

碳纳米管在雪地轮胎胎面胶中的应用

郑涛,陈强,马研研,孔芬,李海艳,李新

(山东丰源轮胎制造股份有限公司,山东 枣庄 277300)

摘要:研究碳纳米管在雪地轮胎胎面胶中的应用。结果表明:添加碳纳米管的胶料拉伸强度提高,回弹值增大,阿克隆磨耗量减小,耐磨性能和抗湿滑性能提高;成品轮胎在雪面制动距离缩短1.68%,冰面制动距离缩短1.32%,有利于改善车辆的操控性能和行驶安全性。

关键词:碳纳米管;雪地轮胎;胎面胶;物理性能;制动距离

中图分类号:U463.341;TQ330.38⁺² **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)01-?-03

随着私家车车主群体的年轻化和冬季自驾游的兴起,雪地轮胎的需求增长。雪地轮胎通常用于冰雪和湿滑路面,其在低温下的硬化程度低于全天候轮胎。雪地轮胎胎面胶配方设计时需要增大天然橡胶和白炭黑的比例,以提高轮胎的耐寒性能和柔韧性能^[1],从而保证低温状态下轮胎有效的抓着力。雪地轮胎的胎面花纹有很多细小的沟槽,以提高轮胎在冰雪路面上的抓着力和在积水路面上的排水能力,降低冰湿路面滑胎风险。

碳纳米管凭借其小尺寸效应和独特的分子结构而具有优异的性能^[2]。一维分子结构及六边形完美连接结构使碳纳米管具有质量小、强度高的特点。较大长径比及 sp^2 和 sp^3 杂化使碳纳米管具有优良的弹性。研究表明^[3],改性碳纳米管中的双环戊二烯提高了橡胶基体与碳纳米管的亲和性,使两者的物理结合增强,并且双环戊二烯是一种可以在混炼和硫化过程中参与反应的基团,因此改性碳纳米管与橡胶之间的化学结合也增强。

在橡胶基体中均匀分散的碳纳米管与橡胶通过物理或/和化学键合形成很强的粘合体。橡胶材料受到外力作用而出现裂口并且裂口逐步增长,当裂口达到碳纳米管处时,因碳纳米管的高断裂强度足以克服外力作用从而阻止橡胶基体被进一步破坏,因此碳纳米管作补强剂可显著提高胶料的物理性能^[4]。

我公司坚持以创新作为引领企业发展的第

作者简介:郑涛(1982—),男,山东枣庄人,山东丰源轮胎制造股份有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎生产工艺研究。

一动力,在开发高性能轮胎的同时积极探索新材料的应用。为了充分利用碳纳米管材料的独特性质,进一步提高轮胎性能,如提高轮胎静电释放能力和车辆操控性能、缩短刹车距离、延长轮胎使用寿命等,公司开展了“碳纳米管材料在轮胎的工业化应用技术”项目并已顺利完成应用研究工作。该技术提高了公司半钢子午线轮胎的技术水平及市场竞争力,使其成为公司新的利润增长点。

本工作主要研究碳纳米管在雪地轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),TSR20,泰国产品;溶聚丁苯橡胶(SSBR,牌号RC2557S,油质量分数为0.24)和顺丁橡胶(BR,牌号9000),北京四联创业化工有限公司产品;白炭黑,卡博特(上海)公司产品;炭黑N375,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;环保油,中国石化齐鲁石化公司产品;偶联剂Si69,南京曙光化工集团有限公司产品;氧化锌,安丘市恒山锌业有限公司产品;硬脂酸,上海嘉定振新助剂厂产品;微晶蜡,莱茵化学(青岛)有限公司产品;防焦剂CTP,山东阳谷华泰化工股份有限公司产品;硫黄和促进剂CZ,山东尚舜化工有限公司产品;碳纳米管,牌号GT-300,山东大展纳米材料有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

表1 试验配方 份

组 分	试验配方	生产配方
SSBR	79.75	79.75
NR	19	19
BR	20	20
白炭黑	50	50
炭黑N375	5	25
碳纳米管	20	0
环保油	19	18

注:配方其余组分及用量为偶联剂Si69 10,氧化锌 1.5,硬脂酸 2,微晶蜡 2,防焦剂CTP 0.3,硫黄和促进剂CZ 7.7。

1.3 主要设备和仪器

F305和XM-270型密炼机,软控股份有限公司产品;XLB-400-400型四立柱平板硫化机,青岛科高橡塑机械技术装备公司产品;MV3000型门尼粘度计,德国Montech公司产品;Zwick Z3130型硬度和Z10型拉力试验机,德国Zwick公司产品;VMA橡胶流动性测试仪,特拓(青岛)轮胎技术有限公司产品。

1.4 胶料混炼

雪地轮胎胎面胶采用四段混炼工艺在密炼机中进行混炼。传统混炼工艺是在生胶加入并压压砣1 min后添加炭黑等填料。为了改善碳纳米管在雪地轮胎胎面胶中的分散性能,对一段混炼工艺进行了优化,将碳纳米管与生胶一起投入,添加炭黑、小料和环保油时密炼机转子转速提高5~10 $r \cdot \min^{-1}$,以提高密炼机转子机械剪切力,但由于剪切力提高,胶料温升速度快,会缩短混炼时间,因此在一段混炼后期将转子转速降至20 $r \cdot \min^{-1}$,以保证混炼时间,使填料在胶料中均匀分散。胶料混炼工艺如表2所示(括号内为优化工艺参数)。

1.5 性能测试

胶料和成品轮胎的各项性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管的理化性质

根据碳纳米管的相关研究结果,结合公司雪地轮胎胎面胶的性能要求,本工作选用碳纳米管GT-300进行试验。碳纳米管GT-300为多壁碳纳米管,采用改性催化碳气相沉积法制得,具有比表面积和碳相纯度高、外径分布窄、长径比超高的特点。

表2 胶料混炼工艺

步 骤	时间/s	转速/($r \cdot \min^{-1}$)	压力/MPa
一段混炼			
加生胶(碳纳米管)	20	50	0.6
加部分炭黑和小料	20	40(50)	0.5
加环保油	15	40(50)	0.6
压压砣,清扫	20	40(20)	0.6
排胶	10	25	0.6
二段混炼			
加一段混炼胶	20	50	0.6
加剩余炭黑和小料	20	50	0.6
压压砣,清扫	15	40	0.6
压压砣,清扫	20	40	0.6
排胶	10	25	0.6
三段混炼			
加二段混炼胶	20	45	0.6
提压砣	20	45	0.6
提压砣	15	45	0.6
压压砣,清扫	20	45	0.6
排胶	10	30	0.6
四段混炼			
加三段混炼胶	20	30	0.4
加硫黄等	15	20	0.4
压压砣,清扫	15	20	0.4
压压砣,清扫	15	20	0.4
排胶	10	30	0.4

碳纳米管GT-300的理化性质如表3所示。

表3 碳纳米管GT-300的理化性质

项 目	碳纳米管GT-300	炭黑N234	白炭黑1165MP
粒子或材料形态	多层管(8—15层),纤维状	类似球形	无定形
平均粒径/nm	12~15	22	<100
长度/ μm	0.55		
比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	≥ 320	109~125	165
堆积密度/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	30	320	295
纯度/%	≥ 96		

从表3可以看出,与常用填料炭黑和白炭黑相比,改性碳纳米管GT-300粒径小,比表面积较大,堆积密度较小。

2.2 小配合试验

2.2.1 硫化特性

小配合试验胶料硫化特性如表4所示。

从表4可以看出,与生产配方胶料相比,添加碳纳米管的试验配方胶料门尼粘度略增大, M_L 提高11.1%, t_{90} 延长3.6%,其他性能相差不大。

2.2.2 物理性能

小配合试验胶料物理性能如表5所示。

表4 小配合试验胶料的硫化特性

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	53	51
门尼焦烧时间 t_5 (130 °C)/min	25.4	25.2
硫化仪数据(150 °C)		
M_L /(dN·m)	2.0	1.8
M_H /(dN·m)	13.6	13.5
t_{10} /min	7.2	7.5
t_{50} /min	10.3	10.2
t_{90} /min	17.5	16.9

表5 小配合试验胶料的物理性能

项 目	试验配方	生产配方
密度/(Mg·m ⁻³)	1.12	1.12
邵尔A型硬度/度	56	55
10%定伸应力/MPa	0.65	0.60
50%定伸应力/MPa	1.13	1.12
100%定伸应力/MPa	1.84	1.81
300%定伸应力/MPa	7.86	7.91
拉伸强度/MPa	18.00	16.43
拉断伸长率/%	521	519
拉断永久变形/%	8	8
回弹值(23 °C)/%	61	52
阿克隆磨耗量/cm ³	0.072	0.077
炭黑分散度等级	8	7

注:硫化条件为150 °C×40 min。

从表5可以看出,与生产配方胶料相比,添加碳纳米管的试验配方胶料拉伸强度提高9.6%,回弹值增大17.3%,阿克隆磨耗量减小6.5%,炭黑分散性提高1个等级,其他性能相差不大。试验配方胶料综合物理性能提高。

2.3 大配合试验

2.3.1 硫化特性

大配合试验胶料的硫化特性如表6所示。

从表6可以看出,与生产配方胶料相比,添加碳纳米管的试验配方胶料 M_L 提高11.1%, t_{90} 延长3.0%,硫化速度减慢,其他性能相差不大。

2.3.2 物理性能

大配合试验胶料的物理性能如表7所示。

从表7可以看出,与生产配方胶料相比,添加碳纳米管的试验配方胶料拉伸强度提高7.9%,回弹值增大11.5%,阿克隆磨耗量减小7.8%,玻璃化温度(T_g)降低,0 °C时的损耗因子($\tan\delta$)增大,抗湿滑性能提高,胶料综合性能明显提升。大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

表6 大配合试验胶料的硫化特性

项 目	试验配方				生产配方
	车次1	车次2	车次3	平均值	
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	54	50	52	52	51
门尼焦烧时间 t_5 (130 °C)/min	25.0	25.2	25.8	25.3	25.2
硫化仪数据(150 °C)					
M_L /(dN·m)	1.9	2.0	2.1	2.0	1.8
M_H /(dN·m)	13.8	13.4	13.5	13.6	13.5
t_{10} /min	7.3	7.1	7.0	7.1	7.5
t_{50} /min	10.2	10.3	10.3	10.3	10.2
t_{90} /min	17.2	18.1	16.9	17.4	16.9

表7 大配合试验胶料的物理性能

项 目	试验配方				生产配方
	车次1	车次2	车次3	平均值	
密度/(Mg·m ⁻³)	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12
邵尔A型硬度/度	56	54	57	56	55
10%定伸应力/MPa	0.66	0.65	0.60	0.64	0.60
50%定伸应力/MPa	1.13	1.15	1.15	1.14	1.12
100%定伸应力/MPa	1.85	1.82	1.87	1.85	1.81
300%定伸应力/MPa	7.86	7.99	7.88	7.91	7.91
拉伸强度/MPa	18.10	17.80	17.30	17.73	16.43
拉断伸长率/%	520	524	530	525	519
拉断永久变形/%	8	7	8	8	8
回弹值(23 °C)/%	60	56	58	58	52
阿克隆磨耗量/cm ³	0.071	0.074	0.069	0.071	0.077
炭黑分散等级	8	8	8	8	7
动态性能					
T_g /°C	-4.97	-4.88	-4.91	-4.92	-3.35
0 °C时的 $\tan\delta$	0.231	0.235	0.225	0.230	0.193

注:同表5。

2.4 成品轮胎性能

采用试验配方胶料生产205/55R16 Farroad FRD76雪地轮胎,分别在雪面和冰面条件下测试成品轮胎的制动性能,结果如表8所示。

从表8可以看出,试验轮胎在雪面上的制动距离比生产轮胎缩短1.68%,在冰面上的制动距离比生产轮胎缩短1.32%,试验轮胎在冰雪路面上的制动性能均优于生产轮胎。这说明在将碳纳米管应用于雪地轮胎能够改善车辆的操控性能,提高车

表8 成品轮胎的制动性能

项 目	试验轮胎	生产轮胎
雪面制动距离(车速由40 km·h ⁻¹ 降至10 km·h ⁻¹)/m	14.02	14.26
冰面制动距离(车速由40 km·h ⁻¹ 降至12 km·h ⁻¹)/m	25.44	25.78

辆行驶的安全性。

3 结论

(1) 在雪地轮胎胎面胶中添加碳纳米管,胶料的拉伸强度提高,回弹值增大,耐磨性能和抗湿滑性能提高,其他性能相差不大。

(2) 成品轮胎在冰雪路面上的制动距离缩短,可在一定程度上改善车辆的操控性能和行驶安全性,具有良好的社会效益。

参考文献:

- [1] 王中江,郑涛,李民军,等. 配方优化解决雪地轮胎胎面花纹圆角[J]. 轮胎工业,2017,37(4):230-232.
- [2] 杨春巍,胡信国,张亮,等. 多壁碳纳米管的超声处理对PtRu/MWCNTs电催化性能的影响[J]. 材料工程,2008(7):79-82.
- [3] 杨朝晖,徐浩. 碳纳米管的性能制备与应用研究[J]. 今日科苑,2009(16):34-35.
- [4] 董树荣,涂江平,张孝彬. 碳纳米管增强铜基复合材料的力学性能和物理性能[J]. 材料研究学报,2000,14(s1):132-136.

收稿日期:2017-09-06

Application of Carbon Nanotubes in Tread Compound of Snow Tire

ZHENG Tao, CHEN Qiang, MA Yanyan, KONG Fen, Li Haiyan, LI Xin

(Shandong Fengyuan Tire Manufacturing Co., Ltd, Zaozhuang 277300, China)

Abstract: Application of carbon nanotubes in the tread compound of snow tire was studied. The results showed that the tensile strength of the compound with carbon nanotubes was improved, the rebound value increased, Akron abrasion loss decreased, the wear resistance and wet skidding performance were improved, the braking distance of the finished tire on the snow surface was shortened by 1.68% and the braking distance of tire on the ice surface was shortened by 1.32%. The control performance and driving safety of the vehicle were improved.

Key words: carbon nanotubes; snow tire; tread compound; physical properties; braking distance