

多壁碳纳米管GC-21在全钢巨型工程机械子午线轮胎胎面胶中的应用

余团清,黄晶晶,王剑峰,林杰,黄旭,郭丽姿,徐泽照

(海安橡胶集团股份有限公司,福建莆田 351254)

摘要:研究多壁碳纳米管GC-21在全钢巨型工程机械子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明:在胎面胶中以多壁碳纳米管GC-21部分替代炭黑N234,可改善胶料的导热性能,提高胶料的定伸应力、拉伸强度、耐磨性能和抗撕裂性能,胶料生热降低;成品轮胎的内部温度降低,使用寿命延长。

关键词:多壁碳纳米管;全钢巨型工程机械子午线轮胎;胎面胶;导热性能;耐磨性能;抗撕裂性能

中图分类号:TQ330.38⁺3

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2023)02-0096-05

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2023.02.0096



OSID 开放科学标识码
(扫码与作者交流)

全钢巨型工程机械子午线轮胎使用现场条件苛刻、负荷能力大、行驶时间长,在行驶中TKPH值(轮胎负荷与车速的乘积)经常超标,其胎面胶直接与地面摩擦、冲击,成为影响轮胎内部生热的主要因素之一。巨型工程机械轮胎胎面胶厚度较大,橡胶的粘弹特性使得胶料在周期性负荷下生热较大,热量不易分散,从而引起其物理性能下降,造成轮胎早期热剥离、脱空等现象^[1]。

碳纳米管由单层或多层石墨片卷曲而成,其横截面呈现多边椭圆形无缝纳米管层状结构。自1991年日本科学家发现碳纳米管以来,其凭借超高强度和模量、良好的韧性、导电性、导热性成为材料科学领域的研究热点^[2]。多壁碳纳米管GC-21为垂直定向阵列多壁碳纳米管的湿法造粒产品,比表面积为 $282\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。湿法造粒对碳纳米管有预分散的作用,是实现其导热性和高力学性能的基础,且提高了加工安全性,解决了碳纳米管使用过程中的扬尘等问题,提高了碳纳米管在橡胶中的分散效果。

本工作主要研究多壁碳纳米管GC-21在全钢巨型工程机械子午线轮胎胎面胶中的应用,探讨

其对胎面胶导热性能、耐磨性能和抗撕裂性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),3[#]烟胶片,泰国产品;炭黑N234,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;易分散NEWSIL[®]175FFG白炭黑,确成硅化学股份有限公司产品;氧化锌,泉州中泰锌业有限公司产品;多壁碳纳米管GC-21,山东大展纳米材料有限公司产品;防老剂4020和防老剂RD,圣奥化学科技有限公司产品;B型防护蜡,莱茵化学(青岛)有限公司产品。

1.2 配方

为减少多壁碳纳米管GC-21高力学性能的影响,按照1份多壁碳纳米管代替2份炭黑N234的原则设计配方,生产配方(1[#]配方)和试验配方(2[#]—4[#]配方)如表1所示。

1.3 主要设备和仪器

X(S)M-1.5×(10~100)型智能实验密炼机和XK-160型开炼机,大连橡胶塑料机械股份有限公司产品;GK-270N型和GK-400N型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;GH-50T型平板硫化机,泉州金鹰机械有限公司产品;GT-M2000A型无转子硫化仪,高铁检测仪器(东莞)

作者简介:余团清(1984—),男,福建莆田人,海安橡胶集团股份有限公司工程师,学士,主要从事全钢巨型工程机械子午线轮胎的配方设计工作。

E-mail:54590770@qq.com

表1 生产配方和试验配方 份

组 分	1#配方	2#配方	3#配方	4#配方
NR	100	100	100	100
炭黑N234	45	41	39	37
白炭黑NEWSIL®175FFG	10	10	10	10
多壁碳纳米管GC-21	0	2	3	4
其他	16	16	16	16

有限公司产品;UT-2080型拉力试验机、UD-3500型炭黑分散仪、UM-2050型门尼粘度仪,中国台湾优肯科技股份有限公司产品;LX-A型硬度计和JC-1076型阿克隆磨耗机,江都市精成测试仪器有限公司产品;橡胶压缩生热试验机,北京澳玛琦科技发展有限公司产品;JTKD-Ⅱ型快速导热系数测试仪,北京世纪建通科技股份有限公司产品。

1.4 混炼工艺

1.4.1 小配合试验

小配合试验胶料采用4段混炼工艺。
一段、二段和三段混炼在X(S)M-1.5×(10~100)型智能实验密炼机中进行,初始温度为70℃。一段混炼转子转速为70 r·min⁻¹,压砵压力为0.7 MPa,混炼工艺为:加入生胶→压压砵,混炼60 s→提压砵,清扫5 s→压压砵,混炼40 s→排胶[(155±5)℃];二段混炼转子转速为65 r·min⁻¹,压砵压力为0.65 MPa,混炼工艺为:加入一段混炼胶→压压砵,混炼30 s→加入2/3炭黑、白炭黑、多壁碳纳米管GC-21和除防老剂以外的小料→压压砵,混炼50 s→提压砵,清扫5 s→压压砵,混炼40 s→排胶[(160±5)℃];三段混炼转子转速为50 r·min⁻¹,压砵压力为0.6 MPa,混炼工艺为:加入二段混炼胶→压压砵,混炼30 s→加入剩余1/3炭黑、防老剂4020和防老剂RD→压压砵,混炼50 s→提压砵,清扫5 s→压压砵,混炼30 s→排胶[(155±5)℃];四段混炼在XK-160型开炼机上进行,混炼工艺为:加入三段混炼胶→加入促进剂、硫黄和防焦剂→混炼均匀→左右割刀各3次→打三角包3次→下片。各段混炼胶料停放时间不少于8 h。

1.4.2 大配合试验

大配合试验胶料采用4段混炼工艺。
一段、二段和三段混炼在GK-400N型密炼机中进行,转子转速为40 r·min⁻¹,压砵压力为0.5

MPa。一段、二段和三段混炼的加料顺序和工艺要求分别与小配合试验一段、二段和三段混炼相同。

终炼在GK-270N型密炼机中进行,初始转子转速为30 r·min⁻¹,压砵压力为0.3 MPa,混炼工艺为:加入三段混炼胶、促进剂、硫黄和防焦剂→混炼40 s→清扫5 s→转子转速降为20 r·min⁻¹,压砵压力为0.2 MPa→混炼30 s→排胶(105℃)。

1.5 性能测试

(1)硫化特性。采用无转子硫化仪进行测试,试验温度为143℃,时间为120 min。

(2)胶料的物理性能均按相应的国家标准进行测试。

(3)橡胶导热系数。采用JTKD-Ⅱ型快速导热系数测试仪进行测试,测试方法为瞬态法,利用试样非稳态传热的物理特性,通过附带加热和高精度温度传感器的测试膜,对试样表面的温度变化率进行高速采集,数值越大代表胶料的导热性能越好。

2 结果与讨论

2.1 小配合试验

2.1.1 硫化特性

小配合试验胶料的硫化特性如表2所示。

表2 小配合试验胶料的硫化特性(143℃)

项 目	1#配方	2#配方	3#配方	4#配方
$F_L/(dN \cdot m)$	5.04	5.12	6.94	7.31
$F_{max}/(dN \cdot m)$	25.36	26.34	29.48	30.61
t_{10}/min	7.28	6.28	5.54	5.35
t_{50}/min	12.22	12.12	13.02	13.49
t_{90}/min	21.00	20.78	21.12	21.55
t_{100}/min	51.52	52.86	52.53	52.24

从表2可以看出,与未加入多壁碳纳米管GC-21的胶料相比,加入多壁碳纳米管GC-21胶料的硫化诱导期缩短,硫化速度略有减慢, F_{max} 提高。 F_{max} 可在一定程度上反映胶料交联密度的大小,随着多壁碳纳米管GC-21用量的增大,其 F_{max} 提高,分析原因为多壁碳纳米管GC-21具有较好的导热性,加入之后提高了胶料硫化过程中的热量流动速率,起到了促进硫化的作用。当多壁碳纳米管GC-21用量增大后,酸性多壁碳纳米管会吸附中性促进剂TBBS,延迟硫化,硫化时间随多壁碳

纳米管GC-21用量的增大而延长^[2]。

2.1.2 物理性能

考察正硫化 and 过硫化状态下,小配合试验胶

料的物理性能,结果如表3所示。

从表3可以看出:无论是正硫化还是过硫化状态下,与未加入多壁碳纳米管GC-21的胶料相比,

表3 小配合试验胶料的物理性能

项 目	1 [#] 配方		2 [#] 配方		3 [#] 配方		4 [#] 配方	
硫化时间(143 ℃)/min	50	120	50	120	50	120	50	120
邵尔A型硬度/度	67	68	71	72	72	73	70	71
100%定伸应力/MPa	2.30	2.31	3.10	3.12	3.25	3.42	2.98	3.08
300%定伸应力/MPa	11.25	11.54	12.03	12.02	12.35	12.44	11.78	11.87
拉伸强度/MPa	28.24	25.95	28.45	26.25	29.13	27.76	27.21	25.63
拉断伸长率/%	596	558	599	556	589	568	596	576
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	142	135	150	141	154	145	145	138
阿克隆磨耗量/cm ³		0.194		0.181		0.179		0.182
压缩生热 ¹⁾ /℃	30.1	31.4	30.5	31.8	30.8	32.0	32.5	33.1
热导率/[W·(m·K) ⁻¹]		0.233 5		0.254 2		0.269 4		0.251 8

注:1)冲程 4.45 mm,负荷 1 MPa,恒温室温度 55 ℃,压缩频率 30 Hz。

加入多壁碳纳米管GC-21胶料的邵尔A型硬度和定伸应力增大,随着多壁碳纳米管GC-21用量的增大,胶料的邵尔A型硬度和定伸应力先增大后减小,当多壁碳纳米管GC-21用量为3份时,胶料的定伸应力和拉伸强度提高最明显,填充效果最好;分析认为多壁碳纳米管GC-21具有高比表面积,其纳米粒子可在橡胶基中增加额外的物理交联,使得材料硬度和模量明显增大。此外,随着多壁碳纳米管GC-21用量的增大,压缩生热增大,磨耗量变化不明显,撕裂强度和导热性能先提高后降低,当多壁碳纳米管GC-21用量为3份时,胶料的导热性能达到最佳,可比未加多壁碳纳米管GC-21的胶料提高15%。多壁碳纳米管GC-21以弯曲、长直形态和短直形态无规分散在橡胶基体中,其弯曲部分不能有效传递应力,而真正起作用的是长直部分;随着多壁碳纳米管GC-21用量的增大,长直碳纳米管的数量增多,粒子间距离变小,橡胶分子链更加容易搭接在碳纳米管表面,因此在拉伸过程中橡胶分子链通过滑移作用产生了许多平行排列的伸直结构,因此使胶料的拉伸强度和抗撕裂性能提高^[3-6]。当多壁碳纳米管GC-21用量超过3份时,部分碳纳米管团聚,容易产生应力集中,则胶料的拉伸强度减小。

2.2 大配合试验

根据小配合试验结果,为进一步验证多壁碳纳米管GC-21在胎面胶中的应用效果,将1[#]与3[#]配

方进行了大配合试验对比。

2.2.1 硫化特性

大配合试验胶料的硫化特性如表4所示。

表4 大配合试验胶料的硫化特性(143 ℃)

项 目	1 [#] 配方	3 [#] 配方
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	84	84
F _L /(dN·m)	4.33	5.08
F _{max} /(dN·m)	22.90	25.51
t ₁₀ /min	9.46	4.56
t ₅₀ /min	14.14	14.26
t ₉₀ /min	24.13	24.48
t ₁₀₀ /min	46.40	47.29

从表4可以看出:大配合试验胶料的硫化特性与小配合试验基本一致;加入多壁碳纳米管GC-21的胶料门尼粘度略高,不影响胶料缠绕加工性能。

2.2.2 物理性能

大配合试验胶料的物理性能如表5所示。

从表5可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

2.2.3 炭黑分散性

大配合试验胶料炭黑的分散性如图1和表6所示,炭黑的分散性按照ISO 11345—2006《橡胶 炭黑和炭黑/二氧化硅分散体的评估 快速比较法》进行测试。

从图1和表6可以看出:与1[#]配方胶料相比,3[#]配方胶料的Y值较小,X值较大,说明炭黑分散性能较好,分散均匀程度较高,分析认为是由于多

表5 大配合试验胶料的物理性能

项 目	1 [#] 配方		3 [#] 配方	
硫化时间 (143 ℃)/min	50	120	50	120
邵尔A型硬度/度	66	67	70	72
100%定伸应力/MPa	1.89	2.27	2.86	3.53
300%定伸应力/MPa	10.65	12.87	12.32	14.28
拉伸强度/MPa	27.11	26.57	28.49	27.90
拉断伸长率/%	601	553	582	537
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	141	144	150	152
阿克隆磨耗量/cm ³		0.198		0.186
压缩生热 ¹⁾ /℃	25.6	26.0	26.3	26.8
热导率/[W·(m·K) ⁻¹]		0.237 6		0.268 9

注:同表3。



(a) 1[#]配方



(b) 3[#]配方

图1 胶料中炭黑的分散性

表6 大配合试验胶料中炭黑分散度

项 目	1 [#] 配方	3 [#] 配方
X值	6.31	7.12
Y值	4.26	3.25

壁碳纳米管GC-21具有较高的力学性能,可减小炭黑在胶料中的用量,从而减少炭黑的团聚,使炭黑在胶料中分散均匀。

2.3 工艺性能

3[#]配方胶料的工艺性能如下。

(1)混炼胶表面光滑,韧性好,均匀致密,分散良好。

(2)成型缠绕工艺挤出的胎面胶表面光滑,尺寸稳定,无破边现象,粘合性能好,断面均匀致密。

2.4 成品轮胎性能

采用1[#]和3[#]配方各生产37.00R57全钢巨型工程机械子午线轮胎4条,在国内某矿山安装于同车型工程车辆进行对比,跟踪两种配方成品轮胎使用情况,结果如表7所示。

表7 成品轮胎矿山使用性能对比

项 目	1 [#] 配方轮胎	3 [#] 配方轮胎
负荷/t	190	190
累计行驶时间/d	156	156
剩余花纹深度/mm	78	83
胎面内部温度 ¹⁾ /℃		
连续行驶16 h	92	83
连续行驶20 h	98	85
试验结束时轮胎状况	未损坏	未损坏

注:1)胎面内部温度为打孔测温,测量工具为SWK-2型温度计,打孔深度为平均剩余花纹深度减去10 mm。

从表7可以看出,实际装车试验连续行驶16 h后,3[#]配方轮胎比1[#]配方轮胎胎面内部温度降低9℃,连续行驶20 h后胎面内部温度降低13℃,说明多壁碳纳米管GC-21在成品轮胎中能够取得较好的导热效果。

3 结论

在全钢巨型工程机械子午线轮胎胎面胶中加入3份多壁碳纳米管GC-21,可改善胶料的导热性能,提高胶料的定伸应力和拉伸强度、耐磨性能和抗撕裂性能,加工性能优异。成品轮胎胎面内部温度降低,能够较好地解决轮胎早期热剥离、脱空现象,延长轮胎的使用寿命。

参考文献:

[1] 余团清,张文标,黄晶晶,等.低生热界面活性剂B-206在全钢巨型工程机械子午线轮胎胎面胶中的应用[J].橡胶科技,2021,19(10):496-499.

[2] 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.

[3] 王丽,付文,林乐智,等.分散剂B-52对白炭黑/天然橡胶复合材料性能的影响[J].橡胶工业,2020,67(7):523-528.

[4] 何燕,高江姗,徐瑾,等.多壁碳纳米管对全钢子午线轮胎胎面胶性能的影响[J].橡胶工业,2018,65(1):74-77.

[5] 王岚.单层碳纳米管的功能化对轿车轮胎胎面胶料及其硫化胶性能的影响[J].世界橡胶工业,2017,44(11):28-31.

[6] 李丽霞.石墨烯/PMMA和多壁碳纳米管/PMMA复合材料的热降解动力学研究[J].塑料科技,2020,48(6):33-38.

Application of Multi-wall Carbon Nanotubes GC-21 in Tread Compound of Giant OTR Tire

YU Tuanqing, HUANG Jingjing, WANG Jianfeng, LIN Jie, HUANG Xu, GUO Lizi, XU Zezhao

(Haian Rubber Group Co., Ltd, Putian 351254, China)

Abstract: The application of multi-wall carbon nanotubes GC-21 in the tread compound of giant off-the-road (OTR) tire was studied. The results showed that replacing part of the carbon black N234 with multi-wall carbon nanotubes GC-21 in the tread compound could improve the thermal conductivity of the compound, increase the modulus, tensile strength, wear resistance and tear resistance of the compound, and reduce the heat build-up of the compound. As a result, the internal temperature of the finished tire was reduced and the service life was extended.

Key words: multi-wall carbon nanotubes; giant OTR tire; tread compound; thermal conductivity; wear resistance; tear resistance

玲珑轮胎两产品获奖

2022年12月23—24日,“2022中国汽车供应链峰会暨第七届铃轩奖盛典”在武汉举行,山东玲珑轮胎股份有限公司(简称玲珑轮胎)新能源汽车专用轮胎SPORT MASTER e和自修复静音绵一体化轮胎分别获得“量产·底盘类优秀奖”和“前瞻·底盘类优秀奖”两项大奖。

铃轩奖即中国汽车零部件年度贡献奖,2016年由《汽车商业评论》发起创办,评审团成员主要由国内主机厂采购和研发负责人组成。自创办以来,铃轩奖评选已成为中国汽车零部件产业的一大盛事。

2022年的铃轩奖以发掘同等技术条件下成本优先新供应链、发掘新全球化时代高科技供应链新力量、发掘电动智能化和网联化时代供应链新势力为任务,绘制中国汽车供应链竞争地图。

玲珑轮胎积极响应后疫情时代汽车行业对于成本的关注,同时加大研发力度,将绿色产品迭代升级。此次获得“前瞻·底盘类优秀奖”的自修复静音绵一体化轮胎通过搭载seal-in技术、LLST技术等多项独有技术,将轮胎自修复功能与静音功能有效结合,提升车辆的安全性和舒适性。

在电动化浪潮快速推进下,玲珑轮胎以新能源产品为科研主攻方向,此次获得“量产·底盘类

优秀奖”的SPORT MASTER e轮胎以全新设计解决了新能源汽车载荷较大问题;平衡轮廓技术以及低生热橡胶材料的应用,大幅度降低轮胎滚动阻力,延长整车续航里程约8%,助力汽车产业实现“双碳”目标。

(本刊编辑部)

一种轮胎用自动上料运输机

由山东银宝轮胎集团有限公司申请的专利(公布号 CN 114590587A,公布日期 2022-06-07)“一种轮胎用自动上料运输机”,提供的轮胎用自动上料运输机包括机架和旋转驱动元件,机架上连接有转动柱,内齿圈通过连接杆与转动柱连接,第1转动轴上连接有第1和第2不完全齿轮,第2不完全齿轮能够与内齿圈啮合连接;安装台通过连接架与内齿圈固定连接,安装台上连接有曲线导向轴,竖直伸缩杆上连接有旋转升降块,水平伸缩杆的伸缩端连接有套设在曲线导向轴外侧的移动块,移动块上连接有抵触板,第2转动轴上同轴固定连接有用从动齿轮,从动齿轮能够与第1不完全齿轮啮合连接,第2转动轴与竖直伸缩杆通过传动带连接。本发明中的移动块能够同时向外侧和下方进行移动,进而对轮胎进行固定,使用方便。

(本刊编辑部 马 晓)