

原材料·配方

新型纳米碳材在丁基橡胶内胎胶料中的应用研究

谢家振, 谢圣武*

[南方石墨研究院(湖南)有限公司, 湖南 郴州 423000]

摘要:研究新型纳米碳材SG6和G65替代炭黑N660在丁基橡胶(IIR)内胎胶料中的应用。结果表明:炭黑N660/新型纳米碳材并用(总用量为70份)的IIR混炼胶的门尼粘度降低,加工性能提高,整体硫化速度相当;炭黑N660/SG6并用(并用比为35/35和10/60)的IIR硫化胶的各项物理性能均可达到内胎产品要求,透气率减小20%以上;以70份G65全替代炭黑N660和以80份G65增量替代炭黑N660用于IIR内胎胶料,可满足内胎产品的物理性能和气体阻隔性能要求;新型纳米碳材价格较炭黑至少低20%,可有效降低IIR内胎生产成本。

关键词:新型纳米碳材;炭黑N660;丁基橡胶;内胎;气体阻隔性能;生产成本

中图分类号:TQ330.38⁺1/⁺3;TQ336.1⁺2

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2022)10-0754-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2022.10.0754



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

我国载重汽车工业与矿山工程车工业高速发展,对轮胎内胎产品^[1]的质量和制造工艺有了更高要求。丁基橡胶(IIR)具有优异的气密性^[2-3],同时还具有耐热、耐老化、耐化学药品性能以及吸震、电绝缘性能,对阳光及臭氧还具有良好的抗耐性,被广泛应用于载重轮胎、工程机械轮胎、力车轮胎和摩托车轮胎等内胎中^[4-7]。

新型纳米碳材是将具有特殊片层结构的天然矿物复合原材料经提纯后再超细研磨深加工而获得的产品,提纯方法主要包括浮选法^[8]、碱酸法^[9-10]、氢氟酸法^[11]及不同除杂方法的联用^[12]。新型纳米碳材的主要成分为碳,具有与炭黑相似的化学组成,其晶体非常细小,微晶尺寸为纳米级别,团聚体为微米级别,小粒径使得其在橡胶基体中更易分散,其同时具有片层结构,可以增强硫化胶的气体阻隔性能,提升橡胶制品的综合性能。此外,新型纳米碳材在制备过程中的碳排放量为炭黑的1/4,因此使用新型纳米碳材作为橡胶填料具有极大的性能优势和成本优势,且绿色环保。

本工作将两种新型纳米碳材应用于IIR内胎胶

料中,并对胶料性能进行对比研究,以期开发出兼具低成本和高性能的内胎产品。

1 实验

1.1 主要原材料

IIR, 牌号JSR268, 日本JSR公司产品;炭黑N660, 江西黑猫炭黑股份有限公司产品;新型纳米碳材SG6和G65, 南方石墨研究院(湖南)有限公司产品。

1.2 试验配方

IIR 100, 炭黑N660/新型纳米碳材(变品种)变量, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 环烷油 20, 硫黄 1.5, 促进剂TMTD 1.5, 促进剂M 0.5。

1.3 主要设备和仪器

1 L密炼机, 东莞市正工机电设备科技有限公司产品;XLB-D400×400型平板硫化机, 湖州东方机械有限公司产品;MZ160×320型开炼机、MZ-4012B型气动冲片机和MON TECHV-MV3000型门尼粘度仪, 德国蒙泰克公司产品;JSM. 5900型扫描电子显微镜(SEM), 日本电子公司产品;

作者简介:谢家振(1963—),男,湖南长沙人,南方石墨研究院(湖南)有限公司高级工程师,硕士,主要从事纳米微晶碳材的应用研究。

*通信联系人(13501158301@163.com)

引用本文:谢家振, 谢圣武. 新型纳米碳材在丁基橡胶内胎胶料中的应用研究[J]. 橡胶工业, 2022, 69(10): 754-758.

Citation: XIE Jiazhen, XIE Shengwu. Application of new nano carbon materials in IIR inner tube compound[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(10): 754-758.

RC2000E型无转子橡胶硫化仪和T2000E型拉力试验机,北京友深电子仪器有限公司产品;LX-A型邵氏橡胶硬度计,江苏明珠试验机械有限公司产品;压差法气体渗透仪,济南兰光机电技术有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺混炼。一段混炼在密炼机中进行,转子转速为 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶、小料→压压砣60 s→新型纳米碳材和炭黑→压压砣120 s→环烷油→压压砣80 s→排胶;二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→促进剂、硫黄→混炼均匀→下片,停放12 h。

胶料采用平板硫化机进行硫化,硫化条件为 $170 \text{ }^\circ\text{C}/10 \text{ MPa} \times 20 \text{ min}$ 。

1.5 测试分析

(1) 新型纳米碳材形貌采用SEM进行观察。

(2) 胶料各项性能按照相应国家或行业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 新型纳米碳材的性能

2.1.1 微观结构

新型纳米碳材SG6和G65的SEM照片见图1和2。

从图1和2可见:新型纳米碳材具有清晰的层

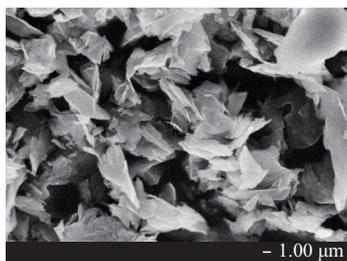


图1 新型纳米碳材SG6的SEM照片

Fig. 1 SEM photo of new nano carbon material SG6

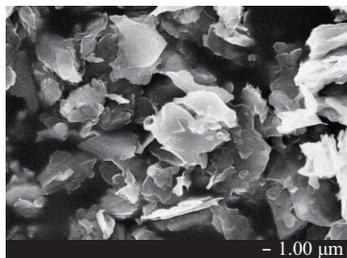


图2 新型纳米碳材G65的SEM照片

Fig. 2 SEM photo of new nano carbon material G65

状结构,颗粒由新型纳米碳材片层堆叠而成,表面凹凸不平,粗糙度较高;新型纳米碳材聚集体的粒径在 $0.1 \sim 7.0 \text{ }\mu\text{m}$ 之间,而炭黑N660的粒径为 $49 \sim 60 \text{ nm}$,新型纳米碳材粒径大于炭黑N660的粒径。

2.1.2 理化特性

新型纳米碳材SG6和G65的理化分析结果如表1所示。

表1 新型纳米碳材SG6和G65的理化分析结果

Tab. 1 Physical and chemical analysis results of new nano carbon materials SG6 and G65

项 目	SG6	G65	标准 ¹⁾
加热减量($125 \text{ }^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$)/%	0.36	0.44	≤ 1.5
DBP吸收值 $\times 10^{-2}/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	68	80	≥ 45
吸碘值/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	47	66	≥ 31
灰分质量分数/%	17.6	9.4	≤ 20
45 μm 筛余物质量分数/%	0.003 6	0.004 2	≤ 0.1
pH值	8.6	8.7	7~11

注:1) 南方石墨研究院(湖南)有限公司标准。

2.2 炭黑N660/新型纳米碳材并用胶料的性能

2.2.1 门尼粘度和硫化特性

炭黑N660/SG6并用混炼胶和炭黑N660/G65并用混炼胶的门尼粘度和硫化特性分别见表2和3。

从表2和3可以看出,与炭黑N660混炼胶相比,炭黑N660/新型纳米碳材并用(总用量为70份)混炼胶的门尼粘度和 $F_{\text{max}} - F_{\text{L}}$ 减小, t_{10} 缩短, t_{90} 差别不大,此趋势随着新型纳米碳材用量的增大而延续,这说明加入新型纳米碳材后混炼胶的加工安全性稍有降低,整体硫化速度相当,交联密度略有降低。新型纳米碳材全替代和增量替代炭黑N660时,随新型纳米碳材用量的增大,混炼胶的门尼粘度和 $F_{\text{max}} - F_{\text{L}}$ 呈增大趋势。

2.2.2 物理性能

炭黑N660/SG6并用硫化胶和炭黑N660/G65并用硫化胶的物理性能分别如表4和5所示。

从表4可见:炭黑N660/SG6并用时,随着SG6用量的增大,硫化胶的拉伸强度变化不大,在 $11 \sim 12 \text{ MPa}$ 之间,但均大于炭黑N660硫化胶,透气率减小20%以上;新型纳米碳材SG6全替代和增量替代炭黑N660时,SG6硫化胶的邵尔A型硬度、100%定伸应力、300%定伸应力和撕裂强度较炭黑N660硫化胶大幅减小,拉伸强度和拉伸伸长率增大,透气率减小30%以上。究其原因因为新型纳米碳材是

表2 炭黑N660/SG6并用混炼胶的门尼粘度和硫化特性

Tab. 2 Mooney viscosities and vulcanization characteristics of compounds with carbon black N660/SG6 blends

项 目	炭黑N660/SG6并用比							
	70/0	35/35	30/40	20/50	10/60	0/70	0/75	0/80
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	52	47	46	45	44	42	43	45
硫化仪数据(170 ℃)								
$F_L/(dN \cdot m)$	2.11	2.16	2.05	1.84	1.90	1.77	1.84	1.92
$F_{max}/(dN \cdot m)$	14.25	12.51	11.61	11.28	10.71	9.92	10.17	10.76
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	12.14	10.35	9.56	9.44	8.81	8.15	8.33	8.84
t_{10}/min	1.90	1.38	1.32	1.35	1.30	1.30	1.25	1.28
t_{90}/min	9.92	9.57	10.92	10.62	10.50	11.47	11.58	11.73

表3 炭黑N660/G65并用混炼胶的门尼粘度和硫化特性

Tab. 3 Mooney viscosities and vulcanization characteristics of compounds with carbon black N660/G65 blends

项 目	炭黑N660/G65并用比							
	70/0	35/35	30/40	20/50	10/60	0/70	0/75	0/80
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	52	49	48	47	48	46	48	50
硫化仪数据(170 ℃)								
$F_L/(dN \cdot m)$	2.11	2.37	2.37	2.29	2.28	2.22	2.35	2.64
$F_{max}/(dN \cdot m)$	14.25	13.46	13.32	12.67	12.55	12.03	12.57	13.15
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	12.14	11.09	10.95	10.38	10.27	9.81	10.22	10.51
t_{10}/min	1.90	1.37	1.42	1.27	1.25	1.20	1.20	1.13
t_{90}/min	10.08	9.35	9.55	9.83	10.55	10.35	11.05	10.23

表4 炭黑N660/SG6并用硫化胶的物理性能

Tab. 4 Physical properties of vulcanizates with carbon black N660/SG6 blends

项 目	炭黑N660/SG6并用比							
	70/0	35/35	30/40	20/50	10/60	0/70	0/75	0/80
密度/(Mg · m ⁻³)	1.131	1.190	1.181	1.178	1.168	1.211	1.173	1.223
邵尔A型硬度/度	60	55	54	52	49	47	49	50
100%定伸应力/MPa	2.10	1.71	1.51	1.46	1.33	1.29	1.38	1.47
300%定伸应力/MPa	6.14	4.72	4.39	4.10	3.69	3.36	3.57	3.69
拉伸强度/MPa	10.93	11.93	11.36	11.23	11.17	11.92	11.48	11.14
拉断伸长率/%	544	645	650	654	687	712	708	700
拉断永久变形/%	24	34	38	44	48	50	52	52
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	29	29	27	27	23	24	23	24
透气率×10 ¹³ /[cm ² · (Pa · s) ⁻¹]	9.175	7.374	7.008	6.627	6.606	6.365	6.156	5.901
透风量×10 ⁴ /[cm ³ · (m ² · d · Pa) ⁻¹]	3.67	3.02	2.87	2.74	2.68	2.67	2.57	2.44
120 ℃×72 h热氧老化后								
邵尔A型硬度/度	60	57	56	54	52	52	53	54
100%定伸应力/MPa	2.03	1.84	1.75	1.64	1.54	1.50	1.66	1.83
300%定伸应力/MPa	6.35	5.06	4.83	4.48	4.11	3.93	4.2	4.49
拉伸强度/MPa	9.45	9.00	9.10	9.30	8.91	8.94	8.50	7.70
拉断伸长率/%	478	587	611	653	675	718	684	620
拉断永久变形/%	12	32	36	44	44	46	50	50
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	29	29	27	28	27	27	28	29

具有较大长径比和比表面积的片层结构,在橡胶中均匀分散并发生取向,对橡胶大分子链中微小间隙起到很好的填充作用,从而延长了气体透过橡胶的路径,在很大程度上延缓了气体的通过,提高了硫化胶的气体阻隔性;新型纳米碳材形成的填料网络强度和数量均大于炭黑,有较好的补强

作用;但部分新型纳米碳材团聚在IIR基体内形成了一些应力集中点,因而使硫化胶的撕裂强度减小。总体而言,与炭黑N660硫化胶相比,SG6硫化胶物理性能略差,而炭黑N660/SG6并用硫化胶则具有较好的物理性能。炭黑N660/SG6并用比为35/35和10/60时硫化胶综合物理性能较好。

表5 炭黑N660/G65并用硫化胶的物理性能
Tab. 5 Physical properties of vulcanizates with carbon black N660/G65 blends

项 目	炭黑N660/G65并用比							
	70/0	35/35	30/40	20/50	10/60	0/70	0/75	0/80
密度/(Mg·m ⁻³)	1.131	1.161	1.126	1.187	1.176	1.181	1.163	1.200
邵尔A型硬度/度	60	57	56	55	55	53	55	58
100%定伸应力/MPa	2.10	1.77	1.75	1.69	1.64	1.57	1.77	1.89
300%定伸应力/MPa	6.14	5.50	5.38	5.15	4.91	4.68	5.01	5.28
拉伸强度/MPa	10.93	11.88	12.11	11.80	12.81	12.31	12.26	12.65
拉断伸长率/%	544	593	608	599	642	638	629	630
拉断永久变形/%	29	31	30	30	29	28	29	31
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	24	30	32	34	37	42	45	45
透气率×10 ¹³ /[cm ² ·(Pa·s) ⁻¹]	9.175	8.336	8.644	8.983	9.225	9.157	8.776	8.465
透气量×10 ⁴ /[cm ³ ·(m ² ·d·Pa) ⁻¹]	3.67	3.35	3.49	3.61	3.69	3.75	3.56	3.50
120℃×72h热氧老化后								
邵尔A型硬度/度	60	58	57	57	57	55	57	58
100%定伸应力/MPa	2.03	1.92	1.97	1.84	1.89	1.88	2.16	2.38
300%定伸应力/MPa	6.35	5.91	5.86	5.47	5.43	5.29	5.76	6.16
拉伸强度/MPa	9.45	10.01	10.03	9.58	9.32	9.48	9.58	9.27
拉断伸长率/%	478	537	540	556	541	563	545	502
拉断永久变形/%	12	28	28	30	30	36	36	38
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	29	30	29	30	29	29	32	31

从表5可以看出:炭黑N660/G65并用时,随着G65用量的增大,硫化胶的拉伸强度变化不大,约为12 MPa,但均大于炭黑N660硫化胶;新型纳米碳材G65全替代和增量替代炭黑N660时,硫化胶的邵尔A型硬度、100%定伸应力和300%定伸应力较炭黑N660硫化胶略有减小,拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度大幅增大。总体而言,与炭黑N660硫化胶相比,无论是炭黑N660/G65并用硫化胶还是G65全替代和增量替代炭黑N660硫化胶均具有较好的物理性能,且气体阻隔性与炭黑N660硫化胶相当,可直接应用于工业生产。

综上所述,与炭黑N660硫化胶相比,添加SG6的硫化胶的邵尔A型硬度、100%定伸应力、300%定伸应力和撕裂强度偏小,拉断伸长率和拉断永久变形增大,建议将新型纳米碳材SG6与炭黑N660复配使用;G65硫化胶的物理性能优于炭黑N660硫化胶,气体阻隔性能较好,老化后依然具有较好的物理性能。由此可以得出,与新型纳米碳材SG6相比,新型纳米碳材G65用于IIR时相应硫化胶具有更好的综合性能。

2.3 经济效益

新型纳米碳材价格较炭黑至少低20%,在IIR内胎配方中采用35份SG6等量替代炭黑N660,混炼胶的成本可降低0.64元·kg⁻¹,采用60份SG6

等量替代炭黑N660,混炼胶的成本可降低1.1元·kg⁻¹;采用70份G65全替代炭黑N660,混炼胶的成本可降低0.75元·kg⁻¹,采用80份G65增量替代炭黑N660,混炼胶的成本可降低1.28元·kg⁻¹。按每条内胎质量为2 kg、内胎年产量为1 500万条计,用SG6等量替代或增量替代炭黑N660,内胎生产成本至少降低1 920万元·a⁻¹,经济效益显著。

此外,在内胎配方中采用新型纳米碳材替代炭黑可以改善胶料的加工性能,同时有利于我国资源优势转化为经济优势,促进产业绿色低碳发展,有益于资源节约型、环境友好型社会建设,助力“碳达峰、碳中和”国家战略推进。

3 结论

(1) SEM分析表明,新型纳米碳材具有清晰的层状结构,颗粒由新型纳米碳材片层堆叠而成,表面凹凸不平,粗糙度较高,粒径为0.1~7.0 μm。

(2) 与炭黑N660混炼胶相比,炭黑N660/新型纳米碳材并用混炼胶的粘性虽然增强,但门尼粘度减小,加工性能有所改善,且整体硫化速度相当。

(3) 与炭黑N660硫化胶相比,SG6硫化胶的邵尔A型硬度、定伸应力和撕裂强度偏小,拉伸强度、拉断伸长率和拉断永久变形增大;炭黑N660/新型

纳米碳材SG6并用(并用比为35/35和10/60)硫化胶的物理性能较好,透气率减小20%以上。G65单用硫化胶具有较好的物理性能和气体阻隔性能,同时其耐热氧老化性能较优。

(4) 新型纳米碳材SG6和G65应用于IIR内胎胶料中可以降低内胎生产成本,减少碳排放,绿色环保。

参考文献:

- [1] 张仪. 防漏气的丁基内胎[P]. 中国:CN 211493556U, 2020-09-15.
- [2] 曲建林,任杰,孙宁宁. 炭黑CF602在丁基橡胶内胎中的应用[J]. 轮胎工业, 2013, 33(4): 229-231.
QU J L, REN J, SUN N N. Application of carbon black CF602 in butyl rubber inner tube[J]. Tire Industry, 2013, 33(4): 229-231.
- [3] 王江乐,梁玉蓉,任绒艇,等. 有机粘土/丁基橡胶纳米复合材料的结构与性能[J]. 橡胶工业, 2021, 68(12): 912-916.
WANG J L, LIANG Y R, REN R T, et al. Structure and properties of organic clay/IIR nanocomposites[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(12): 912-916.
- [4] MCEACHRAN M J, TRANT J, SRAN I, et al. Carboxylic acid-functionalized butyl rubber: Synthesis, characterization, and physical properties[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(17): 15042-153527009.
- [5] 宋泰愚,李长继. 丁基橡胶再生胶在自行车内胎配方中的应用[J]. 轮胎工业, 2012, 32(2): 98-100.
SONG T Y, LI C J. Application of reclaimed butyl rubber in formula of bicycle inner tube[J]. Tire Industry, 2012, 32(2): 98-100.
- [6] KARAMDOUST S, BONDUELLE C V, AMOS R C, et al. Synthesis and properties of butyl rubber-poly(ethylene oxide) graft copolymers with high PEO content[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2013, 51(16): 3383-3394.
- [7] AZZA A M W, BERNHARD S, WOLFGANG V S, et al. Effect of cyclic deformations on the dynamic-mechanical properties of silica-filled butyl rubber[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2003, 288(12): 971-979.
- [8] 侯清麟,陈琳璋,银锐明,等. 石英-长石的浮选分离工艺研究[J]. 湖南工业大学学报, 2011, 25(3): 27-30.
HOU Q L, CHEN L Z, YIN R M, et al. Research on flotation separation process of quartz-feldspar[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2011, 25(3): 27-30.
- [9] 林前锋. 天然微晶石墨的提纯方法[P]. 中国:CN 104495803A, 2015-04-08.
- [10] LU X J, FORSSBERG E. Preparation of high-purity and low-sulphur graphite from Woxna fine graphite concentrate by alkali roasting[J]. Minerals Engineering, 2002, 15(15): 755-757.
- [11] 洪泉,何月德,刘洪波,等. 纯化处理对天然微晶石墨电化学性能影响的研究[J]. 非金属矿, 2010, 33(3): 45-48, 51.
HONG Q, HE Y D, LIU H B, et al. Investigations on electrochemical performances of purified natural microcrystalline graphite[J]. Non-metallic Mines, 2010, 33(3): 45-48, 51.
- [12] 宋春玉,张杰. 贵州某煤矿煤中隐晶质石墨脱硅除杂研究[J]. 非金属矿, 2012, 35(2): 24-27.
SONG C Y, ZHANG J. The research on removing silicic impurity of cryptocrystalline of a coal mine in Guizhou[J]. Non-metallic Mines, 2012, 35(2): 24-27.

收稿日期: 2022-08-04

Application of New Nano Carbon Materials in IIR Inner Tube Compound

XIE Jiazhen, XIE Shengwu

[South Graphite Research Institute (Hunan) Co., Ltd, Chenzhou 423000, China]

Abstract: The application of new nano carbon materials SG6 and G65 to replace carbon black N660 in isobutene-isoprene rubber (IIR) inner tube compound was studied. The results showed that the Mooney viscosity of IIR compound with carbon black N660/new nano carbon material blend (total amount was 70 phr) decreased, the processability was improved, and the overall curing speed was the same. The physical properties of the IIR vulcanizates with carbon black N660/SG6 blends (the blending ratios were 35/35 and 10/60) could meet the performance requirements of the inner tube product, and the permeability was reduced by more than 20%. Replacing all carbon black N660 with 70 phr G65 or 80 phr G65 in the IIR inner tube compound, the physical property and gas barrier property of the compounds met requirements of the inner tube products. The application of the new nanocarbon materials could effectively reduce the production cost of IIR inner tubes since their price was at least 20% lower than that of carbon black.

Key words: new nano carbon material; carbon black N660; IIR; inner tube; gas barrier property; production cost