

导热填料在橡胶中的应用研究进展

齐琳

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:简介导热填料碳纳米管、石墨、乙炔炭黑、氧化铝、氮化铝、氮化硅以及离子液体改性导热填料在橡胶中的应用研究进展。不同导热填料对橡胶导热性能和物理性能的影响不同,并用和改性以及开发新品种是橡胶导热助剂的发展方向。

关键词:导热填料;碳纳米管;石墨;乙炔炭黑;氧化铝;氮化铝;氮化硅;离子液体改性

中图分类号:TQ330.38 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2017)02-11-04

近年来,橡胶制品的导热性能受到广泛关注。导热橡胶制品广泛应用于航天、航空、电子、电器领域中需要传热的部位,并起到绝缘和减震作用。导热性能改善对导热橡胶制品极其重要,例如电子元气件温度每升高2℃,其可靠性下降10%。利用导热填料制备的橡胶复合材料能够有效传递热量,对电子产品的密集化、小型化以及提高其可靠性和延长其使用寿命都具有重要意义^[1]。

目前,应用于轮胎的橡胶材料需具有低生热、高导热的特点,其一方面在轮胎硫化过程中改善胶料传热性能、提高硫化效率,减少能耗;另一方面及时导出轮胎在高速行驶过程中产生的热量,降低胎体温度,减少因温度过高造成的轮胎性能下降。

导热橡胶的导热性能主要由橡胶基体和导热填料决定。无论是粒子还是纤维状导热填料自身的导热性能都远优于橡胶基体。当用量较小时,导热填料粒子分散在体系中,粒子之间无接触和相互作用,对体系的导热性能贡献不大;当用量达到一定值时,导热填料粒子之间相互作用,在体系中形成类似链状和网状的结构,即导热网链,当导热网链的取向与热流方向平行时,能大幅提高体系的导热性能。这是因为橡胶基体和导热填料可看作两个热阻,橡胶基体自身导热性能很差,热阻较大,而导热填料自身热阻非常小。如果体系在

热流方向上未形成导热网链,橡胶基体热阻和导热填料热阻之间成串联关系,总热阻较大,导致体系的导热性能较差;如果体系在热流方向上形成导热网链,橡胶基体热阻和导热填料热阻成并联关系,总热阻大大减小。利用各种手段形成最有效的导热网链,是体系达到有效热传导的关键。本文简介导热填料碳纳米管、石墨、乙炔炭黑、氧化铝、氮化铝、氮化硅以及离子液体改性导热填料在橡胶中的应用研究进展。

1 碳纳米管

碳纳米管具有优异的物理性能、导热性能和导电性能,是理想的补强填料,其补强橡胶复合材料受到广泛关注。碳纳米管由石墨片层卷曲而成,是一种圆柱形结构的新型石墨材料,其直径一般为几十纳米。碳纳米管导热系数为 $3\ 000\text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$,是铜导热系数的5倍。碳纳米管可以显著提高橡胶的导热性能、导电性能和物理性能,其补强和导热效果优于炭黑、碳纤维和玻璃纤维等传统填料。

青岛科技大学马琳等^[2]对碳纳米管/三元乙丙橡胶复合材料的导热性能进行了研究。结果表明:碳纳米管可提高复合材料的导热性能和物理性能;随着碳纳米管用量增大,复合材料的导热系数呈增大趋势,拉伸强度和拉伸率先增大后减小,定伸应力和撕裂强度增大;碳纳米管用量较小时,大管径碳纳米管比小管径碳纳米管更容易形成导热链,与橡胶基体结合更好。

作者简介:齐琳(1963—),男,吉林梅河口人,北京橡胶工业研究设计院高级工程师,学士,主要从事橡胶行业信息工作。

2 石墨

石墨是一种层状非金属材料,表面光滑,具有优良的润滑性能,在剥离状态下具有较大的形状因数。石墨片层比强度(强度/密度比)较高,导电性能和导热性能优异。但石墨不易与橡胶结合,补强效果差,因此使用时多进行改性处理。与碳纳米管相比,石墨价格低廉,因此,石墨的改性及其在橡胶中的应用成为新的研究热点。

青岛科技大学马连湘等^[3]对改性石墨补强天然橡胶的导热性能进行了研究。结果表明:通过丙烯酸酯改性处理,石墨的表面活性提高,表面势能降低,与橡胶基体的结合能力提高;改性石墨补强天然橡胶的导热性能和物理性能较好。

浙江大学李冬冬等^[4]研究了石墨表面改性对硅橡胶导热性能的影响。结果表明:石墨表面改性改善了石墨与硅橡胶的界面相容性,提高了硅橡胶的物理性能和导热性能;随着改性石墨用量增大,硅橡胶的导热系数增大;石墨与不同粒径和形态的炭黑复合可改善硅橡胶的导热性能和物理性能,且随着复合填料中炭黑用量增大,硅橡胶的拉伸强度和拉伸伸长率增大,当石墨与炭黑质量比为25/5时,硅橡胶的导热系数最大,综合性能较好。

3 乙炔炭黑

乙炔炭黑为纯度在99%以上的乙炔经连续热解后制成的炭黑品种。与炉法炭黑相比,乙炔炭黑二次结构高,导电性能和导热性能优良。

上海交通大学李治国^[5]采用乙炔炭黑成功制备了具有导热系数大、抗湿滑性能好、生热低和滚动阻力低的乳聚丁苯橡胶/液体异戊二烯橡胶并用胶,并采用有限元方法建立了并用胶的导热模型,揭示了多种因素对并用胶导热系数的影响。结果表明:乙炔炭黑等量替代炭黑N234后,并用胶的导热系数显著增大,同时动态力学性能不变;当乙炔炭黑用量为30份时,并用胶的导热性能和物理性能较好;碳纳米管对并用胶的储能模量影响较大,碳纳米管用量为3份时,并用胶的动态力学性能较好,导热系数较大。

4 氧化铝

氧化铝是一种多功能无机填料,具有较大的导热系数、介电常数以及较好的耐磨性能,被广泛

应用于橡胶复合材料中。

北京化工大学卢咏来等^[6]对纳米氧化铝/碳纳米管/天然橡胶复合材料的导热性能进行测试。结果表明:纳米氧化铝与碳纳米管并用对提高复合材料导热性能具有协同作用;当碳纳米管用量一定时,随着纳米氧化铝用量增大,复合材料的导热系数线性增大;当采用100份纳米氧化铝作导热填料时,复合材料的导热系数增大120%,当采用5份碳纳米管作导热填料时,复合材料的导热系数增大23%,当采用100份氧化铝与5份碳纳米管并用作导热填料时,复合材料的导热系数增大155%。

试验还得出以下两个结论。一是碳纳米管用量一定时,随着纳米氧化铝用量增大,导电填料粒子在橡胶中形成的填料-填料网络结构逐渐增强,复合材料的损耗因子逐渐增大,当100份纳米氧化铝与3份碳纳米管并用后,复合材料的动态压缩生热仅为12℃,动态力学性能优异;二是碳纳米管用量一定时,随着纳米氧化铝用量增大,复合材料的硬度、定伸应力和撕裂强度增大,拉伸强度和拉伸伸长率减小。

中山大学唐明明等^[7]以微米氧化铝与纳米氧化铝为导热填料,制备了导热丁苯橡胶。结果表明:随着微米氧化铝用量增大,丁苯橡胶的导热系数增大,加工性能和物理性能降低;用硅烷偶联剂KH-570、KH-550和A-151以及钛酸酯偶联剂TM-S105处理微米氧化铝对丁苯橡胶的导热性能影响不大;纳米氧化铝补强丁苯橡胶的导热性能优于微米氧化铝补强丁苯橡胶,纳米氧化铝与微米氧化铝并用补强丁苯橡胶的导热性能较好。

5 氮化铝

氮化铝是原子晶体,属金刚石氮化物类,可在2 200℃的高温下稳定存在,其导热性能好,热膨胀系数小,是良好的耐热冲击材料。氮化铝的导热系数为 $320 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,接近氧化硼和碳化硅的导热系数,比氧化铝导热系数大5倍以上。

青岛科技大学张晓光等^[8]研究了氮化铝补强三元乙丙橡胶复合材料的导热性能。结果表明:随着氮化铝用量增大,复合材料的导热系数增大;未添加氮化铝的复合材料导热系数为 $0.26 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,当氮化铝用量增大至80份时,复合材料的导热系数达到 $0.442 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,增幅为70%。

6 碳化硅

碳化硅是用石英砂、石油焦(或煤焦)和木屑等原料通过电阻炉高温冶炼而成(生产绿色碳化硅时需要加食盐)。碳化硅化学性能稳定,其导热性能优于其他半导体填料,在室温下导热系数甚至大于金属。

北京化工大学金天鹏等^[9]对氧化铝和碳化硅补强硅橡胶的导热性能进行了研究。结果表明:随着碳化硅用量增大,硅橡胶的导热系数增大;碳化硅用量相同时,小粒径碳化硅补强硅橡胶的导热系数大于大粒径碳化硅补强硅橡胶;氧化铝/碳化硅并用补强硅橡胶的导热性能优于氧化铝补强硅橡胶,当氧化铝/碳化硅质量比为8/2且合计用量为600份时,硅橡胶的导热性能最佳。

7 离子液体改性导热填料

离子液体是由一种含氮或磷杂环的有机阳离子和一种无机阴离子组成的盐,在室温或室温附近温度下呈液态。离子液体具有良好的导电性能和导热性能,难挥发、不燃烧,对有机和无机化合物有很好的溶解性,用离子液体改性的导热填料可提高橡胶的导热性能。

大连宝蓝科技有限公司生产的离子液体橡胶高导热剂XQ系列产品^[10],是以高导热的绿色离子液体作为改性剂的导热填料,具有密度小、导热系数大、混炼工艺性能佳的特点,适用于轮胎、胶囊和水胎胶料,可使胶料的导热系数达到 $0.35 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 。该产品用于胎面胶中,既能显著提高胶料的抗湿滑性能,又能提高导热性能,降低生热,从而提高轮胎的使用安全性能。

大连工业大学赵明明等^[11]研究了 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$, $[\text{C}_7\text{mim}]\text{Br}$, $[\text{C}_8\text{mim}]\text{Br}$ 和 $[\text{BPy}]\text{Br}$ 4种离子液体对白炭黑、膨润土、高岭土、硅藻土、深色珍珠岩和浅色珍珠岩6种无机材料的改性效果,其中 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$, $[\text{C}_7\text{mim}]\text{Br}$ 和 $[\text{C}_8\text{mim}]\text{Br}$ 分别为N-甲基咪唑

与溴代正丁烷、溴代正庚烷和溴代正辛烷合成, $[\text{BPy}]\text{Br}$ 由吡啶与溴代正丁烷合成。结果表明:添加离子液体改性的无机填料后,胶料的导热系数增大;添加离子液体 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ 改性无机材料补强的胶料导热系数增幅最大,达到89.76%。

8 结语

导热助剂的研究和应用既为满足导热橡胶制品的要求,又对轮胎以及其他特种橡胶制品导热及综合性能的提高具有重要意义。并用、改性以及开发新品种是橡胶导热助剂的发展方向。

参考文献:

- [1] 杨坤民,陈福林,岑兰,等.导热橡胶的研究进展[J].橡胶工业,2005,52(2):118-123.
- [2] 马琳,马连湘,何燕.碳纳米管/三元乙丙橡胶复合材料导热能的研究[J].工程热物理学报,2013,34(6):1146-1148.
- [3] 马连湘,闫海泉,何燕.改性石墨填充天然橡胶的导热性研究[J].特种橡胶制品,2011,32(5):23-26.
- [4] 李冬冬,韩雄伟,申屠宝卿,等.石墨及其表面改性对硅橡胶导热性能的影响[J].合成橡胶工业,2010,33(1):49-52.
- [5] 李治国.高性能轮胎胎面胶用ESBR复合材料动态力学性能及导热性能研究[D].上海:上海交通大学,2012.
- [6] 卢咏来,秘彤,刘力,等.导热增强填料在轮胎橡胶材料中的应用研究[A].第10届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会.苏州:2014:284-292.
- [7] 唐明明,容敏智,马传国,等. Al_2O_3 的表面处理及粒子尺寸对SBR导热橡胶性能的影响[J].合成橡胶工业,2003,26(2):104-107.
- [8] 张晓光,李霄,张宝库,等.氮化铝填充三元乙丙橡胶复合材料的导热性能[J].高分子材料科学与工程,2015,31(6):92-95.
- [9] 金天鹏,展喜兵,张军营,等.氧化铝和碳化硅填充硅橡胶的导热性能研究[J].橡胶工业,2014,61(9):532-535.
- [10] 杨树田,付泉. C_4MIMBF_4 固态环保导热橡胶助剂的特性及在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用[A].第11届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会.杭州:2015:309-317.
- [11] 赵明明,王少君,卢阳,等.离子液体改性无机材料制备橡胶导热助剂[J].化工进展,2014,33(8):2130-2133.

收稿日期:2016-09-12

Research Progress of Application of Thermally Conductive Filler in Rubber

QI Lin

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: This paper briefly introduces the application research progress of thermally conductive fillers in rubber material. Fillers including carbon nanotube, graphite, acetylene black, aluminum oxide, aluminum

nitride, silicon nitride and ionic liquid modified thermally conductive filler are discussed. Different conductive fillers show different impact on the thermal and physical properties of rubber materials. Filler blend, filler modification and new filler development are the focused development directions of thermally conductive fillers.

Key words: thermally conductive filler; carbon nanotube; graphite; acetylene black; aluminum oxide; aluminum nitride; silicon nitride; ionic liquid modification

汽车轮胎等被纳入2017年产品质量 国家监督抽查计划

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

国家质量监督检验检疫总局日前发布《2017年产品质量国家监督抽查计划》。该计划涉及147种产品,包括日用及纺织品18种、电子电器产品29种、轻工产品18种、建筑和装饰装修材料26种、农业生产资料11种、机械及安防产品20种、电工及材料产品22种、食品相关产品3种。

抽查计划中与橡胶行业有关的产品包括:箱包鞋类(日用及纺织品)中的运动鞋、建筑材料(建筑和装饰装修材料)中的建筑防水卷材、汽车相关产品(机械及安防产品)中的汽车轮胎和摩托车轮胎、电工产品(电工及材料产品)中的橡皮绝缘电缆(橡套电缆)。

监督检查将采取季度抽查、专项抽查和联动抽查3种形式。抽查对象包括生产企业、经销企业和网络销售企业。在按计划对上述147种产品开展国家监督抽查的同时,国家质量监督检验检疫总局也将根据工作需要,组织对计划外的产品开展专项监督抽查。

2017年,国家质量监督检验检疫总局将按照抽查计划认真组织开展产品质量国家监督抽查,对社会公开发布产品质量国家监督抽查结果,并将对产品质量违法违规行为依法进行处理。

(本刊编辑部)

阿朗新科在华开设新橡胶技术中心

中图分类号:TQ333 文献标志码:D

日前,阿朗新科(Arlanxeo)公司(以下简称阿朗新科)的尖端橡胶技术中心在常州正式落成。

该橡胶技术中心是阿朗新科在中国建立的最强大的综合性橡胶实验中心,由5个功能各异的实验室组成,配置尖端设备,具备目前最先进的分析测试能力,能够对多种橡胶产品进行测试与混炼,提供综合性服务与解决方案,并有望在未来成为技术交流平台。

阿朗新科是朗盛公司与沙特阿美公司于2016年4月合资创办的合成橡胶企业,在9个国家设有20个生产基地。位于中国常州的三元乙丙橡胶(EPDM)工厂、位于新加坡的丁基橡胶工厂及钽系顺丁橡胶工厂是阿朗新科旗下尖端的三大生产基地,并且都处于亚太地区。新的橡胶技术中心坐落于常州EPDM生产基地中,将阿朗新科的橡胶生产、测试、混炼整合于一处,也反映出阿朗新科的核心战略:通过互助协作与本地伙伴及客户建立更加密切的联系。

阿朗新科首席执行官Jan Paul de Vries表示,这一项目与阿朗新科竭诚服务客户的经营理念十分契合,它优化了公司在亚太地区的系统与流程。新的橡胶技术中心将进一步改善阿朗新科的产品组合,满足这一高潜力地区的需求增长。测试与混炼能力的强化,再加上中国EPDM工厂的生产优势,不仅使阿朗新科能够有效应对目前市场的种种挑战,也凸显了中国乃至整个亚太地区对于阿朗新科的重要价值。

阿朗新科中国总裁钱明诚表示,中国EPDM工厂的产品获得了极为积极的市场反响,这证明客户十分信任阿朗新科在本地生产的橡胶产品,而新的橡胶技术中心则为这座世界级工厂增添了新的价值。在同一地点的橡胶技术中心能够优化工厂的生产与技术工艺,拉近公司与客户的关系,从而更好地为客户提供服务。

(赖怡蓉)