

低生热高导热轮胎橡胶复合材料的工程化研究

郭明明¹, 谢红杰¹, 张 钊², 吴晓辉², 伍社毛², 卢咏来^{2*}

(1. 风神轮胎股份有限公司, 河南 焦作 454003; 2. 北京化工大学 弹性体科学与工程中心, 北京 100029)

摘要:对低生热、高导热轮胎橡胶复合材料进行工程化研究。进行小型密炼机混炼试验, 与开炼机混炼胶及企业提供的参比胶相比, 材料性能达到了制备轮胎要求; 采用低温一次法炼胶技术进行规模化生产, 制备的碳纳米管/纳米氧化铝并用填充的导热胶在保证较低生热的情况下导热性能明显提高; 将导热胶应用于工程机械子午线轮胎基部胶, 轮胎的耐久性能优异。

关键词:碳纳米管; 纳米氧化铝; 工程机械子午线轮胎; 基部胶; 低温一次法炼胶技术; 低生热性; 导热性能

中图分类号:U463.341⁺.5; TQ332 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018)00-0000-05

橡胶在动态工况下生热很大, 且产生的热量不易导出, 造成热量积累, 从而对轮胎产生热损伤, 损害轮胎性能, 缩短使用寿命^[1]。对于工程机械子午线轮胎, 热损伤比普通轮胎更加严重, 是因为其橡胶部件很厚, 热损伤严重, 而这也是工程机械轮胎早期破坏的主要原因^[2]。在施工过程中, 经常需要停车让轮胎休息, 防止轮胎发生热损伤, 这就造成了生产效率的低下; 而巨型工程机械轮胎价格高, 使用寿命的缩短会增加运营成本。因此急需制备一种低生热、高导热的工程机械轮胎用橡胶材料, 并实现工程化生产。

北京化工大学弹性体中心通过采用导热填料纳米氧化铝和碳纳米管并用, 发现二者存在正协同导热作用, 可以在保证低生热的情况下, 大幅提高橡胶复合材料的热导率, 并且材料物理性能良好, 达到了低生热、高导热的要求, 具备轮胎用橡胶材料的条件^[3]。在这一成果基础上, 风神轮胎股份有限公司与北京化工大学合作, 通过调整工艺实现碳纳米管导热胶的工程化生产, 将其用于轮胎中, 以期解决工程机械轮胎热损伤严重的技术难题。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), 1[#]标准胶, 云南天然橡胶有限

基金项目: 国家“973”计划项目(2011CB932603)

作者简介: 郭明明(1983—), 男, 河南焦作人, 风神轮胎股份有限公司工程师, 博士, 主要从事轮胎配方设计及性能研究工作。

*通信联系人

公司产品; 纳米氧化铝, 牌号VK-L30, 杭州万景新材料有限公司产品; 碳纳米管, 牌号9011, 北京天奈科技有限公司产品; 偶联剂Si69, 南京优普化工有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 100, 纳米氧化铝 100, 碳纳米管 3, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 偶联剂Si69 3, 防老剂A 1.5, 防老剂B 1.5, 硫黄 1.5, 促进剂A 1.2。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160型开放式炼胶(塑)机, 上海橡胶机械一厂产品; XSM-05/10-200型密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; 本伯里1.57 L密炼机, 英国法雷尔公司产品; SK2660L型开炼机, 大连橡胶塑料机械有限公司产品; JIC-725型热辊开炼机, 广东橡胶机械厂产品; XLB-D 350×350型平板硫化机, 湖州东方机械有限公司产品; DTC300型导热仪, 美国TA公司产品; CMT4104型电子拉力机, 深圳市新三思材料检测有限公司产品; HD-10型厚度计, 上海六菱仪器厂产品; XY型邵氏硬度计, 上海化工机械四厂产品; M3810C型门尼粘度计, 北京环峰化工机械实验厂产品; MR-C3型无转子硫化仪和CM-02型气动切片机, 北京瑞达宇辰仪器有限公司产品; YS-III型压热生热试验机, 北京奥玛琦科技发展有限公司产品; RPA2000橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 性能测试

(1) 物理性能:按相应的国家标准测试,其中撕裂强度试样为直角形。

(2) 动态力学性能:采用橡胶加工分析仪测试硫化胶的损耗因子,温度为60℃,应变范围为0~40%。

(3) 压缩生热:将硫化后的高度为25 mm的橡胶柱置入55℃的恒温室内,每次测试前先预热30 min,测试时间为25 min,冲程为4.5 mm,负荷为25 kg。

(4) 导热性能:将硫化后的2 mm厚样片用裁刀裁好后按照ASTM D 5470测试。

2 工程化研究

2.1 小型密炼机混炼试验

2.1.1 加工工艺

密炼机混炼工艺:采用1.57 L密炼机,通过调节转速来控制混炼温度。热处理温度为120℃,混炼3 min,使硅烷偶联剂可以对填料进行充分的原位改性,促进界面结合。混炼时间过长容易造成橡胶分子链断裂,导致橡胶复合材料的物理性能下降。试验发现,密炼机控温效果良好,温度维持在120℃左右。排胶后在开炼机上添加硫黄和促进剂,补充返炼。

开炼机混炼工艺:首先在开炼机上将橡胶、除硫黄和促进剂的其他小料、填料混炼,再使用热辊开炼机在120℃左右进行热处理,之后在热辊开炼机上添加硫黄和促进剂。

参比胶混炼工艺:采用企业配方,在开炼机(冷辊)上进行混炼。

2.1.2 结果分析

两种加工工艺胶料及参比胶的物理性能如表1所示。

表1 两种加工工艺胶料及参比胶的物理性能

项 目	参比胶	密炼工艺胶料	开炼工艺胶料
邵尔A型硬度/度	59	67	61
100%定伸应力/MPa	1.8	3.7	2.9
300%定伸应力/MPa	9.7	10.2	9.7
拉伸强度/MPa	20.9	16.7	15.2
拉断伸长率/%	510	439	445
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	46	48	47

由表1可知,密炼工艺胶料的拉伸强度明显高于开炼工艺胶料,说明密炼机混炼工艺的改性效果好,填料与橡胶的结合良好,物理性能优异。

一般轮胎用橡胶材料在7%应变下的损耗因子可以表征其在动态条件下的滞后损失情况,数值越小,则滞后损耗越小^[4]。参比胶、密炼工艺胶料、开炼工艺胶料在7%应变下的损耗因子分别为0.116、0.102和0.120。可以看出,密炼工艺胶料的损耗因子明显低于开炼工艺胶料,这是因为密炼机控温效果好,可以保证原位反应在适宜的温度下顺利进行,而热辊开炼机温度不能稳定保持,温度范围大,一方面在较高温度下橡胶分子链会出现一定程度的断裂,另一方面高温下硅烷偶联剂的界面改性活性下降,填料表面的极性仍较高,因此橡胶与填料的结合程度差,大应变下材料内部摩擦内耗增大,因此滞后损耗大。密炼工艺胶料的损耗因子较参比胶小,说明抗滞后损耗已经具备优势。

两种加工工艺胶料及参比胶的压缩生热性能如表2所示。

表2 两种加工工艺胶料及参比胶的压缩生热性能

项 目	参比胶	密炼工艺胶料	开炼工艺胶料
底部温升/℃	17.6	14.0	16.7
静压缩率/%	24.1	16.2	18.6
终动压缩率/%	21.8	13.6	16.3
压缩永久变形/%	4.6	1.1	1.7

由表2可知:密炼工艺胶料的底部温升最低,较参比胶下降约20%;开炼工艺胶料的底部温升较密炼工艺胶料大,动态生热较高,与7%应变下损耗因子数据规律一致,说明小型密炼机制备的碳纳米管导热胶在动态生热性能方面已经达到要求。

参比胶、密炼工艺胶料和开炼工艺胶料的热导率分别为0.215、0.345和0.339 W·(m·K)⁻¹。可以看出,加工工艺对胶料的热导率影响不大,与参比胶相比,热导率提高50%以上,这是因为导热填料在剪切作用下分散到橡胶基体中,纳米氧化铝与碳纳米管彼此勾连搭接,形成良好的导热网络。在导热性能方面,碳纳米管导热胶的优势很大。

碳纳米管导热胶在保持较低动态生热的情况

下,热导率明显提高,导热性能优异,小型密炼机制备的橡胶复合材料在性能上已经超过原来实验室开炼工艺胶料,实现了制备工艺由实验室开炼机到工厂小型密炼机的过渡,下一步将进行规模化制备。

2.2 规模化生产

2.2.1 低温一次法炼胶技术

考虑到碳纳米管及高用量纳米氧化铝的存在,导热胶材料在采用传统大型密炼机混炼时温度很难控制,物料堆积后温度升高很快。为了在合适温度下进行高温原位反应,往往需要进行多段混炼,即在温度过高时停车冷却后再进行混炼,多次重复该过程直至原位反应充分完成,无法实现连续化生产,效率很低。

低温一次法炼胶技术主要用于加工高用量白炭黑,因为白炭黑表面有硅羟基,与通用非极性橡胶之间的相容性较差,需要在高温下进行硅烷偶联剂的原位改性,对热处理温度控制十分重要。而纳米氧化铝表面也存在类似的极性基团,需要控制在较高温下进行热处理,因此决定采用该技术进行规模化生产。

低温一次法炼胶是一种比较先进的连续性炼胶技术,有别于传统的多段炼胶技术,采用一段混炼方式,可以节省场地空间,提高炼胶效率和质量,缩短时间,节约能源^[5]。如图1所示,首先采用270型密炼机进行混炼,并升温热处理。该密炼机可以根据温度反馈,通过调节转速来控制温度,保证热处理的充分和连续。混炼完成后,排出的胶料先进入开炼机,经过短时间的混炼,使胶料降温冷却,成片后通过程序控制随着输送带进入6台开炼机中的一台,此时添加硫黄和促进剂、补充返炼,混炼完成后出片。该生产线中的开炼机为强化剪切型开炼机,可以提供更强的剪切力,使得胶料混炼效果更好,并且可以通过温度反馈来调节速比和两辊间距,实现良好的温控。低温一次法炼胶技术还可以保证密炼机连续化生产,排出的胶料可以进入与之紧密配合的各台开炼机中,继续保证连续化生产,提高了生产效率。最重要的是,该生产线的密炼机与开炼机均可以有效控制温度,使热处理反应在适宜的温度下连续进行,实现一段混炼。

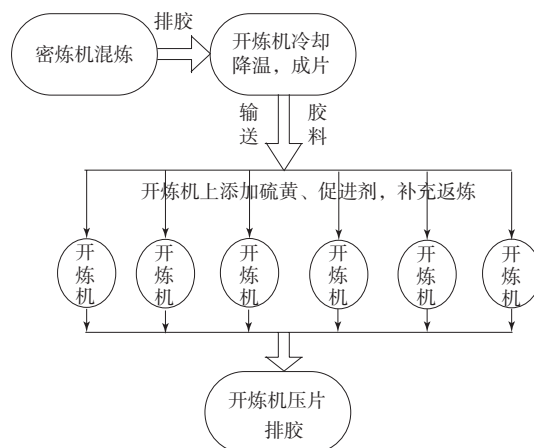


图1 低温一次法炼胶技术流程

2.2.2 结果分析

图2所示为碳纳米管导热胶的生产现场及排胶照片。除硫黄和促进剂外,橡胶及其他物料一起加入密炼机中。

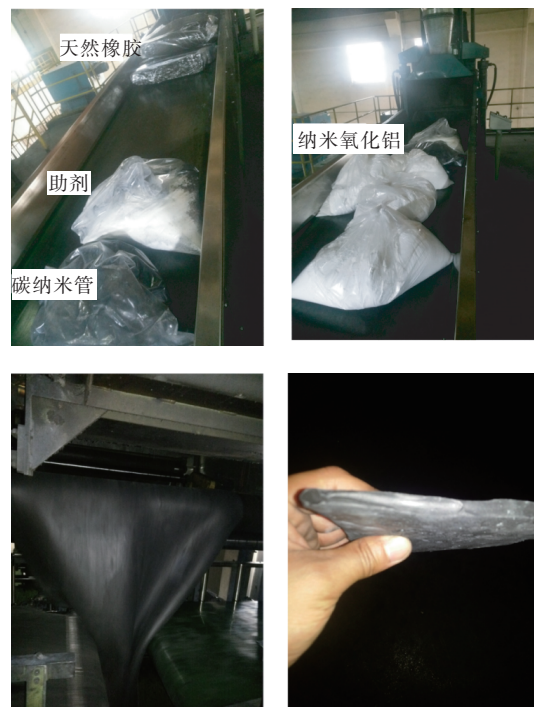


图2 碳纳米管导热胶的生产现场及排胶照片

从图2可以看到,排胶比较正常,胶料表面平整,不粘辊,成片良好,无破边;胶料断面光滑,没有破损、颗粒、气泡等出现。

规模化生产的碳纳米管导热胶和参比胶的物理性能如表3所示,参比胶为企业提供的胎肩垫胶。

从表3可以看出:与参比胶相比,导热胶的硬

表3 导热胶和参比胶的物理性能

项目	参比胶			导热胶		
硫化时间(151℃)/min	30	60	90	30	60	90
邵尔A型硬度/度	59	57	57	65	64	65
100%定伸应力/MPa	1.8	1.8	1.7	2.8	2.7	2.7
300%定伸应力/MPa	9.7	10.2	9.6	8.5	8.2	7.9
拉伸强度/MPa	20.9	21.1	19.8	15.7	15.6	15.6
拉断伸长率/%	510	502	500	470	484	501
拉断永久变形/%	12	12	12	12	8	8
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	46	45	41	39	37	35
100℃×24 h老化后						
邵尔A型硬度/度		72			67	
100%定伸应力/MPa		2.1			3.0	
300%定伸应力/MPa		11.1			8.4	
拉伸强度/MPa		18.0			13.2	
拉断伸长率/%		441			443	
拉断永久变形/%		12			12	
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		38			33	

度和100%定伸应力较高,但其他性能较差,这主要是因为两种胶料采用的填料不同,导热胶材料主要采用碳纳米管和导热填料纳米氧化铝,而参比胶主要采用炭黑作补强填料;老化24 h后,导热胶和参比胶的硬度和定伸应力均增大,拉断伸长率和撕裂强度均减小。

导热胶和参比胶的动态生热性能如表4所示。从表4可以看出,导热胶与参比胶的底部温升相近,导热胶高1℃,说明导热胶在动态生热性能方面与参比胶相近。

表4 导热胶和参比胶的动态生热性能

项 目	老化前		100℃×24 h老化后	
	参比胶	导热胶	参比胶	导热胶
底部温升/℃	21.9	22.9	20.9	22.3
静压缩率/%	24.6	18.3	23.0	18.6
终动压缩率/%	20.7	16.1	19.3	15.5
压缩永久变形/%	1.9	3.4	1.4	1.4

硫化30,60和90 min时,导热胶的热导率分别为0.399,0.387和0.388 W·(m·K)⁻¹,参比胶的热导率分别为0.257,0.262和0.264 W·(m·K)⁻¹。可以看出,导热胶的热导率比参比胶高约50%,提高幅度明显,这是由于碳纳米管和纳米氧化铝相互形成导热网络,热导率增大,使

导热胶可以在保持动态生热性能变化不大的情况下,大幅度提升导热性能。

对于工程机械轮胎,位于胎面和带束层之间的基部胶对橡胶材料的生热和导热性能要求较高,因此将制备的导热胶加入到18.00R33工程机械轮胎的基部胶中,并对轮胎性能进行测试。经测试,使用导热胶的轮胎耐久性比正常生产轮胎提高了16.7%,耐久性能优良;硫化测温结果表明,与正常生产轮胎相比,使用导热胶的轮胎硫化加快,说明传热速度提高,证明碳纳米管补强导热胶的热导率高于正常生产轮胎基部胶。将使用碳纳米管补强导热胶的试验轮胎投放市场,截至目前试验轮胎没有出现因生热造成的损坏,市场反馈良好。

3 结论

采用碳纳米管与纳米氧化铝并用制备导热胶,经过小型密炼机试验后复合材料性能达到制备轮胎条件,之后采用低温一次法炼胶技术实现规模化连续生产,导热胶性能优异;同时在保证较低动态生热的情况下,导热胶热导率大幅提高;将导热胶应用于工程机械轮胎基部胶,轮胎的传热速度加快,耐久性能优异,且投放市场的试验轮胎未出现热积累损坏,反馈良好。

参考文献:

- [1] 何燕,刘丽,马连湘,等. 温度及频率对轮胎橡胶材料生热率的影响[J]. 轮胎工业,2006,26(6):323-328.
- [2] 董秀玲,孙宝兴,姜在胜,等. 矿用工程机械子午线轮胎胎面基部胶配方的优化[J]. 轮胎工业,2016,36(5):292-295.
- [3] 秘彤. 碳纳米管天然橡胶纳米复合材料界面强化以及在轮胎橡胶材料中的应用基础研究[D]. 北京:北京化工大学,2014.
- [4] 王若云,贺建芸,胡永康,等. 轮胎橡胶材料动力学研究[J]. 橡胶工业,2017,64(1):1-4.
- [5] 谢清国. 低温一次法混炼机理及实验研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2012.

收稿日期:2017-05-17

Engineering Research on Low Heat Built-up and High Thermal Conductivity Rubber Composites for Tire

GUO Mingming¹, XIE Hongjie¹, ZHANG Zhao², WU Xiaohui², WU Shemao², LU Yonglai²

(1. Aeolus Tyre Co., Ltd, Jiaozuo 454003, China; 2. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The engineering research on low heat built-up and high thermal conductive rubber composites for tire were carried out. Through the mixing experiment of small mixer, the properties of the material had reached the requirements of preparing tire compared with the test results from two roll mill and enterprise provided contrast compound. In large scale continuous production, carbon nanotubes/nano alumina filled thermal conductive composites prepared by one time mixing technology at low temperature, the thermal conductivity of the composites were obviously improved while holded low heat built-up. The thermal conductive composite was applied to the base compound of off-the-road tire, and the endurance of the test tire was excellent.

Key words: carbon nanotube; nano alumina; off-the-road tire; base compound; one time mixing technology at low temperature; low heat built-up; thermal conductivity