石墨烯/废旧轮胎裂解炭黑在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用

王建功，黄义钢，王　静，王　越，张　静，李志鹏
（青岛双星轮胎工业有限公司，山东 青岛　266400）

摘要：研究石墨烯（GE）/废旧轮胎裂解炭黑在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明：随着GE用量的增大，胶料的焦烧时间缩短，硫化速度减慢，交联密度增大；硫化胶的硬度和定伸应力增大，拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均先增大后减小，拉断永久变形和回弹值减小，耐磨性能提高，压缩温升和永久变形增大；硫化胶的损耗因子（tanδ）峰值减小，0和60 ℃时的tanδ增大。

关键词：石墨烯；废旧轮胎；裂解炭黑；半钢子午线轮胎；胎面胶；耐磨性能；动态力学性能
中图分类号：TQ330.38；U463.341^{+}.4/.6　　**文章编号**：1006-8171(2019)03-0153-04
文献标志码：A　　**DOI**：10.12135/j.issn.1006-8171.2019.03.0153

废旧轮胎具有较强的抗生物、耐热和抗力学性能，难以自然降解，长时间存放于自然界中，会造成严重的污染，被称为“黑色污染”，带来严重的环境问题和社会问题[1]。近年来，对废旧轮胎进行热裂解处理，以达到回收再利用的目的，成为废旧轮胎利用的一种有效手段，具有很高的经济意义和社会意义[2]。废旧轮胎裂解炭黑是在高温缺氧条件下热裂解废旧轮胎后的黑色固体残渣，主要是添加在轮胎橡胶中的炭黑及少量其他杂质[3]。但前期工作及相关文献证明，裂解炭黑的表面化学活性低，无法与常用普通炭黑的补强性相比，其混炼胶性能亟需较好的改性方式予以弥补[4]。

石墨烯（简称GE）是一种单层碳原子通过sp^2杂化紧密堆积形成的二维蜂窝状晶格结构的新型碳材料[5]。由于GE单体间具有很强的范德华力，很难在橡胶乳液中共混均匀，通常先将GE氧化为氧化石墨烯，在橡胶乳液中分散均匀后再将其还原，制备GE/橡胶复合材料[6]。将其添加于胎面胶中，能明显提高胶料的物理性能、耐磨性能和抗刺扎性能，同时提高抗湿滑性能，降低滚动阻力等[7]。

本工作在前期研究基础上，将GE以预分散母胶粒的形式应用于已添加裂解炭黑的半钢子午线轮胎胎面胶中，弥补添加裂解炭黑造成的性能缺失，考察GE用量对胎面胶性能的影响，以期为GE和废旧轮胎裂解炭黑在轮胎中的应用提供指导。

作者简介：王建功（1991—），男，山东德州人，青岛双星轮胎工业有限公司工程师，硕士，主要从事子午线轮胎配方的研究。
E-mail：jiangongwang2015@163.com

1　实验

1.1　主要原材料

丁苯橡胶（SBR），牌号1502，中国石化齐鲁股份有限公司产品；溶聚丁苯橡胶（SSBR），牌号2564S，中国石油天然气股份有限公司产品；SBR，牌号1723，普利司通（惠州）合成橡胶有限公司产品；GE预分散母胶（GE分散于SBR胶乳中形成GE/SBR复合材料，其中GE质量分数为0.1，SBR质量分数为0.9），牌号Trustwell，成都创威新材料有限公司产品；炭黑N375，卡博特（中国）投资有限公司产品；裂解炭黑，双星伊克斯达科技有限公司产品；高分散性白炭黑，牌号1165MP，无锡确成硅化学有限公司产品；硅烷偶联剂TESPT，威海和谐硅业有限公司产品；环保芳烃油（TDAE），宁波汉圣化工有限公司产品。

1.2　试验配方

试验配方如表1所示。

1.3　主要设备和仪器

1.5 L BB-1600IM型密炼机，日本株式会社神户制钢所产品；BL-6175-AL型高低温开炼

表1 试验配方 份

组 分	配方编号			
	1#	2#	3#	4#
SBR1502	25.6	21.1	16.9	12.1
SBR1723	57.1	57.1	57.1	57.1
SSBR2564S	45.2	45.2	45.2	45.2
GE预分散母胶	0	5	10	15
GE	0	0.5	1	1.5
SBR	0	4.5	9	13.5

注：配方其余组分及用量为炭黑N375 38，裂解炭黑 20，高分散性白炭黑 45，硅烷偶联剂TESPT 7.5，TDAE 11，其他 15。

机，宝轮精密检测仪器有限公司产品；XLB-D 500×500×2型平板硫化机，湖州东方机械有限公司产品；PREMIER MDR型无转子硫化仪，美国阿尔法科技有限公司产品；5965型电子万能材料试验机，美国Instron公司产品；WAH17A型邵尔A型硬度计，英国Wallace仪器有限公司产品；Digi test II型高低温回弹试验机，德国博锐仪器有限公司产品；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；GABOMETER 4000型动态压缩生热试验机和EPLEXOR 500N型动态热机械分析仪，德国耐驰仪器制造有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在密炼机（温度为60 ℃，转速为90 r·min^{-1}）中进行，加料顺序为：生胶塑炼→小料→填料和GE预分散母胶→操作油→排胶（145 ℃）。二段混炼在开炼机上进行，一段混炼胶包辊后左右割刀1次，加入硫黄和促进剂，待吃料完全后左右割刀3次，减小辊距，打三角包5次，调大辊距，胶料包辊，表面光滑无气泡后下片。

混炼胶停放8 h后在平板硫化机上进行硫化，硫化条件为161 ℃/10 MPa×15 min。

1.5 性能测试

动态力学性能测试条件：采用温度扫描模式，频率 10 Hz，预拉伸 7%，动态应变 0.25%，温度范围 −40～80 ℃，升温速率 2 ℃·min^{-1}。

其他性能均按照相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

GE用量对胶料硫化特性（161 ℃）的影响如表2所示，其中CRI为硫化速度指数。

从表2可以看出：随着GE用量的增大，胶料的F_L，F_{max}和$F_{max}-F_L$均逐渐增大，说明交联密度呈增大趋势，这是由于GE的加入，其纳米级尺寸在橡胶基体中起到了物理交联点的作用，增大了橡胶基体的交联密度；随着GE用量的增大，胶料的t_{s1}和t_{10}逐渐缩短，混炼胶硫化起步时间提前，焦烧安全性下降，这是因为GE在胶料中均匀分散，形成的填料网络具有传递热量的作用，加之本身的高导热性，使体系内部热量分散更加均匀，缩短了硫化起始时间；随着GE用量的增大，胶料的t_{90}逐渐延长，结合CRI逐渐减小的规律，说明GE的加入降低了胶料的硫化速度。

表2 GE用量对胶料硫化特性的影响

项 目	配方编号			
	1#	2#	3#	4#
F_L/(dN·m)	2.34	2.91	3.19	3.68
F_{max}/(dN·m)	18.01	19.49	19.91	20.82
$F_{max}-F_L$/(dN·m)	15.67	16.58	16.72	17.14
t_{s1}/min	2.63	1.93	1.92	1.74
t_{10}/min	3.11	2.47	2.43	2.32
t_{90}/min	12.40	13.44	14.23	14.66
CRI/min^{-1}	10.24	8.69	8.12	7.74

2.2 物理性能

GE用量对硫化胶物理性能的影响如表3所示。

表3 GE用量对硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号			
	1#	2#	3#	4#
邵尔A型硬度/度	73	74	75	75
100%定伸应力/MPa	3.31	3.68	3.88	3.95
300%定伸应力/MPa	12.96	12.50	14.80	14.88
拉伸强度/MPa	16.5	17.0	17.6	17.0
拉断伸长率/%	388	394	353	349
拉断永久变形/%	20	18	16	16
撕裂强度/(kN·m^{-1})	27	36	37	34
回弹值/%	23	22	21	20

从表3可以看出，随着GE用量的增大，硫化胶的硬度和定伸应力呈增大趋势，拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均先增大后减小，分别在GE用量为1，0.5和1份时达到最大值，拉断永久变形和回弹值逐渐减小。分析认为，GE在丁苯胶乳中均匀分散，且GE预分散母胶也采用相容剂进行了改性，使GE在硫化胶中的分散较为均匀，形成较为完善的填料网络，加之GE具有非常大的比表面积，从而

具有物理交联点的作用，起到了补强作用，同时限制了橡胶分子链的运动，导致硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度增大，硬度和定伸应力呈增大趋势，拉断永久变形和回弹值减小。但当GE用量过大，达到阈值以后，其在橡胶中的分散均匀性下降而产生团聚，这些团聚点将成为应力集中点，导致拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度达到最大值后又有所减小。

2.3　耐磨性能

GE用量对硫化胶耐磨性能的影响如图1所示。

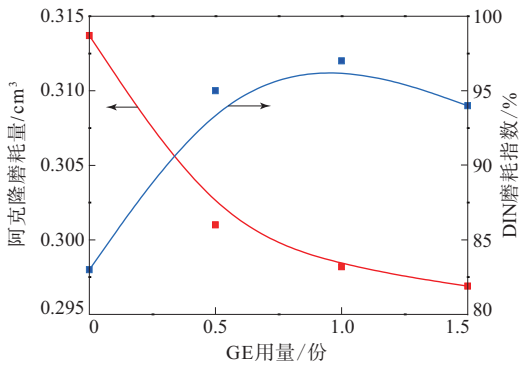


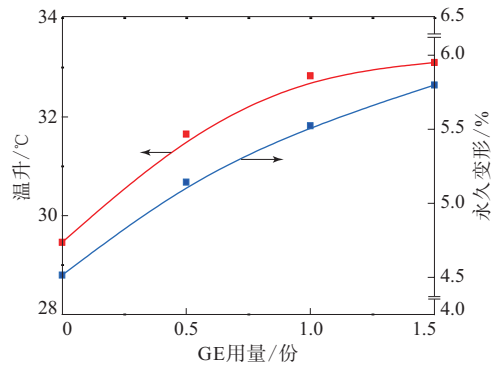
图1　GE用量对硫化胶耐磨性能的影响

从图1可以看出：随着GE用量的增大，硫化胶的阿克隆磨耗量明显减小，当GE用量达到1份后减小趋势趋于平缓；DIN磨耗指数显著增大，当GE用量为1份时达到最大值，之后略有减小，总体来讲耐磨性能明显提高。分析认为，GE在胶料中的均匀分散使其形成较为完善的填料-填料网络及填料-聚合物网络，较大的比表面积又赋予GE和橡胶大分子链之间非常强的相互作用力，这些原因使得硫化胶在粗糙表面摩擦时，试样表面受到的应力能较快地转移而减少在试样表面产生的应力集中点，从而减弱摩擦表面橡胶分子链的断裂而产生的破坏和剥离，提高硫化胶的耐磨性能。

2.4　压缩生热

GE用量对硫化胶压缩生热的影响如图2所示。

从图2可以看出，随着GE用量的增大，硫化胶的压缩温升和永久变形逐渐增大。分析认为，测试温度下橡胶分子链属于高弹自由运动状态，GE的加入及其在橡胶基体中的均匀分散，形成GE网络及其与橡胶分子链间的相互作用力，增大了分子链运动过程中的内摩擦力，在压缩往复运



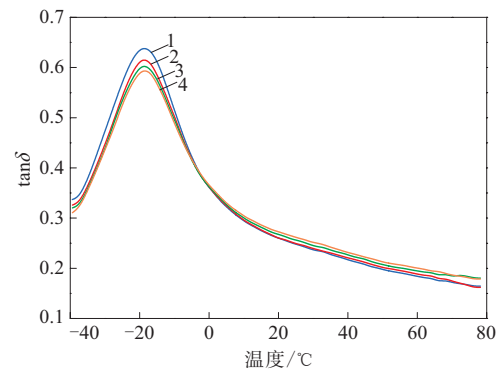
测试条件：冲程　4.45 mm，预应力　2 MPa，频率　30 Hz，恒温室温度　(55±1) ℃。

图2　GE用量对硫化胶压缩生热的影响

动过程中填料网络及填料-橡胶分子链间作用力的破坏断裂和重组会消耗大量能量，以热量形式散发，表现为压缩温升增大，而填料网络及填料-橡胶分子链间作用力的增强也会限制分子链的运动恢复能力，导致动态压缩永久变形增大。说明GE用量的增大，会对胎面胶动态生热及其动态形状保持率产生不利影响。

2.5　动态力学性能

不同用量GE硫化胶的损耗因子(tanδ)-温度曲线如图3所示，GE用量对硫化胶tanδ的影响如表4所示，其中tanδ_{max}为损耗因子峰值。



配方编号：1—1#；2—2#；3—3#；4—4#。

图3　不同用量GE硫化胶的tanδ-温度曲线

表4　GE用量对硫化胶tanδ的影响

项　目	配方编号			
	1#	2#	3#	4#
tanδ_{max}	0.637	0.615	0.602	0.593
tanδ				
0 ℃	0.361	0.362	0.363	0.376
60 ℃	0.184	0.189	0.195	0.201

从图3和表4可以看出，随着GE用量的增大，硫化胶的玻璃化转变区域略向高温方向移动，但变化很小，tanδ_{max}逐渐减小，0 ℃时的tanδ逐渐略有增大，60 ℃时的tanδ逐渐增大，胶料的滞后损失增大。分析认为，橡胶分子链在玻璃化转变初期逐渐“解冻”而具备运动能力，此时GE在胶料中均匀分散，形成填料网络而产生物理交联作用，限制了橡胶分子链的运动，导致玻璃化转变区略向高温方向移动，且tanδ_{max}减小。但当温度逐渐升高，橡胶分子链完全“解冻”而具备运动能力，处于完全自由运动状态，此时GE与橡胶分子链之间的相互作用力又伴随着橡胶分子链滑移而逐渐解除和重建，此过程增大了橡胶分子链之间的内摩擦而消耗很大能量，表现为tanδ增大，胶料0 ℃时的tanδ增大有利于提高轮胎的抗湿滑性能，但60 ℃时的tanδ增大，即滞后损失增大，则会导致轮胎的滚动阻力增大，能耗增大。同时，高温区tanδ的增大也表征了轮胎的动态生热有所增大，对轮胎行驶寿命会产生不良影响。

3 结论

（1）随着GE用量的增大，胶料的F_L，F_{max}和$F_{max}-F_L$均逐渐增大，交联密度呈增大趋势，焦烧时间缩短，硫化速度减慢。

（2）随着GE用量的增大，硫化胶的硬度和定伸应力呈增大趋势，拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均先增大后减小，且分别在GE用量为1，0.5和1份时达到最大值，拉断永久变形和回弹值减小，耐磨性能提高，压缩温升和永久变形增大。

（3）随着GE用量的增大，硫化胶的玻璃化转变区域略向高温方向移动，tanδ_{max}减小，0和60 ℃时的tanδ增大。

（4）GE的加入改善了半钢子午线轮胎胎面胶因裂解炭黑造成的性能缺失，提高了耐磨性能，具有很高的应用价值。

参考文献：

[1] 汤薇，杨林江. 微波脱硫裂解废旧轮胎橡胶粉复合改性沥青[J]. 新型建筑材料，2017，44(6)：119-121.

[2] 程贤甦，陈友明. 可循环再利用橡胶制品的制备研究[J]. 橡胶工业，2018，65(8)：952-956.

[3] Zhou J，Wang J D，Ren X H，et al. Surface Modification of Pyrolytic Carbon Black from Waste Tires and Its Use as Pigment for Offset Printing Ink[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering，2006，14(5)：654-659.

[4] 吴晓羽，李硕，王仕峰. 废旧轮胎热裂解技术的研究进展[J]. 特种橡胶制品，2015，36(6)：71-75.

[5] 李超群，李映虎，廖双泉，等. 乳液法制备天然橡胶/丁苯橡胶/石墨烯纳米复合材料及性能研究[J]. 广东化工，2013，40(18)：18-19.

[6] 罗勇悦，赵鹏飞，吕臻，等. 石墨烯/天然橡胶复合材料结构与性能研究[J]. 化学研究与应用，2014，26(12)：1898-1903.

[7] 陆铭，王婷，王永伟，等. 石墨烯复合材料轮胎应用技术进展[J]. 轮胎工业，2017，37(9)：515-520.

收稿日期：2018-10-08

Application of Graphene/Pyrolytic Carbon Black from Waste Tires in Tread Compound of Steel-belted Radial Tire

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

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

Abstract：The application of graphene（GE）/pyrolytic carbon black from waste tires in the tread compound of steel-belted radial tire was investigated. The results showed that，as the addition level of GE increased，the scorch time of the compound was shortened，the curing speed decreased and the crosslinking density increased. The hardness and modulus of the vulcanizate increased，the tensile strength，elongation at break and tear strength increased at first and then decreased，the permanent set at break and rebound value decreased，the wear resistance improved，the compression heat build-up and permanent deformation increased，the peak value of loss factor（tanδ） decreased，and the tanδ at 0 and 60 ℃ increased.

Key words：graphene；waste tire；pyrolytic carbon black；steel-belted radial tire；tread compound；wear resistance；dynamic mechanical property