

碳纳米管在白炭黑补强半钢子午线轮胎胎面胶中的应用

王伟,于雅琳,李卫国,陈建军

(赛轮金宇集团股份有限公司,山东 青岛 266500)

摘要:研究碳纳米管在白炭黑半钢子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明:加入碳纳米管后,胶料的门尼粘度、硫化速率、邵尔A型硬度、100%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度增大,耐磨性能提高;碳纳米管用量为4份时,胶料的电阻率大幅减小,抗湿滑性能提高,成品轮胎的耐久和高速性能达到国家标准要求。

关键词:碳纳米管;白炭黑;半钢子午线轮胎;胎面胶;电阻率

中图分类号:TQ336.1;TQ330.38⁺3 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2016)07-0419-05

20世纪40年代就发现了轮胎与道路界面产生静电的现象^[1]。汽车在行驶过程中,由于与空气摩擦等原因,车辆会累积一定量静电荷,如果这些静电荷不及时导出,就会引发静电击人或火灾事故。车辆静电主要通过轮胎导入地面。目前为达到欧盟标签法对轮胎湿抓着性能等级和滚动阻力等级技术指标的要求,轮胎需采用电阻率远大于 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 的高用量比白炭黑胶料。一般认为,轮胎的电阻率若小于 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$,则可顺利导出静电荷。目前提高轮胎导电性成熟的方法是采用烟囱法胎面生产轮胎,即在体积电阻率大于 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 的橡胶中嵌入体积电阻率远小于 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 的橡胶,形成导电通路,以满足轮胎导电性能的要求。

作为近年前沿领域材料,碳纳米管径向尺寸为纳米级,轴向尺寸为微米级,属于碳同素异构体家族中的新成员,是理想的一维量子材料,其具有很大的长径比、超高的强度和模量,韧性好、密度低,兼具特殊的电学性质。从微观结构上看,碳纳米管可分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管。单壁碳纳米管可看作由单层石墨烯无缝卷曲而成,多壁碳纳米管结构可看作不同直径的单壁碳纳米管套装而成。

碳纳米管随管壁曲卷结构不同而呈现出半导

体或良导体的特异导电性,与橡胶复合后,橡胶的导电性能和稳定性得到较大提高。同时,碳纳米管具有质量轻、耐腐蚀、易加工成型和电阻率调节范围大等优点。

本研究采用的碳纳米管是一种结晶管状结构,直径为几纳米,空心并呈两端封闭,碳原子六边形排列,具有极好的物理化学性能、电性能和热性能,其结构示意和高分辨率透射电镜照片如图1和2所示。

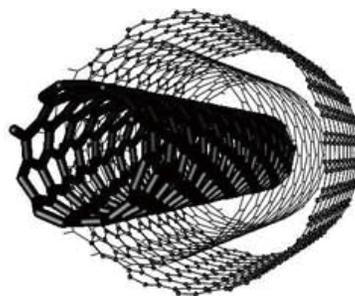


图1 碳纳米管切面示意

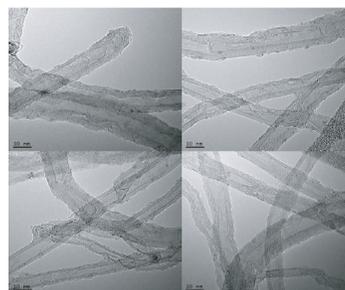


图2 碳纳米管高分辨率透射电镜照片

作者简介:王伟(1982—),男,山东阳谷人,赛轮金宇集团股份有限公司工程师,学士,主要从事轿车子午线轮胎配方设计工作。

本研究将碳纳米管应用于白炭黑半钢子午线轮胎胎面胶中,探究其对胶料导电性能的改善效果。

1 实验

1.1 主要原材料

溶聚丁苯橡胶(SSBR)和顺丁橡胶(BR,牌号9000),中国石油齐鲁石油化工公司产品;白炭黑1165MP,确成硅化学股份有限公司产品;硅烷偶联剂TESPT,南京曙光化工集团有限公司产品;环保芳烃油(TDAE),汉圣化工有限公司产品;碳纳米管,牌号GT300,山东大展纳米材料有限公司产品。

1.2 配方

试验配方如表1所示。

表1 试验配方 份

组 分	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
SSBR	80	80	80	80	80
BR	20	20	20	20	20
白炭黑1165MP	60	60	60	60	60
硅烷偶联剂TESPT	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6
碳纳米管	0	3	4	5	6
TDAE	20	20	20	20	20
硬脂酸/氧化锌	5	5	5	5	5
防老剂	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
促进剂/硫化剂	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2

1.3 主要设备和仪器

F305型密炼机,大连橡胶塑料机械股份有限公司产品;双螺杆挤出机,吴华南方桂林橡胶机械厂产品;XLB-D型平板硫化机,浙江湖州东方机械厂产品;MV2000型门尼粘度计、MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;PC68型数字高阻计,上海精密科学仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验胶料

一段混炼在密炼机中进行,混炼工艺为:生胶和碳纳米管→压压砣(40 s)→配合剂、1/2白炭黑→压压砣(60 s)→1/2白炭黑和操作油→压压砣(50 s)→提压砣、清扫→压压砣(40 s)→提压砣、清扫→压压砣(30 s)→排胶[(150±2)℃]。

二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段

混炼胶→促进剂和硫化剂→下片、冷却、停放。

1.4.2 大配合试验胶料

大配合试验胶料分四段混炼,均在密炼机中进行。

一段混炼工艺为:生胶和碳纳米管→加压(40 s)→小料→压压砣(35 s)→操作油→压压砣(30 s)→提压砣(5 s)→压压砣(25 s)→排胶[(150±2)℃]。

二段混炼工艺为:一段混炼胶、小料和白炭黑→压压砣(35 s)→提压砣(5 s)→压压砣(35 s)→提压砣(5 s)→压压砣(30 s)→排胶[(145±2)℃]。

三段混炼工艺为:二段混炼胶→压压砣(30 s)→提压砣(5 s)→压压砣(20 s)→提压砣(5 s)→压压砣(20 s)→排胶[(145±2)℃]。

四段混炼工艺为:三段混炼胶、硫黄和促进剂→压压砣(30 s)→提压砣(5 s)→压压砣(30 s)→提压砣(5 s)→压压砣(30 s)→排胶[(100±2)℃]。

胶料由挤出机压片,经隔离剂池后冷却、堆放。各段胶料停放时间超过4 h,存放温度低于40℃。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。其中轮胎电阻测试委托国家轮胎及橡胶制品质量监督检验中心青岛市产品质量监督检验所检测。

2 结果与讨论

2.1 理化性能

碳纳米管的理化性能为:纯度 ≥97%,管径 12~15 nm,长度 3~15 μm,比表面积 ≥230 m²·g⁻¹。

2.2 小配合试验

2.2.1 门尼粘度和硫化特性

小配合试验胶料的门尼粘度和硫化特性如表2所示。从表2可以看出,随着碳纳米管用量增大,胶料的门尼粘度增大,门尼焦烧时间呈缩短趋势,硫化速率呈增大趋势。

2.2.2 物理性能

小配合试验胶料的物理性能如表3所示。从表3可以看出,与1[#]配方胎面胶相比,2[#]—5[#]胎面胶的邵尔A型硬度、100%定伸应力、拉伸强度和撕

表2 小配合试验胶料的门尼粘度和硫化特性

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
门尼粘度					
[ML(1+4)100℃]	44.5	47.4	50.7	52.0	54.3
门尼焦烧时间 t_5					
(125℃)/min	19.6	19.0	17.2	16.2	16.4
硫化仪数据(160℃)					
M_L /(dN·m)	3.3	3.8	4.0	4.1	4.3
M_H /(dN·m)	46.0	54.1	55.2	56.5	58.3
t_{30} /min	2.9	2.8	2.7	2.6	2.6
t_{90} /min	7.6	7.1	6.8	6.8	6.6

表3 小配合试验胶料的物理性能

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
邵尔A型硬度/度	68	74	75	76	77
100%定伸应力/MPa	5.3	6.7	7.2	6.7	7.4
拉伸强度/MPa	10.7	12.3	12.7	11.8	11.7
拉伸伸长率/%	164	164	160	156	143
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	17	19	19	21	20
回弹值/%	42	36	34	35	32
100℃×72h老化后					
邵尔A型硬度/度	72	78	78	78	81
100%定伸应力/MPa	6.6	7.8	9.0	8.5	9.3
拉伸强度/MPa	10.5	11.1	11.6	10.3	10.2
拉伸伸长率/%	138	132	127	113	112
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	14	16	16	17	17
阿克隆磨耗量/cm ³	0.250	0.240	0.225	0.188	0.177

注:硫化条件为168℃×10min。

裂强度均增大,耐磨性能提高,回弹值减小。

2.2.3 电阻率

小配合试验胶料的电阻率如表4所示。

表4 小配合试验胶料电阻率 $\Omega \cdot \text{cm}$

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
体积电阻率	7.26×10^{13}	1.53×10^{14}	1.61×10^9	2.39×10^8	4.00×10^6
表面电阻率	2.92×10^{13}	7.82×10^{13}	5.08×10^9	8.37×10^8	3.35×10^6

从表4可以看出,碳纳米管用量达到4份时,胶料的电阻率就大幅减小,这说明碳纳米管用量较小时,胶料导电性能就可以达到要求。这是因为在碳纳米管补强橡胶过程,橡胶由绝缘状态向导电状态过渡,随着碳纳米管用量增大,其逐渐缠绕形成导电网络。当碳纳米管达到一定用量(逾渗值),出现电阻率迅速减小区间,即逾渗区域^[2]。

2.3 大配合试验

2.3.1 门尼粘度和硫化特性

大配合试验胶料的门尼粘度和硫化特性如表5所示。

表5 大配合试验胶料门尼粘度和硫化特性

项 目	配方编号	
	1 [#]	3 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	39.1	51.7
门尼焦烧时间 t_5 (125℃)/min	41.5	34.9
硫化仪数据(160℃)		
M_L /(dN·m)	1.6	2.1
M_H /(dN·m)	21.9	24.6
t_{30} /min	5.0	4.5
t_{90} /min	11.8	10.1

从表5可以看出,与1[#]配方胶料相比,3[#]配方胶料的门尼粘度增大,门尼焦烧时间缩短,硫化速率增大,这与小配合试验结果一致。

2.3.2 物理性能

大配合试验胶料的物理性能如表6所示。从表6可以看出,与1[#]配方胶料相比,3[#]配方胶料的邵尔A型硬度、100%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均增大,耐磨性能提高,回弹值减小,生热增大。这与小配合试验结果一致。碳纳米管的补强效果明显。

表6 大配合试验胶料的物理性能

项 目	配方编号	
	1 [#]	3 [#]
邵尔A型硬度/度	67	73
100%定伸应力/MPa	3.4	4.4
拉伸强度/MPa	14.8	16.2
拉伸伸长率/%	296	294
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	28	31
回弹值/%	56	52
100℃×72h老化后		
邵尔A型硬度/度	70	75
100%定伸应力/MPa	4.4	5.5
拉伸强度/MPa	11.6	13.5
拉伸伸长率/%	201	203
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	29	27
阿克隆磨耗量/cm ³	0.137	0.126

注:同表3。

2.3.3 动态力学分析

大配合试验胶料的温度-损耗因子($\tan\delta$)曲线如图3所示。从图3可以看出:与1[#]配方胶料相比,

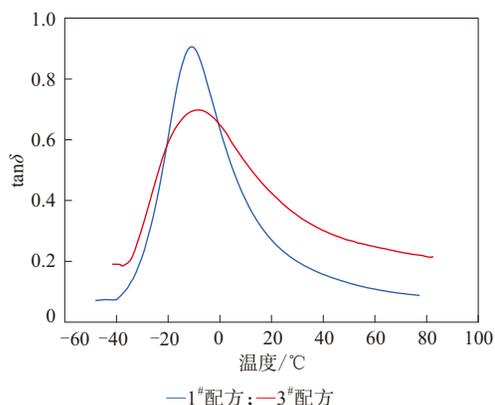


图3 大配合试验胶料的温度-tan δ 曲线

3[#]配方胶料0℃时的tan δ 增大,表明抗湿滑性能提高;60℃时的tan δ 增大,表明滚动阻力增大。

2.3.4 电阻率

大配合试验胶料的电阻率如表7所示。从表7可以看出,与1[#]配方胶料相比,3[#]配方胶料电阻率大幅减小,且小于小配合试验胶料电阻率。分析认为,这可能是由于大配合试验胶料试制过程中密炼机的强剪切作用提高了碳纳米管的分散性,从而减小了电阻率。

表7 大配合试验胶料的电阻率 $\Omega \cdot \text{cm}$

项 目	配方编号	
	1 [#]	3 [#]
体积电阻率	2.83×10^{14}	2.02×10^7
表面电阻率	1.98×10^{14}	1.90×10^7

2.4 成品性能

2.4.1 电阻

采用1[#]和3[#]配方胶料试制了225/45ZR17 W轮胎。1[#]和3[#]配方成品轮胎的体积电阻分别为 1.60×10^{10} 和 $6.90 \times 10^7 \Omega$ 。由此可知,3[#]配方成品轮胎的导电性能满足国家标准GB/T 26277—2010

《轮胎电阻测量方法》要求。

2.4.2 耐久性能和高速性能

成品轮胎的性能测试结果如表8所示。

表8 成品轮胎性能测试结果

项 目	配方编号	
	1 [#]	3 [#]
耐久性能		
累计行驶时间/h	56	56
试验结束时轮胎状态	未破坏	未破坏
高速性能		
累计行驶时间/h	1.5	1.5
试验结束时轮胎状态	未破坏	未破坏
滚动阻力指数	7.13	7.67

从表8可以看出,与1[#]配方成品轮胎相比,3[#]配方成品轮胎滚动阻力略有增大,耐久性能和高速性能达到国家标准GB/T 4501—2008《载重汽车轮胎性能室内试验方法》要求。

3 结论

(1) 加入碳纳米管后,胶料的门尼粘度和硫化速率增大,门尼焦烧时间缩短,邵尔A型硬度、100%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度增大,耐磨性能提高。

(2) 碳纳米管用量为4份时,胶料的电阻率大幅减小,滚动阻力增大,抗湿滑性能提高,成品轮胎的耐久和高速性能满足国家标准要求。

参考文献:

- [1] Creech D B, Padula S M. 影响汽车产生静电的轮胎电阻和其他因素[J]. 成莉娟,译. 轮胎工业,1998,18(7):408-410.
- [2] 黄旭,许向彬,王旭. 碳纳米管填充导电橡胶的研究进展[J]. 合成橡胶工业,2009,32(4):339-344.

收稿日期:2016-03-18

Application of Carbon Nanotubes in the Silica Reinforced Tread Compound of Radial Steel-belted Tire

WANG Wei, YU Yalin, LI Weiguo, CHEN Jianjun

(Sailun Jinyu Group Co., Ltd. Qingdao 266500, China)

Abstract: Application of carbon nanotubes in the silica reinforced tread compound of radial steel-belted tire was investigated. The results showed that, by adding carbon nanotubes, the Mooney viscosity, vulcanization rate, Shore A hardness, the modulus at 100% elongation, tensile strength and tear strength of the

compound were increased, and the wear resistance was improved. When the addition level of carbon nanotubes was 4 phr, the resistivity of the compound was decreased significantly, the wet skid resistance was improved, the endurance performance and high speed performance of the finished tire reached the requirements of national standards.

Key words: carbon nanotube; silica; radial steel-belted tire; tread compound; resistivity

住友Falken品牌全钢载重子午线 系列新增4款轮胎

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2016年3月31日报道:

住友橡胶北美公司日前发布了4款Falken品牌转向和驱动轮胎, 分别为RI130 Ecorun, RI150 Ecorun, BI830 Ecorun和BI850轮胎, 均有6年/翻新1次保修支持。

“Falken的最新技术已经注入这4款关键产品中, 以延长它们的使用时间和翻新周期。”公司总裁兼CEO Richard Smallwood说, “对于转向轴而言, 我们的新设计理念大大减少了不规则磨损导致的早期换胎; 对于驱动轴而言, 在新的胎面花纹块形状和胎面配方共同作用下, 轮胎可经受长时间磨损, 使用寿命增加。”

RI130 Ecorun, RI150 Ecorun, BI830 Ecorun和BI850轮胎全部采用新胎面设计和最高胎面轮廓均匀等级, 可提高耐久性和提供长胎面寿命。Falken轮胎商业销售总监Bob Klimm说: “这4款轮胎均有出色的行驶性能、耐久性和安全性, 有6年/翻新1次保修支持。”

对4款全钢载重子午线轮胎介绍如下。

(1) RI130 Ecorun轮胎(长途转向)。该轮胎具备新型解耦花纹沟槽, 通过沿圆形基部分布压力减少花纹边缘的张力, 可防止花纹崩花掉块和不规则磨损。RI130 Ecorun轮胎已通过SmartWay认证并将于2016年6月上市。

(2) RI150 Ecorun轮胎(区域转向/全轮位)。公司称, 该轮胎胎面花纹侧面具有微型刀槽, 可降低花纹边缘应力, 保证胎面均匀磨损。另外, 全新设计的接地印痕形状可增加里程。同时, 3D波浪胎面花纹沟槽可加强外胎肩, 使屈挠最小化, 控制不规则磨损。RI150 Ecorun轮胎已通过SmartWay

认证并将于2016年6月上市。

(3) BI830 Ecorun轮胎(长途驱动)。该轮胎为封闭胎肩驱动设计, 配备可最小化胎面蠕动的宽胎面花纹块, 可降低滚动阻力, 促进胎面长期均匀磨损。该公司表示, 胎肩沟底可抵御石钻的超深胎面花纹(深度为23.8 mm)可以延长使用寿命和防止胎体损伤。此外, 所有新通过SmartWay认证的胎面胶配方均有利于环境保护, 并且通过降低滚动阻力增强燃油经济性。BI830 Ecorun轮胎将于2016年6月上市。

(4) BI850轮胎(区域驱动)。该轮胎为开放式胎肩设计, 配备超宽胎面, 使车辆负荷可以分布在更宽的表面上, 提高轮胎使用寿命。公司称, BI850特有的Y形沟槽可通过缩小沟宽度抵御石钻。BI850轮胎现已上市。

Falken出售的轿车和轻型载重轮胎有14种产品, 分为7个系列、9类, 共300个规格, 同时提供全系列商用中型载重轮胎(工程机械轮胎)。

(孙斯文摘译 吴秀兰校)

相容的轮胎胎面组合物

中图分类号: TQ336.1; U463.341; TQ333 文献标志码: D

由埃克森美孚化学专利公司申请的专利(公开号 CN 105473630A, 公开日期 2016-04-06)“相容的轮胎胎面组合物”, 涉及一种聚烯烃-聚丁二烯嵌段共聚物和包含该共聚物的胎面胶。胎面胶组分(100份计)包括15~60份苯乙烯类共聚物、加工油、填料、固化剂和4~20份聚烯烃-聚丁二烯嵌段共聚物。聚烯烃-聚丁二烯嵌段共聚物具有通式PO-XL-fPB, 其中PO是重均相对分子质量为1 000~150 000的聚烯烃嵌段, fPB是重均相对分子质量为500~30 000的官能化极性聚丁二烯嵌段, XL是共价连接PO和fPB嵌段的交联部分。

(本刊编辑部 马晓)