

# 纳米填料GW-080在轮胎胎面胶中的应用

李为农, 李知白

(福建长泰万泰矿物制品有限公司, 福建 漳州 361009)

**摘要:** 研究纳米填料GW-080在轮胎胎面胶中的应用。结果表明: 在胎面胶中以纳米填料GW-080部分替代白炭黑后, 胶料的门尼粘度减小,  $t_{10}$  延长,  $t_{90}$  缩短, 加工性能提高, Payne效应减弱, 硫化胶在60 °C时的损耗因子减小, 滚动阻力降低; 当纳米填料GW-080用量为30份时, 硫化胶的综合性能较好。

**关键词:** 纳米填料; 胎面胶; 动态力学性能

**中图分类号:** TQ330.38<sup>+</sup>3; TQ336.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8171(2016)07-0415-04

近年来, 随着交通运输业的高速发展和环保意识的不断增强, 直接引发了降低油耗的汽车工业革命。在妨碍轿车前进的阻力中, 滚动阻力占18%~30%, 滚动阻力能耗约占耗油量的14.4%, 这意味着滚动阻力降低30%, 则可节油4.5%~6%。据报道<sup>[1]</sup>, 仅由胎面胶引起的滞后损失占整个轮胎滚动阻力的38.5%, 因此降低胎面胶的滚动阻力成为轮胎发展的必然之路。

由于白炭黑能够明显降低胶料的滚动阻力, 自上世纪90年代初开始应用于轮胎胎面胶中, 并迅速成为国内外研究的焦点<sup>[2]</sup>。但是白炭黑在使用过程中需要加入硅烷偶联剂, 且存在胶料混炼能耗大、在混炼胶中分散不均匀、胶料弹性降低等弊端。

纳米填料GW-080是由天然微小结晶粒子(片状结构的厚度为20~40 nm、直径为1~2 μm)矿物材料经过粉碎、水洗、研磨、化学分解、活化处理、烘干、分级和除杂质等工艺精制而成的一种高径厚比的薄片状结构的新型纳米材料。本工作主要研究以纳米填料GW-080部分替代白炭黑在胎面胶中的应用效果, 以期改善胶料的加工性能, 降低胎面胶的滚动阻力。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), 海南天然橡胶产业集团有限

**作者简介:** 李为农(1956—), 男, 吉林长春人, 福建长泰万泰矿物制品有限公司高级工程师, 硕士, 主要从事矿物填料在橡胶中的应用研究。

公司产品; 丁苯橡胶(SBR), 牌号1502, 中国石化齐鲁股份有限公司产品; 炭黑N220, 上海卡博特化工有限公司产品; 白炭黑, 牌号Zeosil 165N, 罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品; 氧化锌, 大连氧化锌厂产品。

### 1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

组 分	配方编号				
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>
白炭黑	60	50	40	30	20
纳米填料GW-080	0	10	20	30	40

注: 其余组分及用量为NR 30, SBR 70, 炭黑N220 5, 氧化锌 5, 硬脂酸 1.5, 环烷油 25, 防老剂RD 2, 防老剂4020 3, 偶联剂Si69 5, 硫黄 1.6, 促进剂DPG 1.2, 促进剂NS 1, 其他 5。

### 1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机, 无锡市第一橡塑机械设备有限公司产品; YS-3L型密炼机, 无锡阳明橡胶机械有限公司产品; 邵尔A型硬度计, 无锡锡晶橡塑测量仪器厂产品; AI-7000S型电子拉力机和GT-7012-A型磨耗试验机, 高特威尔检测仪器有限公司产品; RPA2000型橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; Q800型动态力学分析仪(DMA), 美国TA仪器公司产品。

### 1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺, 一段混炼在密炼机中进行, 加入小料和炭黑等填料; 二段混炼在开炼机上进行, 加入硫黄和促进剂。

试样在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times (t_{90}+5)\text{ min}$ 。

### 1.5 性能测试

(1)物理性能:各项性能均按相应的国家标准进行测试。

(2)动态粘弹性能:采用橡胶加工分析仪进行测试,混炼胶的应变扫描条件为:温度  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,频率  $1\text{ Hz}$ 。

(3)动态力学性能:采用DMA进行测试,拉伸模式,测试条件为:升温速率  $3\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ,频率  $10\text{ Hz}$ ,振幅  $15\text{ }\mu\text{m}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 理化分析

纳米填料GW-080的片层平均直径为 $300\sim 800\text{ nm}$ ,平均厚度小于 $100\text{ nm}$ ,其理化分析结果如表2所示。

表2 纳米填料GW-080的理化分析结果

项 目	实测值	指标 <sup>1)</sup>
外观	淡黄色粉末	淡黄色至黄色粉末
pH值	6.8	6~8
44 $\mu\text{m}$ 筛余物质量分数	0	$<50 \times 10^{-6}$
BET法比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	48	40~50
粒径/ $\mu\text{m}$	0.8	$<1.5$
DOP吸油值/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	600	500~650

注:1)企业标准WTQB-080。

从表2可以看出,纳米填料GW-080的理化性能符合企业标准要求。

### 2.2 硫化特性和物理性能

胶料的硫化特性和物理性能如表3所示。

从表3可以看出:随着纳米填料GW-080用量的增大,胶料的门尼粘度下降,说明胶料的加工性能提高; $t_{10}$ 延长, $t_{90}$ 缩短,说明采用纳米填料GW-080部分替代白炭黑后提高了胶料的加工安全性,并提高了生产效率。

从表3还可以看出,随着纳米填料GW-080用量的增大,硫化胶的硬度和定伸应力呈下降趋势。分析认为,硬度和定伸应力都是表征橡胶材料刚性的重要指标,定伸应力与较大的拉伸形变有关,而硬度则与较小的压缩形变有关<sup>[3]</sup>。纳米填料GW-080的结构度比白炭黑小,填料聚集体中存

表3 胶料的硫化特性和物理性能

项 目	配方编号				
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>
门尼粘度[ML(1+4) 100 $^{\circ}\text{C}$ ]	86	81	76	70	67
硫化仪数据(150 $^{\circ}\text{C}$ )					
$t_{10}/\text{min}$	5.11	8.40	10.14	11.51	12.02
$t_{90}/\text{min}$	38.51	38.23	37.17	36.11	33.80
邵尔A型硬度/度	66	63	60	58	56
100%定伸应力/MPa	1.83	1.74	1.57	1.64	1.65
300%定伸应力/MPa	7.24	6.72	5.50	5.80	5.32
拉伸强度/MPa	20.3	19.8	19.3	19.1	16.4
拉伸伸长率/%	618	622	688	655	648
撕裂强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	43	38	37	35	33
阿克隆磨耗量/ $\text{cm}^3$	0.182	0.222	0.263	0.264	0.264

在的空隙较少,硫化胶中橡胶大分子的有效硫化体积分数也相应地略有减小,导致胶料的硬度和定伸应力下降。拉伸强度在纳米填料GW-080等量替代30份白炭黑前略有下降,但在40份等量替代后则明显下降。纳米填料GW-080的补强效果不如白炭黑,但以其少量替代白炭黑后可以促进白炭黑在橡胶中的分散,因此胶料的拉伸强度变化不明显,当替代量增大时胶料的拉伸强度会明显下降。

随着纳米填料GW-080用量的增大,硫化胶的撕裂强度和耐磨性能略有下降,橡胶的撕裂是由材料中的裂纹或裂口受力时迅速扩大开裂而导致的破坏现象,因为纳米填料GW-080为各向异性的片层材料,等量替代各向同性的白炭黑后胶料的撕裂强度略有下降;根据Satake观点<sup>[3]</sup>,认为橡胶的耐磨性能与撕裂能和拉伸强度有关,因此纳米填料GW-080等量替代白炭黑后胶料的耐磨性能略有下降。

综合考虑,当纳米填料GW-080用量为30份时,硫化胶的物理性能较好。

### 2.3 动态力学性能

硫化胶的剪切储能模量( $G'$ )与应变( $\epsilon$ )的关系曲线如图1所示。

从图1可以看出,完全采用白炭黑的硫化胶Payne效应最强,随着纳米填料GW-080用量的增大,硫化胶的Payne效应减弱,以40份纳米填料GW-080等量替代白炭黑的硫化胶Payne效应最弱,说明纳米填料GW-080部分替代白炭黑后促进了填料在胶料中的分散。

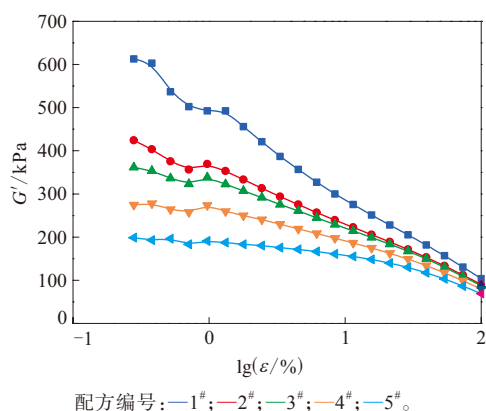


图1 硫化胶的  $G'$ - $\lg \varepsilon$  曲线

硫化胶的损耗因子 ( $\tan \delta$ ) 与温度的关系曲线如图2所示。

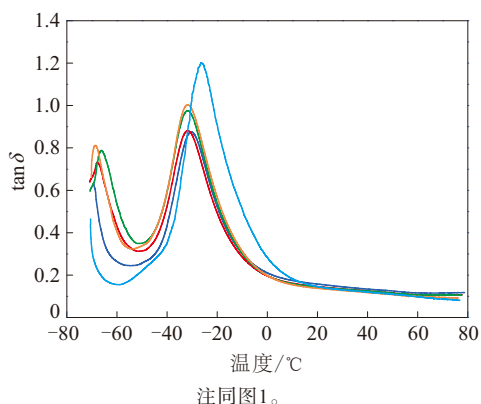


图2 硫化胶的  $\tan \delta$ -温度曲线

从图2可以看出,随着纳米填料GW-080用量的增大,硫化胶的玻璃化转变峰变宽,峰值增大,5#配方硫化胶的玻璃化转变峰最宽,峰值最大。这说明纳米填料GW-080替代白炭黑后填料的分散性改善,被填料聚集体包容的橡胶少,参与玻璃化转变的橡胶增多,因而玻璃化转变峰高。当温度为0℃时,1#—5#配方硫化胶的 $\tan \delta$ 值分别为0.210 4,

0.196 2, 0.197 6, 0.197 6和0.283 4,其中5#配方硫化胶的 $\tan \delta$ 值最大,其余配方胶料则变化不明显,这与其硫化胶玻璃化转变峰宽和峰值相对应;当温度为60℃时,1#—5#配方硫化胶的 $\tan \delta$ 分别为0.116 3, 0.107 2, 0.107 0, 0.098 7和0.097 8,可以看出随着纳米填料GW-080用量的增大,硫化胶的 $\tan \delta$ 逐渐减小,这表明纳米填料GW-080替代白炭黑后胶料的滚动阻力下降。

### 3 结论

(1)在胎面胶配方中采用纳米填料GW-080部分替代白炭黑后,胶料的门尼粘度减小, $t_{10}$ 延长, $t_{90}$ 缩短,胶料的加工性能提高。

(2)纳米填料GW-080等量替代白炭黑后,当替代量小于30份时硫化胶的拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能略有下降。

(3)随着纳米填料GW-080用量的增大,硫化胶的Payne效应逐渐减弱,促进了填料在胶料中的分散;硫化胶在0℃时的 $\tan \delta$ 除5#配方胶料外,其他配方胶料均变化不明显,在60℃时的 $\tan \delta$ 逐渐减小,胶料的滚动阻力下降。

(4)当纳米填料GW-080用量为30份时,轮胎胎面胶具有较好的综合性能。

### 参考文献:

- [1] 王妮妮,王启飞,廖明义,等. Si69/白炭黑/炭黑补强体系对SIBR胎面胶性能的影响[J]. 弹性体, 2006, 16(4): 17-20.
- [2] 吴友平,赵青松,赵素合. 偶联剂Si69原位改性白炭黑对SSBR胶料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2008, 55(2): 75-79.
- [3] 张殿荣,辛振祥. 现代橡胶配方设计[M]. 北京:化学工业出版社, 2001:57.

收稿日期:2016-01-25

## Application of Nano-filler GW-080 in Tread Compound of Tire

LI Weinong, LI Zhibai

[Wantar (Fujian) Minerals Products Co., Ltd, Zhangzhou 361009, China]

**Abstract:** The application of nano-filler GW-080 in the tread compound of tire was investigated. The results showed that, by using nano-filler GW-080 to replace part of the silica in the tread compound, the Mooney viscosity of the compound decreased,  $t_{10}$  was extended,  $t_{90}$  was shortened, the processing property was improved, and the Payne effect was weakened. The loss factor of the vulcanizate at 60℃ was decreased,

and the rolling resistance was reduced. When the addition level of nano-filler GW-080 was 30 phr, the comprehensive properties of vulcanize were better.

**Key words:** nano-filler; tread compound; dynamic mechanical property

## 第2期轮胎力学高级培训班在威海举办

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

2016年5月12日,由中国化工学会橡胶专业委员会、全国橡胶工业信息中心、哈尔滨工业大学418工作室主办,《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》编辑部承办的“第2期轮胎力学高级培训班”在威海开学,来自橡胶及轮胎企业的26名学员参加了培训。

在国际市场贸易壁垒频发,国内市场持续低迷的大背景下,中国轮胎行业的动荡局面仍会延续一段时间。面对国际一线轮胎品牌的市场掠夺态势以及国内产品同质化严重等问题,中国多数轮胎生产商尚无充足的技术储备,竞争后劲乏力,更多中小企业仍然停留在技术购买阶段,而建成一套优质完善的技术体系是关系到中国轮胎企业未来发展命运的关键。在此环境下,安全舒适、低碳节能、地区及使用环境差异化设计将成为轮胎设计技术的方向,基于轮胎力学的有限元分析与仿真等手段,可大大降低轮胎设计成本、提高设计速度和产品质量,精准定位产品性能,提升企业快速应对市场的能力。

针对当前轮胎行业亟需提高轮胎设计和分析能力的情况,并结合第1期学员对课程内容的反馈信息,本期培训班设置了轮胎性能评价技术,高分子物理,轮胎花纹CATIA详细建模技术讲解,材料力学基本概念,橡胶超弹性本构模型及其有限元实现,显式和隐式求解方法,非线性有限元的单元,几何大变形和接触问题,滚动轮胎接地界面力学之理论、试验方法及其应用,汽车NVH研究现状和技术方法,国内外轮胎结构设计理论,基于轮廓设计的接地特性研究方法,橡胶高分子材料分子动力学模拟技术,橡胶材料测试方法,轮胎剖析与评价案例等课程。

为了丰富并完善课程内容,本期培训班教师团队由行业内数位在自身研究领域颇有建树的专家学者组成。哈尔滨工业大学王友善教授、刘宇艳教授等,清华大学庄茁教授、危银涛教授,北京

化工大学张立群教授,国际知名轮胎专家欧阳博先生以及北京橡胶工业研究设计院副院长、国家橡胶轮胎质量监督检验中心主任马良清教授级高工担任讲师,采取理论知识与实际案例讲解相结合的方式授课,小班教学,课程内容深入浅出。通过系列课程安排,在解决学员们工作中遇到的实际问题的同时,使学员了解轮胎设计理论知识体系,理解高分子物理、材料力学、分子动力学、有限元计算等理论知识并学以致用。课程中将理论与实际设计案例相结合,从材料变化机理、特点及数学表达等方面进行多方位探讨,使学员能使用相应工具在轮胎结构和花纹设计中进行更深层次地优化仿真。尽管学员们的各自所学专业不同,但是通过学习,其知识积累和技术水平均取得了不同程度的提高,而这些系统的理论知识能使企业逐渐形成自有技术体系,完成由技术引进到自主研发的跨越式转变。

参加培训的企业(按笔划排序)如下:

三角轮胎股份有限公司  
 山东玲珑轮胎股份有限公司  
 山东豪克国际橡胶工业有限公司  
 天津国际联合轮胎橡胶股份有限公司  
 中国船舶重工集团公司第七二五研究所(洛阳船舶材料研究所)  
 中策橡胶集团有限公司  
 风神轮胎股份有限公司  
 双星集团有限责任公司  
 双钱集团上海轮胎研究所有限公司  
 江苏江昕轮胎有限公司  
 青岛泰凯英轮胎科技有限公司  
 杭州朝阳橡胶有限公司  
 南帝化学工业股份有限公司  
 贵州轮胎股份有限公司  
 徐州徐轮橡胶有限公司  
 浦林成山(山东)轮胎有限公司  
 赛轮金宇集团股份有限公司

(本刊编辑部 冯涛)