

碳纳米管在越野子午线轮胎胎面胶中的应用

苏长艳¹, 车永兴²

(1. 三橡股份有限公司, 辽宁 沈阳 110144; 2. 中国橡胶工业协会, 北京 100107)

摘要: 研究碳纳米管对越野子午线轮胎胎面胶性能的影响。结果表明: 随着碳纳米管用量增大, 胎面胶的 t_{s1} 和 t_{90} 略有缩短, 硬度、300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度提高, 耐热空气老化和耐臭氧老化性能没有明显变化, 生热提高; 碳纳米管用量为1份的胎面胶具有较好的物理性能和耐磨性能, 较低的生热, 用其制备的胎面胶生产的越野子午线轮胎耐久性能较好。

关键词: 碳纳米管; 越野子午线轮胎; 胎面胶; 耐磨性能; 耐久性能

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ336.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-5448(2018)12-20-04

碳纳米管又称巴基管, 1991年在日本正式被发现, 分多壁碳纳米管和单壁碳纳米管两种。由于碳纳米管中碳原子主要为杂化碳原子, 使碳纳米管具有高模量和高强度^[1]。碳纳米管的力学性能十分突出, 理论计算表明, 其抗拉强度达到50~200 GPa, 是钢的100倍, 但是其密度却只有钢的1/6。碳纳米管的结构是比较完整的碳网格, 且缺陷很少。理论计算表明, 碳纳米管的弹性模量与其直径和螺旋角无关, 弹性模量和剪切模量与金刚石相当。由于碳纳米管具有较大的长径比, 较低的密度, 很高的轴向强度和刚度, 因此被看作理想的复合材料增强相。优良的力学性能使得碳纳米管具有广阔的应用前景^[2]。

车辆行驶时轮胎胎面与地面直接接触, 由于具有越野功能的车辆经常在地形复杂的路况行驶, 这就对其轮胎性能, 尤其是胎面胶的耐磨性能和抗刺扎性能提出了更加苛刻的要求^[3-4]。

为进一步提高越野子午线轮胎胎面胶的性能, 本工作研究碳纳米管对其胎面胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), SCR5, 海南琼岛橡胶有限公司产品; 炭黑N115, 大石桥辽滨炭黑有限公司产

品; 碳纳米管, 山东大展纳米材料有限公司产品。

1.2 配方

NR 100, 炭黑N115 40, 白炭黑 12, 氧化锌 3.5, 硬脂酸 2, 偶联剂TESPT 3, 防老剂4020 2, 防护蜡 1, 防老剂RD 1.5, 芳烃油 5, 防焦剂CTP 0.2, 硫黄 1, 促进剂TBBS 1.5, 碳纳米管 变量。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机, 上海科达橡塑机械有限公司产品; XM-160型密炼机, 软控股份有限公司产品; QLB350×350×2型25 t平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂有限公司产品; MV2-90E型门尼粘度仪, 无锡蠡园电子化工设备有限公司产品; MD-3000AS型无转子硫化仪、GT-AI-7000S型电子拉力机、RH-2000型压缩生热试验机和GT-7012-A型阿克隆磨耗机, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品; 热空气老化试验箱, 大连试验设备厂产品; LX-A型橡胶硬度计, 上海险峰电影机械厂产品; 轮胎耐久试验机, 青岛高校测控技术有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验

先将NR在开炼机上塑炼, 再加入碳纳米管制成母胶, 待母胶包辊后依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂等小料, 待混合均匀后加入炭黑和白炭黑, 左右各割胶3次, 混炼均匀, 加入芳烃油, 左右割胶3次, 混炼均匀, 加入硫黄、促进剂、防焦剂, 待混炼均

作者简介: 苏长艳(1982—), 女, 辽宁朝阳人, 三橡股份有限公司工程师, 硕士, 主要从事轮胎配方研究和管理工作。

E-mail: suchangyan211302@163.com

匀后将辊距调至1 mm,薄通6次,打三角包,下片,停放8 h,制片硫化。

1.4.2 大配合试验

胶料采用两段混炼工艺进行混炼。一段混炼在密炼机中进行,转子转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:NR塑炼胶(含碳纳米管)、小料→压压砣→提压砣→炭黑和白炭黑→压压砣(40 s)→提压砣→芳烃油→压压砣(40 s)→提压砣→压压砣→排胶($160 \text{ }^\circ\text{C}$);二段混炼也在密炼机中进行,转子转速为 $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:一段混炼胶、硫黄、促进剂、防焦剂→压压砣(30 s)→提压砣→压压砣(30 s)→提压砣→排胶($105 \text{ }^\circ\text{C}$)。

1.5 性能测试

耐臭氧老化性能按照GB/T 7762—2014《硫化橡胶或热塑性橡胶 耐臭氧龟裂 静态拉伸试验》进行测试。温度为 $40 \text{ }^\circ\text{C}$,时间为72 h,臭氧体积分数为 5×10^{-7} ,湿度为65%,试样伸长率为20%。

成品耐久性能按照GB/T 4501—2016《载重汽车轮胎性能室内试验方法》进行测试。试验温度为 $28 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$,速度为 $48 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$,充气压力为750 kPa,额定负荷为1 850 kg,达到47 h后,以每小时增加10%负荷继续进行试验,持续行驶直至轮胎损坏,测试时间至少达到77 h。

胶料其他性能按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

碳纳米管的理化性能见表1。

从表1可以看出,碳纳米管的各项理化性能均达到企业标准。

2.2 小配合试验

2.2.1 门尼粘度和硫化特性

碳纳米管用量对胶料门尼粘度和硫化特性的

表1 碳纳米管的理化性能

项 目	测试值	企业标准
外观	黑色粉末状固体	黑色粉末状固体
灰分质量分数/ $\times 10^2$	2.38	≤ 2.50
电阻率/ $(\mu\Omega \cdot \text{m})$	919.3	$800.0 \sim 1\ 100.0$
堆密度/ $(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	0.061	$0.060 \sim 0.090$
比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	277.6	$250 \sim 290$
$D_{50}^{(1)}/\mu\text{m}$	9.865	< 10

注:1) 累积分布百分数达到50%的粒径。

影响如表2所示。

表2 碳纳米管用量对胶料门尼粘度和硫化特性的影响

项 目	碳纳米管用量/份					
	0	1	2	3	4	5
门尼粘度[ML(1+4) $100 \text{ }^\circ\text{C}$]	71	72	73	79	84	88
硫化仪数据($151 \text{ }^\circ\text{C}$)						
$F_L/(\text{N} \cdot \text{m})$	0.26	0.28	0.31	0.31	0.33	0.37
$F_{\text{max}}/(\text{N} \cdot \text{m})$	1.67	1.74	1.85	1.91	1.98	2.05
$F_{\text{max}} - F_L/(\text{N} \cdot \text{m})$	1.41	1.46	1.54	1.60	1.65	1.68
t_{s1}/min	4.20	3.95	3.78	3.09	2.47	2.16
t_{90}/min	12.07	11.88	11.72	11.68	11.65	11.58

由表2可以看出:随着碳纳米管用量增大,胶料的门尼粘度增大,加工性能变差; F_L 提高,表明胶料的初始粘度变大,这与门尼粘度的变化趋势一致; F_{max} 和 $F_{\text{max}} - F_L$ 提高,表明胶料的交联密度增大; t_{s1} 和 t_{90} 缩短,表明碳纳米管能够加快胶料的硫化速度。

2.2.2 物理性能

碳纳米管用量对胶料物理性能的影响见表3。

表3 碳纳米管用量对胶料物理性能的影响

项 目	碳纳米管用量/份					
	0	1	2	3	4	5
邵尔A型硬度/度	65	67	68	71	73	74
300%定伸应力/MPa	14.3	14.7	15.3	15.5	15.6	16.7
拉伸强度/MPa	29.5	29.9	29.8	28.8	28.3	27.7
拉伸伸长率/%	498	519	513	499	487	469
拉断永久变形/%	24	26	28	28	30	30
撕裂强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	153	196	178	174	163	161

注:硫化条件为 $150 \text{ }^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$ 。

由表3可以看出:随着碳纳米管用量增大,胶料的硬度和300%定伸应力均呈提高趋势;拉伸强度和撕裂强度先提高后降低,碳纳米管用量为1份时,胶料的拉伸强度和撕裂强度最高;碳纳米管用量小于3份时,胶料的拉断伸长率略有提高,当碳纳米管用量大于3份时,胶料的拉断伸长率显著降低。综合来看,当碳纳米管用量为1份时,胶料的物理性能较好。

2.2.3 耐老化性能

碳纳米管用量对胶料耐老化性能的影响见表4。

热氧老化可导致高分子材料分子链断裂、交联以及化学结构或侧链发生变化等。由表4可以看出,热空气老化后,加入与未加入碳纳米管的胶料硬度和300%定伸应力提高,拉伸强度和拉断伸

表4 碳纳米管用量对胶料耐老化性能的影响

项 目	碳纳米管用量/份					
	0	1	2	3	4	5
100℃×24 h热空气						
老化后						
邵尔A型硬度/度	68	69	71	73	74	75
300%定伸应力/MPa	16.8	17.1	17.6	18.0	18.0	18.3
拉伸强度/MPa	26.9	27.8	26.8	26.2	25.8	24.5
保持率/%	91	93	90	91	91	88
拉断伸长率/%	456	458	449	436	427	421
保持率/%	91	88	87	87	88	90
拉断永久变形/%	22	24	20	24	24	22
臭氧老化后裂纹	无	无	无	无	无	无

长率降低,拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率没有明显差别,这表明碳纳米管的加入对胶料的耐热空气老化性能没有明显影响。

臭氧老化对高分子材料的影响不容忽视,主要表现为发生臭氧龟裂,尤其对于胎面胶而言,产生龟裂后将严重影响耐磨性能。由表4可见,加入与未加入碳纳米管的胶料臭氧老化后没有出现裂纹,表明碳纳米管对胶料的耐臭氧老化性能影响不大。

2.2.4 耐磨性能和生热

碳纳米管用量对胶料耐磨性能和生热的影响见表5。

表5 碳纳米管用量对胶料耐磨性能和生热的影响

项 目	碳纳米管用量/份					
	0	1	2	3	4	5
阿克隆磨耗量/cm ³	0.35	0.26	0.27	0.31	0.32	0.35
温升/℃	36	40	45	51	53	58

从表5可以看出:随着碳纳米管用量增大,胶料的阿克隆磨耗量先减小后增大,胶料的生热提高;碳纳米管用量为1份的胶料耐磨性能最好,生热较低。

2.3 大配合试验

为进一步验证碳纳米管的实际使用效果,选用碳纳米管用量为1份的试验配方进行大配合试验,并与生产配方(未加碳纳米管的配方)进行对比,结果见表6。

从表6可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方胶料的 F_L 和 F_{max} 相差不大, t_{s1} 和 t_{90} 略有缩短;硬度、300%定伸应力和拉伸强度提高,拉断伸长率和拉断永久变形略有降低,撕裂强度提高显著;热空气老化后强伸性能仍较好,拉断永久变形仍较

表6 大配合试验结果

项 目	试验配方	生产配方
硫化仪数据(150℃)		
$F_L/(N \cdot m)$	0.26	0.25
$F_{max}/(N \cdot m)$	1.69	1.66
t_{s1}/min	4.32	4.56
t_{90}/min	12.78	13.15
硫化胶性能(150℃×30 min)		
邵尔A型硬度/度	66	65
300%定伸应力/MPa	15.8	15.4
拉伸强度/MPa	30.2	28.7
拉断伸长率/%	498	512
拉断永久变形/%	24	26
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	205	148
100℃×24 h热空气老化后		
邵尔A型硬度/度	70	69
300%定伸应力/MPa	18.0	17.5
拉伸强度/MPa	28.1	26.5
拉断伸长率/%	448	454
拉断永久变形/%	20	22

小。大配合试验与小配合试验结果趋势一致。

2.4 成品性能

采用试验配方与生产配方胶料各生产一条14.00R20越野子午线轮胎,成型工艺和硫化工艺均与正常生产工艺相同,并分别对成品轮胎的胎面胶性能和耐久性能进行测试。

2.4.1 物理性能

胎面胶的物理性能见表7。

由表7可知,与生产轮胎胎面胶相比,试验轮胎胎面胶的硬度、300%定伸应力和拉伸强度均略高,拉断永久变形较小,物理性能优异。

2.4.2 耐久性能

成品轮胎的耐久性能试验结果如表8所示。

从表8可以看出,与生产轮胎相比,试验轮胎的耐久性能较好。

表7 成品轮胎胎面胶物理性能

项 目	试验轮胎	生产轮胎
邵尔A型硬度/度	64	63
300%定伸应力/MPa	17.5	16.7
拉伸强度/MPa	28.9	27.8
拉断伸长率/%	464	478
拉断永久变形/%	20	22

表8 成品轮胎的耐久性能试验结果

项 目	试验轮胎	生产轮胎
累计行驶时间/h	108	94
轮胎损坏时状况	胎肩脱层	胎冠脱层

3 结论

(1) 随着碳纳米管用量增大,胶料的 t_{s1} 和 t_{90} 略有缩短,硬度、300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度提高;碳纳米管用量为1份的胶料物理性能最好。

(2) 随着碳纳米管用量增大,胶料耐热空气老化和耐臭氧老化性能没有明显变化,生热提高,碳纳米管用量为1份的胶料具有较好的耐磨性能和较低的生热。

(3) 采用添加1份碳纳米管的胎面胶制备的越

野子午线轮胎耐久性能较好。

参考文献:

- [1] 吴宁. 碳纳米管填充改善轮胎胎肩胶性能的研究[D]. 北京:北京化工大学,2010.
- [2] 张立群. 橡胶的纳米增强及纳米复合技术[J]. 合成橡胶工业, 2000,23(2):71-77.
- [3] 陈家辉. 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.
- [4] 何燕,曹志芳,马连湘,等. 碳纳米管类型对天然橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2017,64(10):602-606.

收稿日期:2018-07-08

Application of Carbon Nanotubes in Tread Compound of Cross-country Radial Tire

SU Changyan¹, CHE Yongxing²

(1. T-rubber Co., Ltd, Shenyang 110144, China; 2. China Rubber Industry Association, Beijing 100107, China)

Abstract: The influence of carbon nanotubes on the properties of the tread compound of cross-country radial tire was investigated. The results showed that, with the amount of carbon nanotubes increasing, the scorch time t_{s1} and optimum cure time t_{90} of the compound were shortened, Shore A hardness, modulus at 300% elongation, tensile strength and tear strength were improved, heat air aging resistance and ozone aging resistance changed little, and heat build-up increased. When carbon nanotubes amount was 1 phr, the physical properties and wear resistance of the compound were good, and heat build-up was low. The endurance performance of the cross-country radial tire was improved by adding 1 phr carbon nanotubes in the tread compound.

Key words: carbon nanotubes; cross-country radial tire; tread compound; wear resistance; endurance performance

我国对原产于韩国和日本的丁腈橡胶征收反倾销税

中图分类号:TQ333.7 文献标志码:D

我国商务部11月8日发布公告,自2018年11月9日起,对原产于韩国和日本的进口丁腈橡胶征收反倾销税,实施期限自2018年11月9日起5年。该产品归在《中华人民共和国进出口税则》税则号40025910和40025990项下。

根据公告,对各公司征收的反倾销税税率如下:韩国公司锦湖石油化学株式会社 12.0%,(株)LG化学 15.0%,其他韩国公司 37.3%,日本瑞翁株式会社 28.1%,JSR株式会社 16.0%,其他日本公司 56.4%。

2017年11月9日,商务部发布2017年第74号公告,决定对原产于韩国和日本的进口丁腈橡胶进行反倾销立案调查。2018年7月16日,调查机关发布初裁公告,初步认定原产于韩国和日本的进口丁腈橡胶存在倾销,国内丁腈橡胶产业受到了实质损害,而且倾销与实质损害之间存在因果关系。初步裁定后,调查机关对倾销和倾销幅度、损害和损害程度以及倾销与损害之间的因果关系进行了继续调查,并做出了最终裁定。

丁腈橡胶耐油性能和物理性能优异,广泛应用于各种耐油制品,如O形圈、油封、胶管、软管、垫圈、胶辊、鞋底、输送带以及保温发泡管等。

(本刊编辑部)