

碳化硅作为导热材料在橡胶中的应用

曹团结, 陆国龙, 宋华磊, 李小龙

(山东宏建高分子材料科技有限公司, 山东 潍坊 261000)

摘要: 研究碳化硅(活化处理后制为碳化硅预分散母炼胶)作为导热材料在天然橡胶(NR)、丁腈橡胶(NBR)和三元乙丙橡胶(EPDM)中的应用。结果表明:加入碳化硅对NR、NBR和EPDM胶料的硫化特性和物理性能影响不大,可以提高NR、NBR和EPDM胶料的热导率;碳化硅用量越大,NR、NBR和EPDM胶料的热导率越大,碳化硅的适宜用量为20份;加入碳化硅可以延长橡胶制品的使用寿命。

关键词: 碳化硅;橡胶;导热材料;热导率;使用寿命

中图分类号: TQ330.38⁺7

文章编号: 2095-5448(2022)03-0126-05

文献标志码: A

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2022.03.0126

橡胶是一种高弹性高分子材料,分为合成橡胶和天然橡胶(NR)两类,被广泛应用于轮胎、输送带、电缆、胶管、胶辊和密封制品等领域。其中,NR[通常与丁苯橡胶(SBR)、顺丁橡胶(BR)并用]、丁腈橡胶(NBR)、三元乙丙橡胶(EPDM)用量较大,是通用橡胶的代表。

碳化硅俗称金刚砂,硬度仅次于金刚石,属于惰性材料,密度较大、耐酸碱、非常耐磨,是砂轮用材料,在橡胶行业中应用的是人工合成的碳化硅微粉,粒径约为10 μm,呈墨绿色^[1-3]。

本工作研究碳化硅作为导热材料在NR、NBR和EPDM中的应用。

1 配方设计思路

由于橡胶是热的不良导体,容易聚集热量,导致橡胶老化。因此,为了提高橡胶的耐热性能^[4-6],除了考虑胶种外,还可以通过提高橡胶的热导率来加快橡胶与其接触物体的热传导,减少橡胶制品的热聚集,降低橡胶的实际应用环境温度,达到提高橡胶制品耐热和耐老化性能的目的。

作者简介: 曹团结(1979—),男,河南太康县人,山东宏建高分子材料科技有限公司助理工程师,主要从事橡胶制品的配方设计工作。

E-mail: caotuanjie@163.com

2 导热材料的选择

导热材料主要有以下几种类型。

(1) 金属粉末。铜粉、铝粉、金粉和银粉等。

(2) 金属氧化物。氧化铝、氧化铍、氧化铋、氧化镁和氧化锌等。

(3) 金属氮化物。氮化铝和氮化硼等。

(4) 无机非金属材料。石墨和碳化硅等。

表1示出了一些常见导热材料的热导率。

金粉、银粉、铜微粉和氮化铝微粉价格都很贵,在橡胶中很少应用。镁具有比较强的还原性,与热水发生反应,生成氢氧化镁和氢气。如果将镁用于橡胶中,其会与橡胶中的少量水分发生反应,产生大量气泡,因此纯金属镁不能在橡胶中应用,在橡胶中可以应用镁的氧化物和氢氧化物,即氧化镁和氢氧化镁。铝粉又叫银铝粉,其在橡

表1 常见导热材料的热导率 $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$

材 料	热导率	材 料	热导率
银	417	氮化铝	320
铜	398	碳化硅	270
金	315	氧化铍	219
铝	190	氧化镁	36
镁	103	氧化锌	30
铁	63	三氧化二铝	30
锡	67	氧化钙	12
铅	35	氧化镍	10

胶中主要用作银灰色颜料,遮盖力很强,这既是优点,也是缺点,例如橡胶配方中铝粉用量超过 10 份时则原来的黑色橡胶会变成灰色橡胶。另外,铝粉在橡胶中分散困难,价格也比较贵。氧化铍有毒,不能在橡胶中使用。氧化镁、氧化锌、三氧化二铝导热效果不明显,需要大量添加才能提高橡胶的导热效果。碳化硅热导率较大,为 $270 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,且价格适中。综合考虑价格和热导率等因素,选择碳化硅作导热材料比较合适。

3 碳化硅的预处理

碳化硅在橡胶中分散比较困难,为了达到其与橡胶更好的相容性和分散效果,需要对碳化硅进行预处理,即对碳化硅进行活化处理和预分散,分别制备 NR、NBR 和 EPDM 的预分散母炼胶。母炼胶配方见表 2。

表 2 预分散母炼胶配方				份
组 分	NR 母炼胶	NBR 母炼胶	EPDM 母炼胶	
NR (1 [#] 标准胶)	100	0	0	
NBR (3355)	0	100	0	
EPDM (4045)	0	0	100	
碳化硅	150	150	150	
偶联剂 KH-550	2	2	2	
氧化锌	5	5	0	
硬脂酸	2	2	2	
不溶性硫黄 S-80	1.8	1.5	0	
硫化剂 DCP	0	0	3	
交联剂 TAIC	0	0	3	
促进剂 TBBS	1.2	0	0	
促进剂 DM	0	1.5	0	
合计	262	262	260	

注:NR 母炼胶、NBR 母炼胶和 EPDM 母炼胶的邵尔 A 型硬度分别为 62、63 和 66 度。

混炼工艺:开炼机加热到 100℃,然后慢慢加入生胶、碳化硅、偶联剂、硬脂酸,薄通 5 遍,下片自然冷却至常温,然后在开炼机中加硫化剂和促进剂(辊温 40~55℃),薄通 5 遍,下片备用。

4 橡胶基本配方的设计

为方便试验数据处理和胶料性能对比,要求基本配方胶料的邵尔 A 型硬度与预分散母炼胶相同,并且含胶量一样。

结合母炼胶配方,确定基本配方总份数和胶料的邵尔 A 型硬度,并通过增减炭黑和增塑剂用量

来调整硬度达到要求,经过多次试验,确定以下基本配方。

NR 基本配方:NR 100,炭黑 N330 50,轻质碳酸钙 70,氧化锌 5,硬脂酸 1,防老剂 4020 1,防老剂 RD 1,石蜡油 31,不溶性硫黄 S-80 1.8,促进剂 TBBS 1.2,合计 262。

NBR 基本配方:NBR 100,炭黑 N330 50,轻质碳酸钙 70,氧化锌 5,硬脂酸 1,防老剂 4020 1,防老剂 RD 1,二辛脂 31,不溶性硫黄 S-80 1.5,促进剂 DM 1.5,合计 262。

EPDM 基本配方:EPDM 100,炭黑 N330 50,轻质碳酸钙 70,硬脂酸 1,防老剂 RD 1,防老剂 MB 1,石蜡油 26,交联剂 TAIC 3,硫化剂 DCP 3,合计 255。

5 碳化硅用量对胶料性能的影响

在基本配方的基础上加入不同用量碳化硅预分散母炼胶,碳化硅用量为 5、10、15、20、30 和 40 份对应的基本配方混炼胶与母炼胶比例分别为 96.7 : 3.3、93.3 : 6.7、90 : 10、86.7 : 13.3、80 : 20 和 73.3 : 26.7,然后测试胶料性能。

5.1 混炼

基本配方胶料:采用 3 L 密炼机将各组分混炼均匀,然后在密炼机中低温加硫化剂。

含碳化硅胶料:按比例称量基本配方混炼胶和预分散母炼胶,然后在开炼机上混合,薄通 5 遍,下片备用。

5.2 硫化特性

碳化硅用量对 NR、NBR 和 EPDM 胶料硫化特性(180℃)的影响分别见表 3—5。

从表 3—5 可以看出,加入碳化硅对 NR、NBR 和 EPDM 胶料的硫化特性影响不大, t_{10} 和 t_{90} 变化不大, F_L 和 F_{max} 略有差别。

表 3 碳化硅用量对 NR 胶料硫化特性的影响								
项 目	碳化硅用量/份							
	0	5	10	15	20	30	40	
$F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	1.26	1.23	1.22	1.24	1.27	1.25	1.22	
$F_{max} / (\text{dN} \cdot \text{m})$	19.96	19.77	19.72	19.68	19.66	19.76	19.79	
t_{10} / min	0.82	0.80	0.78	0.80	0.80	0.78	0.80	
t_{90} / min	2.20	2.25	2.30	2.30	2.23	2.32	2.27	

表4 碳化硅用量对NBR胶料硫化特性的影响

项 目	碳化硅用量/份						
	0	5	10	15	20	30	40
$F_L/(dN \cdot m)$	1.48	1.32	1.43	1.38	1.44	1.46	1.35
$F_{max}/(dN \cdot m)$	17.38	17.32	17.33	17.42	17.35	17.41	17.39
t_{10}/min	0.63	0.62	0.63	0.65	0.62	0.62	0.62
t_{90}/min	3.43	3.45	3.43	3.47	3.45	3.45	3.45

表5 碳化硅用量对EPDM胶料硫化特性的影响

项 目	碳化硅用量/份						
	0	5	10	15	20	30	40
$F_L/(dN \cdot m)$	2.35	2.18	2.41	2.46	2.49	2.58	2.75
$F_{max}/(dN \cdot m)$	25.80	25.70	27.91	27.20	28.63	28.57	29.54
t_{10}/min	0.42	0.42	0.43	0.43	0.42	0.43	0.42
t_{90}/min	4.60	4.48	4.47	4.52	4.52	4.53	4.63

5.3 物理性能

碳化硅用量对NR、NBR和EPDM硫化胶物理性能的影响分别见表6—8。

从表6可以看出,随着碳化硅用量从5份增大到40份,NR胶料的硬度不变,拉伸强度变化不大,拉断伸长率略有降低,撕裂强度基本没有变化。

从表7可以看出,随着碳化硅用量从5份增大到40份,NBR胶料的硬度不变,拉伸强度和拉断伸

表6 碳化硅用量对NR硫化胶物理性能的影响

项 目	碳化硅用量/份						
	0	5	10	15	20	30	40
邵尔A型							
硬度/度	62	62	62	62	62	62	62
拉伸强度/ MPa	13.57	13.62	13.46	13.75	13.55	13.28	13.09
拉断伸长 率/%	528	533	519	498	486	452	398
撕裂强度/ ($kN \cdot m^{-1}$)	31	32	31	31	31	30	30

注:硫化条件为180℃×6 min,硫化胶片尺寸为100 mm×150 mm×2 mm。

表7 碳化硅用量对NBR硫化胶物理性能的影响

项 目	碳化硅用量/份						
	0	5	10	15	20	30	40
邵尔A型							
硬度/度	63	63	63	63	63	63	63
拉伸强度/ MPa	12.18	12.25	12.11	12.09	12.05	11.84	11.65
拉断伸长 率/%	486	492	476	452	438	419	392
撕裂强度/ ($kN \cdot m^{-1}$)	29	29	29	29	29	28	28

注:同表6。

表8 碳化硅用量对EPDM硫化胶物理性能的影响

项 目	碳化硅用量/份						
	0	5	10	15	20	30	40
邵尔A型							
硬度/度	66	66	66	66	66	66	66
拉伸强度/ MPa	17.36	17.80	17.46	16.82	16.55	16.14	15.92
拉断伸长 率/%	220	232	231	252	245	245	257
撕裂强度/ ($kN \cdot m^{-1}$)	24	27	25	26	26	26	26

注:同表6。

长率略有降低,撕裂强度基本没有变化。

从表8可以看出,随着碳化硅用量从5份增大到40份,EPDM胶料的硬度不变,拉伸强度略有降低,拉断伸长率略有增大,撕裂强度变化不大。

总的来说,加入碳化硅对NR、NBR和EPDM硫化胶的物理性能影响不大。

5.4 导热性能

胶料在不同温度下的热导率使用西安夏溪电子科技有限公司生产的TC3300型低温导热系数仪测定,采用热线法。

碳化硅用量对NR、NBR和EPDM硫化胶热导率的影响分别见表9—11。

从表9—11可以看出:加入碳化硅后,NR、NBR和EPDM硫化胶的热导率均明显增大;碳化硅用量越大,硫化胶的热导率越大,碳化硅用量为20

表9 碳化硅用量对NR硫化胶热导率的影响

温度/℃	$W \cdot (m \cdot K)^{-1}$						
	碳化硅用量/份						
	0	5	10	15	20	30	40
23	0.16	1.36	2.70	4.05	5.42	8.06	10.52
50	0.18	1.39	2.72	4.08	4.45	8.09	10.55
80	0.21	1.42	2.75	4.11	4.47	8.12	10.58
100	0.25	1.46	2.79	4.15	4.50	8.16	10.61

注:同表6。

表10 碳化硅用量对NBR硫化胶热导率的影响

温度/℃	$W \cdot (m \cdot K)^{-1}$						
	碳化硅用量/份						
	0	5	10	15	20	30	40
23	0.24	1.45	2.86	4.18	5.62	8.29	10.82
50	0.26	1.48	2.89	4.21	5.65	8.32	10.85
80	0.28	1.51	2.91	4.25	5.68	8.35	10.89
100	0.31	1.54	2.96	4.29	5.72	8.39	10.92

注:同表6。

表 11 碳化硅用量对EPDM硫化胶热导率的影响

温度/℃	碳化硅用量/份						
	0	5	10	15	20	30	40
23	0.18	1.39	2.74	4.11	5.49	8.29	10.84
50	0.20	1.42	2.76	4.13	5.52	8.31	10.86
80	0.23	1.44	2.78	4.16	5.55	8.33	10.88
100	0.25	1.47	2.81	4.19	5.57	8.36	10.91

注:同表6。

份时硫化胶的热导率已经比较理想;随着温度的升高,硫化胶的热导率增大。

为了直观地表达加入碳化硅的胶料导热性能,对硫化后停放的胶片温度进行测试,即在20℃室内环境中,把硫化胶片放到镀锌板上,用接触式测温仪按停放时间测量试样的表面温度,结果如表12—14所示。

表 12 碳化硅用量对NR硫化胶表面温度的影响 ℃

停放时间/ s	碳化硅用量/份						
	0	5	10	15	20	30	40
30	132	117	103	86	68	57	52
120	97	82	68	57	42	38	35
300	47	32	30	26	24	21	20

注:同表6。

表 13 碳化硅用量对NBR硫化胶表面温度的影响 ℃

停放时间/ s	碳化硅用量/份						
	0	5	10	15	20	30	40
30	136	114	97	83	55	49	45
120	102	80	62	53	31	26	24
300	42	31	28	23	20	20	20

注:同表6。

表 14 碳化硅用量对EPDM硫化胶表面温度的影响 ℃

停放时间/ s	碳化硅用量/份						
	0	5	10	15	20	30	40
30	139	122	100	88	71	62	56
120	99	82	69	59	44	41	32
300	51	34	33	28	25	21	20

注:同表6。

从表12—14可以看出,添加碳化硅可以明显提高胶料的热导率,加快橡胶散热速率,降低胶片表面实际温度,减少热量聚集,从而达到降低橡胶制品表面温度,延长橡胶制品使用寿命的目的。综合考虑成本和性能等因素,碳化硅的适宜用量为20份。

6 碳化硅的实际应用效果

为验证添加碳化硅可以延长橡胶制品的使用寿命,特别是在高温环境下应用的橡胶制品的使用寿命,在有高温使用要求的胶辊现有成熟配方中直接用碳化硅等量替代20份填料,与现有成熟配方胶料进行对比,胶辊使用寿命如表15所示。

表 15 添加碳化硅对胶辊使用寿命的影响

项 目	不添加碳化硅	添加碳化硅
胶辊表面温度/℃		
NR配方	117	96
NBR配方	93	78
EPDM配方	126	101
使用寿命/d		
NR配方	197	262
NBR配方	155	214
EPDM配方	95	118
使用寿命指数		
NR配方	100	133
NBR配方	100	138
EPDM配方	100	124

从表15可以看出,加入碳化硅确实可以降低橡胶制品的表面温度,大幅延长橡胶制品的使用寿命,特别是高温环境下应用的橡胶制品的使用寿命。

7 结论

(1) 碳化硅热导率较大,且价格适中,需要对碳化硅进行活化处理和预分散,分别制备NR,NBR和EPDM的预分散母炼胶。

(2) 加入碳化硅对NR,NBR和EPDM胶料的硫化特性和物理性能影响不大,可以提高NR,NBR和EPDM胶料的热导率。

(3) 碳化硅用量越大,NR,NBR和EPDM胶料热导率越大,碳化硅的适宜用量为20份。

(4) 加入碳化硅可以延长橡胶制品特别是高温环境下使用的橡胶制品的使用寿命。

参考文献:

[1] 李旺辉,奉兰西,张晓晴,等. 极端条件下碳化硅的变形、损伤与破坏研究进展[J]. 高压物理学报,2021,35(4):32-72.

[2] 周长城,周新贵,张长瑞,等. 制备工艺对碳纤维增强碳化硅基复合材料结构和力学性能的影响[J]. 稀有金属,2005,29(5):666-669.

[3] 南江,刘诚威,夏平安. 聚四氟乙烯/纳米碳化硅改性复合材料的制

- 备及其介电特性[J]. 电工技术学报, 2021, 36(z1): 1-7.
- [4] 谢忠麟, 马晓, 吴淑华. 高性能特种弹性体的拓展(一)——三元乙丙橡胶、丙烯基弹性体和乙丁橡胶[J]. 橡胶工业, 2021, 68(9): 705-717.
- [5] 苗珍珍. 硫化体系对SBR/NR并用胶性能的影响[J]. 橡胶科技, 2021, 19(5): 232-236.
- [6] 李威, 徐艺, 王大鹏, 等. 防老剂6PPD对胎侧胶变色的影响研究[J]. 轮胎工业, 2020, 40(8): 507-510.
- 收稿日期: 2021-12-10

Application of Silicon Carbide as Thermal Conductive Material in Rubber

CAO Tuanjie, LU Guolong, SONG Hualei, LI Xiaolong

(Shandong Hongjian Polymer Material Technology Co., Ltd, Weifang 261000, China)

Abstract: The application of silicon carbide as thermal conductive material in NR, NBR and EPDM were studied by using the pre-dispersed silicon carbide masterbatch which was prepared by activation treatment of silicon carbide. The results showed that, the addition of silicon carbide had little significant effect on the vulcanization characteristics and physical properties of NR, NBR and EPDM compounds, but could improve the thermal conductivity of NR, NBR and EPDM compounds. The larger the amount of silicon carbide was, the higher the thermal conductivity of NR, NBR and EPDM compounds, and the appropriate amount of silicon carbide was 20 phr. Moreover, adding silicon carbide could prolong the service life of rubber products.

Key words: silicon carbide; rubber; thermal conductive material; thermal conductivity; service life

双星胎联网“智慧云”平台获评为工信部 工业互联网平台创新领航应用案例

日前, 青岛双星轮胎工业有限公司(简称双星)胎联网“智慧云”平台创新应用项目入选工信部2021年工业互联网平台创新领航应用案例名单。

双星胎联网“智慧云”平台是双星基于物联网、人工智能、云计算和大数据等信息技术的开发及应用, 搭建以数字化、资产化、服务化和5G特征为中心的“胎联网”生态体系, 可实现轮胎的全生命周期管理, 为用户提供轮胎诊断、轮胎选择和维护保养等多元化开放服务。

双星胎联网“智慧云”平台在应用过程中可做到胎温、胎压、行驶路线、路况、载重、磨损数据的实时在线监测, 并将数据传输到系统后台, 以实现轮胎、车辆、物流车队、轮胎企业之间的信息链

接。此外, “胎联网”还可以与车联网相关技术衔接, 实现自动预警, 让行驶更安全、更节能, 帮助物流企业大幅降低轮胎使用成本和油耗。通过该平台的使用可提高轮胎及整车的安全性能, 更好地为用户定制个性化轮胎产品与服务, 打造独具特色的产业服务市场, 推动行业服务业态与服务模式创新, 全流程降低轮胎使用的综合成本, 实现用户、供应商、服务商及平台多方共赢。

此次成功入选工信部工业互联网平台创新领航应用案例名单, 体现了双星“胎联网”平台在工业互联网领域取得的成效获得广泛认可。双星轮胎通过“智慧轮胎”+“胎联网”, 为物流运输企业提供轮胎全流程服务解决方案, 打造全国领先的轮胎全流程解决方案服务商。

(青岛双星轮胎工业有限公司)

声 明

《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》均不收取审稿费。任何机构、个人以任何名义向作者收取审稿费均为诈骗行为。请广大作者互相转告, 勿信诈骗信息。作者投稿请直接登录官网(www.rubbertire.com.cn), 在投稿系统中可查询稿件录用结果。有任何疑问请及时与编辑部联系。