

碳纳米材料在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用

黄义钢,王 静,王 越,王建功,张 静,李志鹏

(青岛双星轮胎工业有限公司,山东 青岛 266400)

摘要:采用湿法混炼工艺制备碳纳米材料,研究其在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明:随着碳纳米材料用量的增大,胶料的门尼焦烧时间延长,交联密度增大,硫化速度加快,硫化胶的定伸应力和拉伸强度先增大后减小,撕裂强度略有减小,耐磨性能提高,滞后损失和压缩生热先降低后升高;当天然橡胶/碳纳米材料/炭黑N234/白炭黑用量比为25/112.5/8.5/10时,胶料的综合性能最优,同时可降低胶料成本。

关键词:碳纳米材料;全钢载重子午线轮胎;胎面胶;动态力学性能;耐磨性能

中图分类号:TQ330.38⁺3;U463.341⁺.3/.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2018)00-0000-04

废旧轮胎热裂解炭黑是将废旧轮胎经过粉碎、除杂、高温热裂解去除裂解产生的油气,再经过浮选去除钢丝等杂质而得到的高碳素物质。裂解炭黑经过处理后可重新当作原材料应用于轮胎中,从而实现废旧轮胎循环利用的“零排放、零残留、零污染、全利用”目标,落实国家倡导“绿色发展”的新理念。然而,由于裂解炭黑灰分含量较大,表面活性基团被掩埋,与橡胶的界面结合作用差,补强性差,造成裂解炭黑的商用价值较低;且裂解炭黑粉尘易飞扬,给生产带来极大的不便。

湿法混炼工艺可以从根本上解决炭黑或白炭黑在加工过程中的粉尘飞扬问题;减少混炼段数,减小混炼过程的能源消耗;有效改善橡胶与炭黑或白炭黑之间的混合效果,提高混炼胶的均匀性和胶料的物理性能,延长产品寿命。

碳纳米管具有超高强度和模量、良好的韧性、导电性、导热性以及极高的耐腐蚀、耐冲击、吸附能力和较强的微波吸收能力,这使其成为橡胶理想的填料之一。因此,碳纳米管/橡胶复合材料一直是近年来橡胶领域的研究热点^[1-2]。

本工作采用湿法混炼工艺制备碳纳米材料[天然橡胶(NR)、裂解炭黑和碳纳米管组成的复

合物],并研究其在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用,以期提高产品性能,同时实现废旧资源循环利用,减少环境污染,为发展绿色橡胶工业贡献力量。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,20[#]标准胶,马来西亚产品;碳纳米材料(NR/裂解炭黑/碳纳米管用量比为100/47/3),上海绿人生态经济科技有限公司产品;炭黑N234,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;白炭黑,山东联科新材料有限公司产品;防老剂6PPD,江苏圣奥化学科技有限公司产品;纳米氧化锌,山东兴亚新材料股份有限公司产品;促进剂DZ,山东尚舜化工有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

表1 试验配方						份
组 分	对比样	配方编号				
		1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	
NR	100	75	50	25	0	
碳纳米材料	0	37.5	75	112.5	150	
炭黑N234	46	33.5	21	8.5	0	
白炭黑	10	10	10	10	6	

注:配方其余组分和用量为纳米氧化锌 3.5,硬脂酸 2,硫黄 1.2,促进剂CZ 1.3,其他 9.5。

作者简介:黄义钢(1976—),男,江西高安人,青岛双星轮胎工业有限公司高级工程师,硕士,主要从事子午线轮胎胶料配方开发与技术管理工作。

E-mail:hyg769@163.com

1.3 主要设备和仪器

BB-1600IM型密炼机,日本株式会社神戸制钢所产品;BL-6175-AL型开炼机,宝轮精密检测仪器有限公司产品;5965型电子万能材料试验机,美国Instron公司产品;XLB-D型平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;PREMIER MDR型橡胶硫化仪、PREMIER MV型无转子硫化仪和RPA PREMIER型橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品;GT-7012-A型阿克隆磨耗试验机和GT-7012-D型DIN磨耗试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;EPLEXOR 500N型动态热机械分析(DMA)仪,德国耐驰仪器制造有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料分两段混炼,一段混炼在BB-1600IM型密炼机中进行,转子转速为 $90 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶、碳纳米材料和小料→压压砣混炼 20 s →提压砣加炭黑→压压砣→提压砣(120°C)→压压砣→提压砣(130°C)→压压砣混炼至 145°C 排胶;二段混炼在开炼机上加硫黄和促进剂。

1.5 性能测试

(1)加工性能。采用RPA仪测试,测试条件为:温度 100°C ,频率 0.1 Hz ,应变范围 $0\sim 700\%$ 。

(2)动态力学性能。采用温度扫描模式,测试条件为:频率 10 Hz ,预拉伸 7% ,动应变 0.25% ,温度范围 $-60\sim 80^\circ\text{C}$,升温速率 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(3)其他性能均按相应的国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

碳纳米材料用量对胶料硫化特性的影响如表2所示。

从表2可以看出,随着碳纳米材料用量的增大,胶料的 F_L 、 $F_{\max}$ 和 $F_{\max}-F_L$ 逐渐增大,即交联密度逐渐增大,同时门尼焦烧时间呈延长趋势,胶料流动性变差,不利于加工。由于碳纳米管增稠作用明显,当其用量达到一定程度后,增大了橡胶分子链之间的相对滑移难度,降低了胶料流动性,导致门尼粘度增大。随着碳纳米材料用量的增大,

表2 碳纳米材料用量对胶料硫化特性的影响

项 目	对比样	配方编号			
		1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	19.05	20.64	21.35	24.89	24.92
硫化仪数据(151℃)					
F_L /(dN·m)	2.02	2.09	2.16	2.19	2.38
$F_{\max}$ /(dN·m)	17.47	17.71	18.65	19.50	20.03
$F_{\max}-F_L$ /(dN·m)	15.45	15.62	16.49	17.31	17.65
t_{10} /min	4.61	4.63	4.50	4.31	4.24
t_{90} /min	12.93	12.56	11.96	11.32	11.02
t_{s1} /min	4.76	4.51	4.25	3.93	3.87
t_{s2} /min	5.91	5.68	5.29	5.23	5.16

胶料的硫化速度加快,这可能与碳纳米材料中含有裂解炭黑有关,裂解炭黑中含有原轮胎配方中的氧化锌等配合剂,从而促进了硫化。

2.2 物理性能

碳纳米材料用量对硫化胶物理性能的影响如表3所示。

表3 碳纳米材料用量对硫化胶物理性能的影响

项 目	对比样	配方编号			
		1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.130	1.131	1.135	1.138	1.139
邵尔A型硬度/度	66	66	68	70	71
100%定伸应力/MPa	2.58	2.67	2.85	3.29	2.81
300%定伸应力/MPa	12.21	12.80	13.14	14.30	13.19
拉伸强度/MPa	24.61	24.84	25.53	26.28	25.31
拉伸伸长率/%	546	542	540	540	539
拉伸永久变形/%	20	20	21	21	20
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	118	115	112	110	110
回弹值/%	48	47	46	46	45
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.392	0.316	0.256	0.146	0.111
DIN磨耗指数	112	117	121	125	127
100 $^\circ\text{C} \times 48 \text{ h}$ 老化后					
邵尔A型硬度/度	71	72	72	73	74
100%定伸应力/MPa	3.31	3.79	4.21	4.81	4.18
300%定伸应力/MPa	13.24	14.69	15.85	17.61	16.04
拉伸强度/MPa	21.56	21.89	22.06	23.18	22.13
拉伸伸长率/%	463	458	431	418	415
拉伸永久变形/%	20	21	20	22	21
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	97	92	88	85	84
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.590	0.510	0.393	0.267	0.216
DIN磨耗指数	101	102	104	106	107

注:硫化条件为 $151^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$ 。

从表3可以看出:随着碳纳米材料用量的增大,硫化胶的定伸应力和拉伸强度先增大后减小,3[#]配方硫化胶的定伸应力和拉伸强度最大。碳纳米管以不同形态分散于橡胶基体中,弯曲部分不能有效传递应力,能起作用的只有长直部分的碳

纳米管;随着碳纳米管用量的增大,长直碳纳米管数量增多,粒子间距变小,橡胶分子链更易搭接在碳纳米管表面,在拉伸过程中,橡胶分子链通过滑移作用产生了很多平行排列的伸直结构,使硫化胶的拉伸强度增大^[3]。当碳纳米材料用量较大时会有部分碳纳米管团聚,容易产生应力集中,因此拉伸强度减小,撕裂强度略有减小,耐磨性能明显提高。碳纳米管具有较大的比表面积,其纳米粒子可在橡胶基体中增加额外的物理交联缠结,因此硫化胶的硬度明显增大。

2.3 加工性能

不同碳纳米材料用量混炼胶的应变扫描曲线如图1所示,其中 G' 为储能模量, ε 为应变。

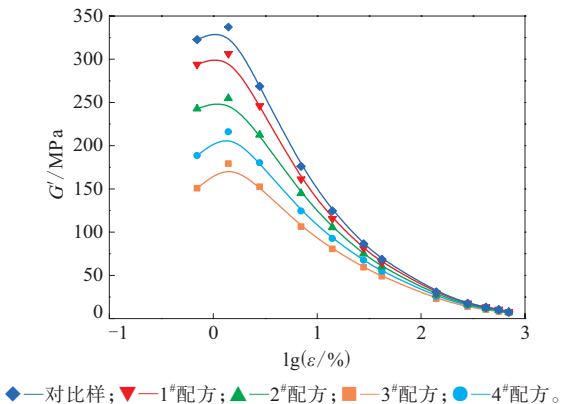


图1 不同碳纳米材料用量混炼胶的应变扫描曲线

从图1可以看出,混炼胶刚开始混炼时,填料分散不好,填料间会形成连续相,相互作用力增大,生热升高,因此开始的 G' 增大,但是在大形变时会破坏其网络结构, G' 急剧下降。在低应变下,加入碳纳米材料的混炼胶的 G' 低于对比样混炼胶,并且随着应变的增大,加入碳纳米材料的混炼胶的 G' 降速低于对比样混炼胶。通常用低应变和高应变下的 G' 差值($\Delta G'$)来表征Payne效应^[4]。

对比样胶料的 $\Delta G'$ 为330.42 MPa,1#—4#配方胶料的 $\Delta G'$ 分别为298.42,246.42,171.42,209.42 MPa。可以看出,随着碳纳米材料用量的增大, $\Delta G'$ 先减小后增大,Payne效应先减弱后增强,说明采用湿法混炼工艺可改善补强体系的分散性,但碳纳米材料用量较大时,碳纳米管易出现缠结,增稠作用明显,使补强体系的分散性变差,加工性能下降,这与胶料的硫化特性测试结果相

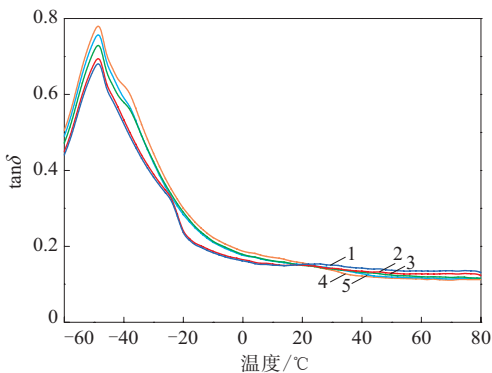
一致。

2.4 动态力学性能

不同碳纳米材料用量硫化胶的损耗因子($\tan\delta$)和DMA曲线如表4和图2所示。

表4 不同碳纳米材料用量硫化胶的 $\tan\delta$

温度/℃	对比样	配方编号			
		1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
0	0.161 8	0.164 8	0.176 2	0.177 3	0.176 8
60	0.134 7	0.127 0	0.119 8	0.115 5	0.118 4



1—对比样;2—1[#]配方;3—2[#]配方;4—3[#]配方;5—4[#]配方。

图2 不同碳纳米材料用量硫化胶的DMA曲线

从表4可以看出:0℃时的 $\tan\delta$ 基本一致,其中3[#]配方硫化胶的 $\tan\delta$ 最大,说明其抗湿滑性和湿地操控性最好;随着碳纳米材料用量的增大,硫化胶在60℃时的 $\tan\delta$ 先减小后增大,碳纳米材料用量较大时,碳纳米管易出现缠结,增稠作用明显,硫化胶流动性变差, $\tan\delta$ 增大,3[#]配方硫化胶在60℃时的 $\tan\delta$ 最小,说明滞后损失最低。与对比样相比,3[#]配方硫化胶的滞后损失可降低14%左右。高温区的 $\tan\delta$ 减小,说明轮胎的动态生热较低,可延长轮胎的使用寿命^[5]。从图2可以看出,在低温区(−45℃左右)出现了损耗因子峰值($\tan\delta_{\max}$),这是NR的玻璃化转变峰。随着碳纳米材料用量的增大,硫化胶的 $\tan\delta_{\max}$ 先增大后减小,3[#]配方硫化胶达到最大值。这可能是由于碳纳米材料混炼胶中的炭黑分散性较好,交联密度较大,这与 $F_{\max}-F_L$ 相符。

2.5 压缩生热

碳纳米材料用量对硫化胶压缩生热的影响如图3所示。

从图3可以看出,随着碳纳米材料用量的增

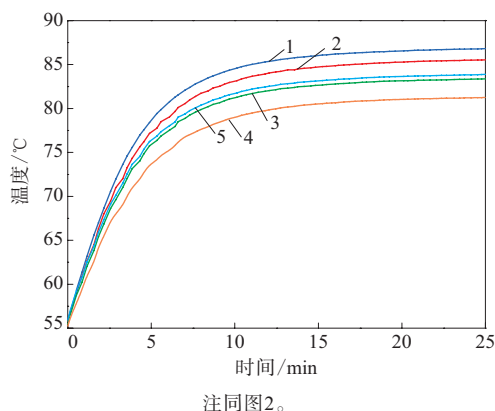


图3 碳纳米材料用量对硫化胶压缩生热的影响

大,硫化胶的压缩生热先降低后升高,碳纳米材料用量较大时,碳纳米管易出现缠结,碳纳米管与橡胶分子间的摩擦力增大,生热升高。3[#]配方硫化胶的生热最低,这与DMA测试结果相一致。

2.6 成本分析

按现行原材料价格计算,3[#]配方可降低胶料成本 $0.15 \text{元} \cdot \text{kg}^{-1}$,以100万条12R22.5全钢载重子午线轮胎计算,每年可降低成本约200万元,经济效益显著;同时,采用试验配方胶料可以大量消化废旧轮胎热裂解产生的裂解炭黑,从而有效解决了“黑色污染”问题。

3 结论

(1)在全钢载重子午线轮胎胎面胶中加入碳纳米材料,随着碳纳米材料用量的增大,胶料的门尼焦烧时间延长,交联密度增大,硫化速度加快。

(2)随着碳纳米材料用量的增大,硫化胶的定伸应力和拉伸强度先增大后减小,耐磨性能提高,滞后损失和压缩生热先减小后增大,其中3[#]配方胶料的综合性能最优。

(3)加入碳纳米材料可降低胶料成本,并可大量消化废旧轮胎裂解炭黑,有效解决了“黑色污染”问题,具有显著的经济效益和社会效益。

参考文献:

- [1] 杨春影,岳鹏远,井玉,等.碳纳米管在子午线轮胎胎面胶中的应用[J].特种橡胶制品,2017,38(2):26-30.
- [2] 陈家辉,黄黔,黄凯.碳纳米管在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用[J].轮胎工业,2017,37(5):281-284.
- [3] 秘彤,卢咏来,路树萍,等.碳纳米管/天然橡胶复合材料的性能研究[J].橡胶工业,2015,62(3):133-138.
- [4] 战艳虎,孟艳艳,夏和生.不同维数填料对橡胶Payne效应的影响[J].高分子材料科学与工程,2017,33(1):92-96.
- [5] 高世双,陈义中,黎宁,等.裂解炭黑在轮胎气密层中的应用[J].轮胎工业,2018,38(1):35-37.

收稿日期:2018-07-05

Application of Carbon Nanomaterials in Tread Compound of Truck and Bus Radial Tire

HUANG Yigang, WANG Jing, WANG Yue, WANG Jiangong, ZHANG Jing, LI Zhipeng

(Qingdao Doublestar Tire Industrial Co., Ltd, Qingdao 266400, China)

Abstract: The carbon nanomaterials were prepared by wet mixing process, and its application in the tread compound of truck and bus radial tire was investigated. The results showed that, as the addition level of carbon nanomaterials increased, the Mooney scorching time of the compound was extended, the crosslinking density increased, and the curing rate was faster, the modulus and tensile strength of the vulcanizate increased at first and then decreased, the tear strength decreased slightly, and the wear resistance improved, the hysteresis loss and compression heat build-up decreased at first and then increased. When the dosage ratio of NR/carbon nanomaterials/carbon black N234/silica was 25/112.5/8.5/10, the comprehensive properties of the compound was the best and the cost reduced.

Key words: carbon nanomaterials; truck and bus radial tire; tread compound; dynamic mechanical properties; wear resistance