

原材料·配方

复合碳粉在实心轮胎胶料中的应用

高佳华¹, 蒋晓东², 伍江涛¹, 刘阳光²

(1. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143; 2. 广东万富斯特轮胎有限公司, 广东 佛山 528500)

摘要: 研究以隐晶质石墨为主体的复合碳粉在实心轮胎胶料中的应用。结果表明: 复合碳粉分别等量替代50%炭黑N660和炭黑N330用于实心轮胎的中间胶和胎面胶, 试验配方胶料的物理性能与原配方胶料相当, 导热性能提高; 与原配方实心轮胎相比, 试验配方实心轮胎的生热低, 耐久性能更好, 使用寿命延长; 复合碳粉具有良好的导热性能, 可有效降低实心轮胎的胎面温度, 可作为具有补强作用的导热填料应用于实心轮胎胶料中。

关键词: 复合碳粉; 隐晶质石墨; 炭黑; 实心轮胎; 导热性能

中图分类号: TQ336.1⁺3

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2023)05-0360-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2023.05.0360



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

实心轮胎是一种用于低速、高负荷等苛刻条件下的特殊工业轮胎, 具有不爆胎、承载强度高、减震效果好、耐腐蚀性能和抗刺扎性能优异、乘坐舒适等优点, 被广泛应用于电瓶车、港口码头拖车、叉车、收割机等工业、林业、农业机械车辆。

热疲劳和热降解是实心轮胎在实际使用中常遇见的问题, 生热是影响轮胎使用寿命的重要因素^[1-4]。在外界动态负荷的作用下, 胶料会因粘弹性使一部分机械能转化为热能, 又因为胶料是热的不良导体, 其内部的热量不能及时传递出去, 从而导致胶料内部温度升高。持续的生热和热量累积使橡胶的抗撕裂性能降低, 促进裂纹生成和增长, 还会使胶料发生永久性降解, 这对于实心轮胎等厚橡胶制品的影响严重^[5-9], 是造成实心轮胎断裂的主要原因。

实心轮胎的中间胶层和胎面温度是判定轮胎生热的关键参数, 降低实心轮胎的中间胶层温度和胎面温度可以有效延长轮胎的使用寿命、扩大应用范围。生热在实心轮胎滚动过程中不可避免, 因此改善实心轮胎胶料的导热性能也是延

长轮胎使用寿命的有效方法。

复合碳粉是一种具有典型微晶结构的碳材料, 具有良好的补强性能和优异的导热性能, 可以用作改善实心轮胎胶料的导热性能的补强填料。

本工作研究低碳技术制备的隐晶质石墨复合碳粉在实心轮胎中间胶和胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶, SMR20, 马来西亚产品; 复合碳粉, 主要成分为隐晶质石墨, 牌号FC90, 湖南润众新材料科技有限公司产品; 炭黑N330和炭黑N660, 江西黑猫炭黑股份有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

3 L密炼机和MD-3000-AS型无转子硫化仪, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; 75 L密炼机, 广东利拿实业有限公司产品; XLB-D型平板硫化机, 湖州东方机械有限公司产品; Quanta-600型扫描电镜, 美国FEI公司产品; Dimension Icon型原子力显微镜, 德国布鲁克公司产品; T2000E型电

基金项目: “十三五”国家重点研发计划项目(2017YFB0310905)

作者简介: 高佳华(1994—), 男, 河北保定人, 北京橡胶工业研究设计院有限公司工程师, 硕士, 主要从事非金属矿综合应用及石墨等矿物复合材料的研究工作。

E-mail: 1435058009@qq.com

引用本文: 高佳华, 蒋晓东, 伍江涛, 等. 复合碳粉在实心轮胎胶料中的应用[J]. 橡胶工业, 2023, 70(5): 360-364.

Citation: GAO Jiahua, JIANG Xiaodong, WU Jiangtao, et al. Application of composite carbon powder in solid tire compounds[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(5): 360-364.

子拉力试验机,北京友深电子仪器有限公司产品; LW-9389型稳态热流法导热界面测试仪,中国台湾瑞领科技股份有限公司产品。

1.3 实心轮胎胶料的混炼工艺

(1) 小配合试验

在3 L密炼机中混炼,转子转速为 $70 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶→压压砣30 s→50%炭黑或/和复合碳粉→压压砣60 s→剩余50%炭黑或/和复合碳粉→压压砣60 s→50%小料→压压砣30 s→混炼至 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ →压压砣30~60 s→排胶($135 \text{ }^\circ\text{C}$)。

(2) 大配合试验

在75 L密炼机中混炼,转子转速为 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶→压压砣40 s,50%炭黑或/复合碳粉→压压砣50 s,剩余50%炭黑或/和复合碳粉→压压砣50 s→50%小料→压压砣30 s→混炼至 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ →压压砣30~60 s→调整转子转速至 $45 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,压压砣30~60 s→排胶($135 \text{ }^\circ\text{C}$)。

1.4 性能测试

(1) 复合碳粉和炭黑的理化性能按照GB/T 3778—2021进行测试。

(2) 胶料的硫化特性按照GB/T 16584—1996进行测试。

(3) 胶料的硬度、拉伸强度和撕裂强度分别按照GB/T 531.1—2008, GB/T 528—2009和GB/T 529—2008进行测试,采用I型裁刀;压缩生热按照GB/T 9867—2008进行测试,冲程为4.45 mm,负荷为1 MPa,温度为 $55 \text{ }^\circ\text{C}$;DIN磨耗量按照GB/T 9867—2008进行测试;回弹值按照GB/T 1681—2009进行测试。

(4) 胶料的热导率采用稳态热流法进行测试。

(5) 实心轮胎的耐久性能按照GB/T 22391—2017进行测试。

2 结果与讨论

2.1 复合碳粉性能分析

2.1.1 理化性能

复合碳粉主要由天然隐晶质石墨组成,经过物理粉碎、纯化及复配后制备成具有工业原材料性质的橡胶助剂,其理化性能如表1所示。

从表1可以看出,复合碳粉的DBP吸收值、吸碘值和加热减量与炭黑N330和炭黑N660基本

表1 复合碳粉的理化性能
Tab. 1 Physical and chemical properties of composite carbon powder

项 目	FC90	炭黑N330	炭黑N660
DBP吸收值/ $(\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$	100 ± 5	102 ± 6	90 ± 5
吸碘值/ $(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	80 ± 5	82 ± 6	36 ± 5
加热减量($125 \text{ }^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$)/%	≤ 1.0	≤ 2.0	≤ 1.5
灰分质量分数/%	≤ 7.0	≤ 0.7	≤ 0.7
$45 \mu\text{m}$ 筛余物含量/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	0	1 000	1 000
粒径范围(D97 ¹⁾)/ μm	≤ 3		
颜色	黑灰色	黑色	黑色

注:1) 累计分布达97%的粒径。

一致,灰分质量分数明显大于炭黑N330和炭黑N660,这是因为在复合碳粉中加入了其他非金属矿物材料作为辅助材料,均为不可燃物,在灰分测试过程中不会挥发。

2.1.2 微观形貌与基本结构

复合碳粉呈无定形碳元素的“聚合物”或“碳聚集体”结构,在平面方向具有一定的自润滑性和散热性。隐晶质石墨在自然界由煤热变质形成,其晶体结构存在点、线、晶格缺陷,层间存在较多的含氧官能团及其他微量元素构成的基团。天然隐晶质石墨的扫描电子显微镜照片和原子力显微镜照片分别如图1和2所示。

从图1可以看出,隐晶质石墨晶粒尺寸较小,其颗粒呈现球状或类球状,颗粒表面有石墨片层堆

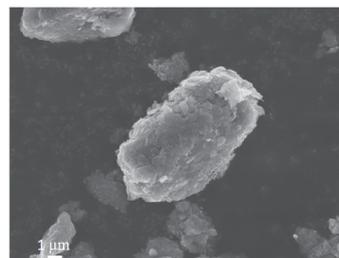


图1 隐晶质石墨的扫描电子显微镜照片
Fig. 1 SEM photo of aphanitic graphite

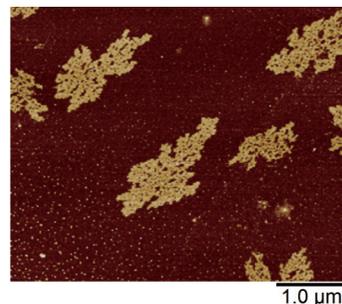


图2 隐晶质石墨的原子力显微镜照片
Fig. 2 Atomic force microscope photo of aphanitic graphite

积,表面粗糙,特征明显。在石墨晶体中同层碳原子间以 sp^2 杂化形成共价键,每个碳原子与周围3个碳原子相连,形成正六边形的环,伸展形成片层结构,在同一片层的碳原子还各剩下1个p轨道,它们互相重叠,形成的离域 π 键电子在晶格中能自由移动,赋予隐晶质石墨良好的导电性能和导热性能;同时石墨片层之间为范德华力结合,作用力小,易发生滑移,使隐晶质石墨具有良好的自润滑性。

从图2可以看出,隐晶质石墨片层具有大量的缺陷结构,增大了石墨片层层内粗糙度,并且改变了电荷的均匀分布,使得缺陷区域具有较高的化学反应活性,这些缺陷结构有助于隐晶质石墨与橡胶之间发生键合反应和物理作用。

由陈建等^[10]的研究表明,炭黑N660聚集体呈浮萍状或岩石层状结构,单个粒子分散于云母基底上,主要呈球状或椭球状,与隐晶质石墨微观形貌相似。炭黑由石墨化微晶组成,其表面具有明显的缺陷结构和扭曲的无定形碳原子结构以及少量由规则的六角环构成的石墨微晶,层面互相交错且内聚。从结构形状分析,隐晶质石墨与炭黑N660的结构形式存在相似性。而炭黑N330单个粒子呈线形和纤维状结构,其聚集体较少,大体为椭球状。因此可推断,在橡胶中,隐晶质石墨与炭黑具有某些类似的性能。

2.1.3 热性能

炭黑N660在400 °C以内可缓慢燃烧,而复合碳粉的着火温度接近600 °C,具有更好的耐热性能;在散热方面,炭黑N660是一种隔热材料,热传导率较低,而复合碳粉是优良的散热材料;在导热性能方面,复合碳粉具有更高的导热性能,能减少胶料中的热量集聚,更适合在温度较敏感的橡胶制品中使用。因此,本工作选用实心轮胎作为复合碳粉的应用研究对象。

2.2 复合碳粉补强丁苯橡胶胶料的性能

采用炭黑在丁苯橡胶中应用的鉴定方法(GB/T 9579—2006《橡胶配合剂 炭黑 在丁苯橡胶中的鉴定方法》),将复合碳粉加入丁苯橡胶中,其用量分别为50,80和100份,胶料的硫化条件为160 °C×25 min,试验结果见表2。

从表2可以看出,复合碳粉对丁苯橡胶的补强效果较好,胶料的密度、硬度和热导率随复合碳粉

表2 复合碳粉补强丁苯橡胶胶料的性能
Tab. 2 Properties of styrene butadiene rubber compounds reinforced by composite carbon powder

项 目	复合碳粉用量/份			
	0	50	80	100
密度/(Mg·m ⁻³)	0.976	1.181	1.269	1.347
邵尔A型硬度/度	44	64	73	81
100%定伸应力/MPa	0.77	2.12	4.08	5.95
300%定伸应力/MPa	1.28	7.14	12.76	15.95
拉伸强度/MPa	1.76	15.25	17.19	16.88
拉伸伸长率/%	444	614	499	345
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	9	31	36	34
热导率/(W·m ⁻¹ ·°C ⁻¹)	0.227	0.384	0.505	0.632

用量的增大而增大,拉伸伸长率先增大后减小。复合碳粉作为新型补强填料替代炭黑用于橡胶补强存在可行性。

2.3 复合碳粉在实心轮胎胶料中的应用

采用实心轮胎中间胶和胎面胶进行小配合试验。相对于原配方,中间胶试验配方使用复合碳粉等量替代50%炭黑N660,胎面胶试验配方使用复合碳粉等量替代50%炭黑N330,而其他组分及用量不变。145 °C×25 min条件下硫化后胶料的性能如表3所示。

表3 实心轮胎中间胶和胎面胶小配合试验结果
Tab. 3 Laboratory test results of intermediate compounds and tread compounds for solid tires

项 目	中间胶		胎面胶	
	试验配方	原配方	试验配方	原配方
密度/(Mg·m ⁻³)	1.285	1.274	1.170	1.150
邵尔A型硬度/度	64	65	65	66
100%定伸应力/MPa	3.5	3.4		
300%定伸应力/MPa	11.3	12.1	14.1	12.0
拉伸强度/MPa	17.5	15.7	22.4	22.0
拉伸伸长率/%	409	368	540	520
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	45	43	90	87
压缩温升/°C	20.6	16.8		
DIN磨耗量/mm ³	214	236		
回弹值/%	62	66		
热导率/(W·m ⁻¹ ·°C ⁻¹)	0.386	0.369		

从表3可以看出,无论是中间胶还是胎面胶,采用复合碳粉等量替代50%炭黑后,胶料的物理性能变化不大,导热性能有所改善。

本工作对胎面胶进行了3次重复试验,验证了复合碳粉性能的可重复性和再现性,试验结果如表4所示,胶料的硫化条件为143 °C×30 min,老化条件为130 °C×70 h。

从表4可以看出,应用复合碳粉的试验配方胎

表4 复合碳粉应用的胎面胶重复性试验结果
Tab. 4 Repeatability test results of tread compounds with composite carbon powder

试验编号	邵尔A型硬度/度		100%定伸应力/MPa		300%定伸应力/MPa		拉伸强度/MPa		拉断伸长率/%		拉断永久变形/%		撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	
	老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后
1 [#] 试验														
试验配方	63	67	4.7	4.5	16.5	19.0	28.5	24.6	475	413	32	32	76	67
原配方	64	69	3.8	5.7	17.7	21.4	28.2	23.0	459	317	16	12	81	58
2 [#] 试验														
试验配方	65	67	5.7	7.5	18.7	19.9	29.2	21.2	385	306	24	24	53	56
原配方	66	70	5.9	7.9	20.7	—	21.9	18.9	304	209	8	4	54	47
3 [#] 试验														
试验配方	61	64	4.3	5.5	13.8	15.4	22.0	17.0	434	363	28	20	55	38
原配方	63	74	3.2	5.3	15.1	18.5	23.1	19.2	428	306	16	12	56	54

面胶老化后的性能保持性较好,即热稳定性较好。

从表5可以看出,复合碳粉可有效分散实心轮胎运动过程产生的热量。试验配方实心轮胎与原配方实心轮胎中间胶和胎面胶温度对比如图3所示。

2.4 成品实心轮胎的耐久性能

对实心轮胎胶料进行大配合试验,采用大配合试验胶料试制6.50—10实心轮胎4条,成品实心轮胎的耐久性能试验结果见表5。

由图3可知:在试验过程中,试验配方实心轮

表5 成品实心轮胎的耐久性能试验结果
Tab. 5 Durability test results of finished solid tires

项 目	试验阶段(负荷率)								
	1(50%)	2(60%)	3(70%)	4(80%)	5(90%)	6(100%)	7(100%)	8(100%)	9(100%)
试验配方轮胎									
负荷/kg	1 358	1 629	1 900	2 172	2 444	2 715	2 715	2 715	2 715
中间胶平均温度/°C	30.1	52.9	56.3	71.1	86.9	104.4	118.4	128.2	185.3
胎面胶平均温度/°C	47.1	52.3	71.9	80.3	87.4	91.5	92.3	99.1	109.6
原配方轮胎									
负荷/kg	1 358	1 629	1 900	2 172	2444	2 715	2 715	2 715	2 715
中间胶平均温度/°C	35.6	45.5	58.0	71.5	86.5	102.1	115.9	127.8	184.1
胎面胶平均温度/°C	58.1	74.0	86.5	96.7	105.2	113.0	118.9	123.0	137.4
平均温度差 ¹⁾									
中间胶/°C	-5.5	+7.4	-1.7	-0.4	+0.4	+2.3	+2.5	-0.4	+1.2
胎面胶/°C	-11.0	-21.7	-14.6	-16.4	-17.8	-21.5	-26.6	-23.9	-27.8

注:1)试验配方轮胎平均温度-原配方轮胎平均温度。

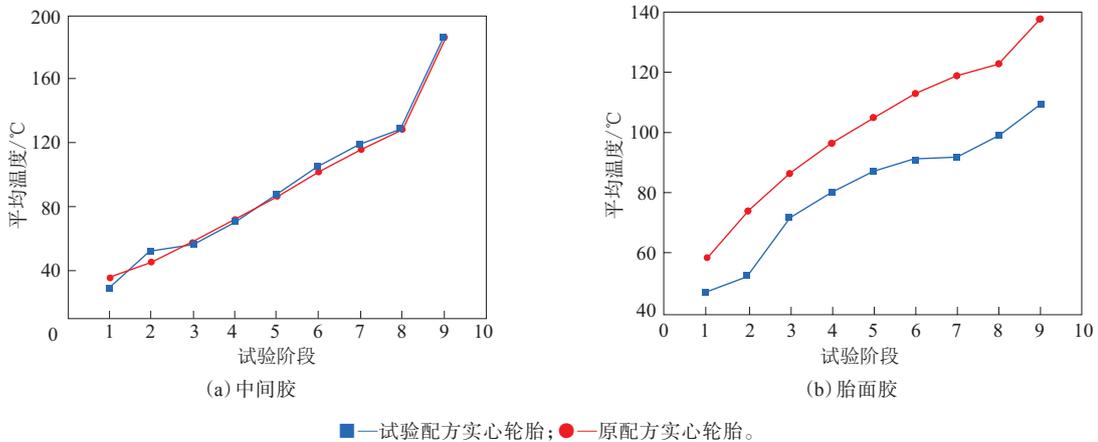


图3 试验配方实心轮胎与原配方实心轮胎中间胶和胎面胶温度对比

Fig. 3 Temperature comparison of intermediate compounds and tread compounds between test formula solid tire and original formula solid tire

胎与原配方实心轮胎的中间胶温度无明显差异,每个试验阶段的中间胶温度基本相同,可认为复合碳粉在中间胶中的生热与炭黑N660相当;试验配方实心轮胎的胎面胶温度较原配方实心轮胎有明显降低,最大温差达到27.8℃,说明复合碳粉能有效缓解胎面胶中热量的产生和积聚,延长实心轮胎的使用寿命。

轮胎在滚动过程中,胶料受到周期性的应力和应变,一部分应变以热的方式耗散,导致轮胎胎体热能聚集,温度上升,发生破坏。从理论上分析:对于充气轮胎而言,复合碳粉导热的有效性明显;轮胎过热点一般集中在胎肩和胎面,而通过具有补强功能的导热材料应用有利于改善胎面散热性,降低胎面温度,延长轮胎的使用寿命,降低失效率。

3 结论

(1) 复合碳粉等量替代50%炭黑N660和炭黑N330分别用于实心轮胎的胎面胶和中间胶,试验配方胶料的物理性能与原配方胶料相当,导热性能提高。

(2) 与原配方实心轮胎相比,试验配方实心轮胎的生热低,耐久性能更好,使用寿命延长。

(3) 复合碳粉具有良好的导热性能,可有效降低实心轮胎的胎面温度,可作为具有补强作用的导热填料应用于实心轮胎中。

参考文献:

- [1] GENT A N, WALTER J D. 轮胎理论与技术[M]. 危银涛,李勇,冯希金,等译. 北京:清华大学出版社,2013:423-428.
- [2] 庄继德. 现代汽车轮胎技术[M]. 北京:北京理工大学出版社,2001:121-125.
- [3] 张士齐. 轮胎力学与生热[M]. 北京:化工出版社,1987:137-152.
- [4] 史彩霞,孟照宏,苏明,等. 复杂花纹轿车子午线轮胎带束层结构对轮胎高速温度场的影响研究[J]. 橡胶工业,2022,69(8):578-585.
SHI C X, MENG Z H, SU M, et al. Study on influence of belt structure on high-speed temperature field of PCR tire with complex pattern[J]. China Rubber Industry,2022,69(8):578-585.
- [5] 李元敬,苟登峰. 实心轮胎变温硫化工艺的研究[J]. 轮胎工业,2022,42(2):113-116.
LI Y J, GOU D F. Study on variable temperature vulcanization process for solid tire[J]. Tire Industry,2022,42(2):113-116.
- [6] 王振玲,孙涛,王俊英,等. 实心轮胎白色胎面胶配方的开发[J]. 橡胶科技,2021,19(7):327-331.
WANG Z L, SUN T, WANG J Y, et al. Development of white tread compound for solid tires[J]. Rubber Science and Technology,2021,19(7):327-331.
- [7] 李绪景. 实心轮胎研究分析报告[J]. 中国新技术新产品,2011(4):232.
LI X J. Research and analysis report of solid tire[J]. New Technologies and New Products of China,2011(4):232.
- [8] PÉREZ-APARICIO R, VIEYRES A, ALBOUY P-A, et al. Reinforcement in natural rubber elastomer nanocomposites: Breakdown of entropic elasticity[J]. Macromolecules,2013,46(22):8964-8972.
- [9] LUO W B, YIN B Y, HU X L, et al. Modeling of the heat build-up of carbon black filled rubber[J]. Polymer Testing,2018,69:116-124.
- [10] 陈建,金永中. 炭黑结构与活性研究[M]. 北京:科学出版社,2018.

收稿日期:2022-12-10

Application of Composite Carbon Powder in Solid Tire Compounds

GAO Jiahua¹, JIANG Xiaodong², WU Jiangtao¹, LIU Yangguang²

(1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd, Beijing 100143, China; 2. Guangdong Wanfuster Tire Co., Ltd, Foshan 528500, China)

Abstract: The application of the composite carbon powder with aphanitic graphite as the main component in solid tire compounds was studied. The results showed that by using the composite carbon powder to replace 50% of carbon black N660 and N330 in the intermediate compound and tread compound of the solid tire, respectively, the physical properties of the test formula compounds were comparable to the original formula compounds, and the thermal conductivities were improved. Compared to the original formula solid tire, the test formula solid tire had lower heat generation, better durability and longer service life. The composite carbon powder had good thermal conductivity and could effectively reduce the tread temperature of solid tire, therefore, it could be used as a heat-conducting reinforcing filler in solid tire compounds.

Key words: composite carbon powder; aphanitic graphite; carbon black; solid tire; thermal conductivity