. Study on vulcanization process of rubber by combination of microwave and traditional heating[J]. China Rubber Industry, 2016, 63(5): 304–307.
- [20] 陈海龙. 橡胶微波硫化的传热特性研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.
- CHEN H L. Investigation on heat transfer characteristics of rubber in microwave vulcanization process[J]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2017.
- [21] 李坤凌. 橡胶电磁性能参数及轮胎微波硫化工艺参数的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2018.
- LI K L. Study on electromagnetic performance parameters of rubber and microwave vulcanization process parameters of tire[J]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2018.
- [22] 孙斌. 圆柱形谐振腔关键参数对轮胎微波硫化效果影响研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2018.
- SUN B. Research on the key parameters of cylindrical cavity impacting on tire microwave vulcanization[J]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2018.
- [23] 张茂东. 碳化硅材料介电特性及其对橡胶复合体温度场影响的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2018.
- ZHANG M D. Study on the dielectric properties on silicon carbide materials and their effect on temperature field of rubber composite[J]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2018.
- [24] 李涛, 杨广志, 陈海龙, 等. 波导对橡胶微波加热硫化的影响[J]. 橡胶工业, 2013, 60(10): 621–624.
- LI T, YANG G Z, CHEN H L, et al. Effect of waveguide on rubber curing process with microwave heating[J]. China Rubber Industry, 2013, 60(10): 621–624.
- [25] YANG J W, YU W, ZHANG Y, et al. Graphene double cross-linked thermally conductive hydrogel with low thermal contact resistance, flexibility and self-healing performance[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2021, 127: 105537.

收稿日期: 2024-01-09

Influence of Thermal Conductivities and Interlayer Contact Thermal Resistances of Carbon Filler/NR Composites on Microwave Heating Effect

XU Yudong, MU Bingzhen, LIU Mengqi, CHEN Hailong

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

Abstract: Carbon black/natural rubber (NR), graphene/NR and carbon nanotubes/NR composites were prepared, and the effects of the thermal conductivities and interlayer contact resistances of the composites on microwave heating were studied by combining experimental and numerical simulation methods. The results show that the higher the thermal conductivities of carbon black, graphene and carbon nanotubes were, the higher the thermal conductivities of the composites were, and the lower the interlayer contact thermal resistances were. Increasing the filler amounts to increase the thermal conductivities of the composites and reduce the interlayer contact thermal resistances had certain limitations, and the applicability and economy of the composite formulation design needed to be considered. The thermal conductivities of the composites had little effect on the distribution patterns of high and low temperature regions and microwave heating efficiencies during the microwave heating process, however, the temperature distribution uniformities of the composites were significantly affected by the thermal conductivities. In order to ensure the uniformity of microwave heating vulcanization, the interlayer contact thermal resistances of multilayer composites could not be ignored.

Key words: carbon filler; NR; microwave heating; thermal conductivity; interlayer contact thermal resistance; temperature distribution