

环保导热增进剂TB-100 在半钢子午线轮胎胶料中的应用

杨树田

(大连天宝化学工业有限公司, 辽宁 大连 116300)

摘要: 研究导热增进剂TB-100(离子液体1-丁基-3-甲基咪唑类氯盐改性高分散性白炭黑)在半钢子午线轮胎胶料中的应用。结果表明:添加导热增进剂TB-100的胎面胶、基部胶和胎侧胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度略大,导热系数明显增大,胎面胶磨耗量略小,有利于避免轮胎由于局部温度过高而早期损坏;成品轮胎的耐久性能和高速性能明显提高。

关键词: 导热增进剂;1-丁基-3-甲基咪唑类氯盐;离子液体;高分散性白炭黑;导热系数;半钢子午线轮胎;胎面胶;基部胶;胎侧胶

目前,许多轮胎企业用充油丁苯橡胶/白炭黑/偶联剂Si69体系^[1]来降低轮胎的滚动阻力,但轮胎的导热性能并没有明显改善,由于温度过高而引起的轮胎缺陷层出不穷。导热增进剂能减小轮胎滞后损失产生的大量热量,对降低轮胎滚动阻力、减小燃油消耗量,提高轮胎耐久性能、高速性能和安全性起着重要的作用^[2]。

导热增进剂TB-100由离子液体1-丁基-3-甲基咪唑类氯盐改性高分散性白炭黑制备而成,具有优良的导热性能,是一种新型高效的橡胶助剂。“离子液体改性高分散高导热白炭黑及制备方法”已获得发明专利(CN 102504337)。本工作研究导热增进剂TB-100在半钢子午线轮胎胎面胶、基部胶和胎侧胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),牌号SMR20,马来西亚产品;丁苯橡胶(SBR),牌号1500和1712(充芳烃油37.5份),中国石化齐鲁股份有限公司橡胶厂产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化北京燕山石油化工股份有限公司产品;高分散性白

炭黑,确成硅化学股份有限公司产品;导热增进剂TB-100,白色粉末,水悬浮液pH值7.2,加热减量(125℃×1h)1.1%,大连天宝化学工业有限公司产品。

1.2 配方

1.2.1 基本配方

NR, 100;炭黑N330, 50;氧化锌, 5;硬脂酸, 3;促进剂DM, 0.6;硫黄, 2.5;导热增进剂TB-100, 3;合计, 164.1。

1.2.2 半钢子午线轮胎胎面胶

生产配方: SBR1500, 20; SBR1712, 82.5; BR, 20;炭黑N339, 75;氧化锌, 2.2;硬脂酸, 1.7;芳烃油, 16;防老剂RD, 2;防老剂4020, 1.5;防护蜡, 0.5;防焦剂CTP, 0.15;硫黄/促进剂NS/DM, 3.3;合计, 224.85。

试验配方: 导热增进剂TB-100, 3;其它组分与生产配方相同;合计, 227.85。

1.2.3 半钢子午线轮胎基部胶

生产配方: NR, 60; BR, 40;炭黑N660, 66;氧化锌, 2.4;硬脂酸, 0.75;芳烃油, 12.5;防老剂RD, 1.5;防老剂4020, 2.5;增粘树脂, 4;不溶性硫黄/促进剂NS/防焦剂CTP, 4.3;合

计, 193.95。

试验配方: 导热增进剂TB-100, 3; 其它组分与生产配方相同; 合计, 196.95。

1.2.4 半钢子午线轮胎胎侧胶

生产配方: NR, 45; BR, 55; 炭黑N660, 55; 氧化锌, 3.6; 硬脂酸, 1; 防老剂RD, 3; 防老剂4020, 2; 增粘树脂, 2; 防护蜡, 1; 芳烃油, 17; 硫黄/促进剂NS/MBTS, 3.2; 合计, 187.8。

试验配方: 导热增进剂TB-100, 3; 其它组分与生产配方相同; 合计, 190.8。

1.3 性能测试

采用美国铂金埃尔默仪器有限公司的Spectrum One-B型傅里叶红外光谱仪测试红外光谱; 采用德国耐驰仪器制造有限公司的LFA447 NanoFlashR型导热仪, 参照文献[3]测试导热系数, 测试温度30℃; 胶料其它物理性能按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 导热增进剂TB-100的性能

导热增进剂TB-100制备所用的离子液体1-丁基-3-甲基咪唑类氯盐是一种新型的环保溶剂和催化剂^[4]。通过红外光谱可以分析离子液体1-丁基-3-甲基咪唑类氯盐和改性前后无机填料的结构特点。

2.1.1 离子液体1-丁基-3-甲基咪唑类氯盐的红外光谱^[5]

与传统有机溶剂相比, 离子液体1-丁基-3-甲基咪唑类氯盐具有良好的热稳定性、热传导性、电导性、稳定性和溶解性, 其理化性能随着阳离子和阴离子的变化而变化。离子液体1-丁基-3-甲基咪唑类氯盐的红外光谱见图1。

从图1可以看出: 在波数3140 cm^{-1} 和3062 cm^{-1} 处有咪唑环C—H键的伸缩振动吸收峰; 在波数2955 cm^{-1} 和2855 cm^{-1} 处有咪唑环上取代烷基C—H键的伸缩振动吸收峰; 在波数1673 cm^{-1} 处有咪唑环上C=C键的伸缩振动吸收峰; 在波数1569 cm^{-1} 处有咪唑环骨架振动吸收峰; 在波数1459 cm^{-1} 和1378

cm^{-1} 处有饱和C—H键的面内弯曲振动吸收峰; 在波数1166 cm^{-1} 处有咪唑环上C—H键的面内变形振动吸收峰; 在波数651 cm^{-1} 处有C—Br的特征吸收峰; 在波数3431 cm^{-1} 处有水(H_2O)的宽吸收峰, 表明1-丁基-3-甲基咪唑类氯盐吸水性较强。

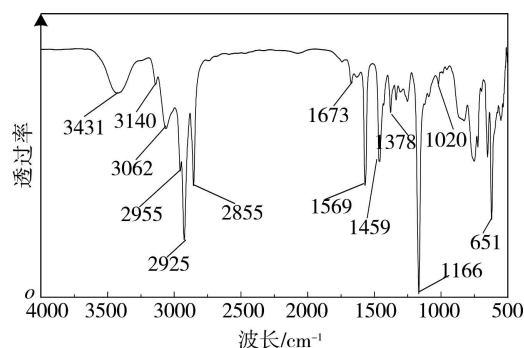
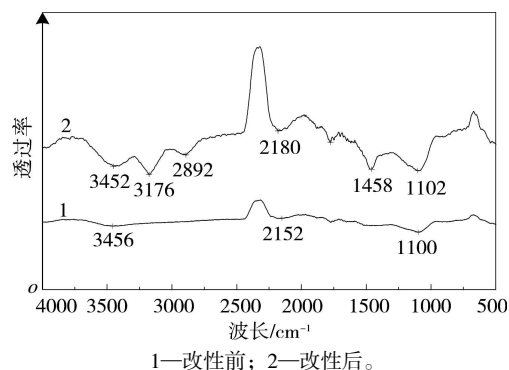


图1 离子液体1-丁基-3-甲基咪唑类氯盐的红外光谱

2.1.2 改性前后高分散性白炭黑的红外光谱

采用离子液体1-丁基-3-甲基咪唑类氯盐改性前后的高分散性白炭黑的红外光谱见图2。



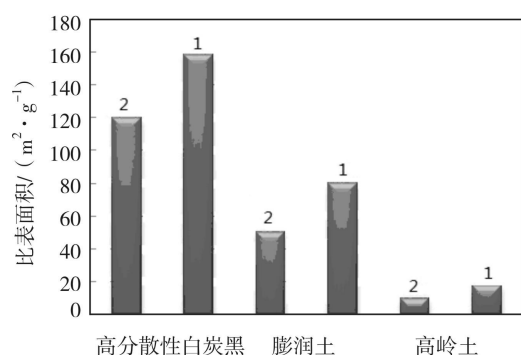
1—改性前; 2—改性后。

图2 改性前后高分散性白炭黑的红外光谱

从图2可以看出, 与改性前的高分散性白炭黑相比, 改性后的高分散性白炭黑红外光谱多了3个吸收峰: 在波数3176 cm^{-1} 处有咪唑环C—H键的伸缩振动吸收峰, 在波数2892 cm^{-1} 处有咪唑环上烷基取代基C—H键的伸缩振动吸收峰, 在波数1458 cm^{-1} 处有饱和C—H键的面内弯曲振动吸收峰, 这说明离子液体1-丁基-3-甲基咪唑类氯盐已负载在高分散性白炭黑上。

2.1.3 改性前后无机填料的比表面积

用离子液体1-丁基-3-甲基咪唑类氯盐改性前后的无机填料比表面积见图3。



注同图2。

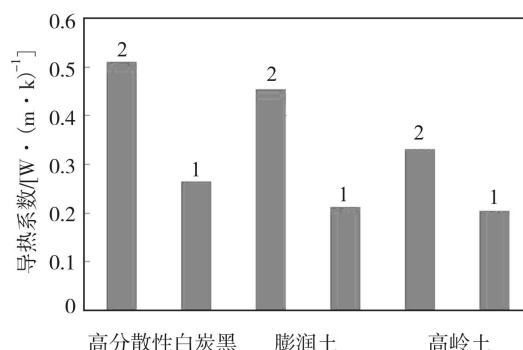
图3 改性前后无机填料的比表面积

从图3可以看出：经离子液体1-丁基-3-甲基咪唑类氯盐改性后，3种无机填料比表面积明显减小，表明离子液体1-丁基-3-甲基咪唑类氯盐已负载在无机填料上；高分散性白炭黑改性前后的比表面积最大，膨润土次之，高岭土最小。

2.1.4 改性无机填料胶料的导热性能

离子液体1-丁基-3-甲基咪唑类氯盐改性无机填料（基本配方）胶料的导热性能见图4。

从图4可以看出：改性前3种无机填料胶料的导热系数在 $0.2 \sim 0.3 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 之间，其中高分



注同图2。

图4 改性前后无机填料胶料的导热系数

散性白炭黑胶料的导热系数最大，膨润土次之，陶土最小；经改性后3种无机填料胶料的导热系数明显增大。

3种无机填料中，改性高分散性白炭黑的比表面积最大，胶料的导热系数也最大。下面考察离子液体1-丁基-3-甲基咪唑类氯盐改性高分散性白炭黑（导热增进剂TB-100）在胶料中的应用。

2.2 导热增进剂TB-100胶料物理性能

添加导热增进剂TB-100的半钢子午线轮胎胎面胶、基部胶和胎侧胶的物理性能见表1。

表1 导热增进剂TB-100胶料的物理性能

项 目	胎面胶		基部胶		胎侧胶	
	试验配方	生产配方	试验配方	生产配方	试验配方	生产配方
硫化仪数据（190 ℃）						
$M_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	8.03	8.22	9.66	10.00	6.11	6.70
$M_H / (\text{dN} \cdot \text{m})$	23.43	22.98	24.12	20.48	19.07	18.50
t_{10} / min	0.41	0.34	0.30	0.28	0.28	0.24
t_{90} / min	1.59	1.46	1.12	1.09	1.30	1.04
硫化胶性能（165 ℃ × 15 min）						
密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.15	1.15	1.12	1.12	1.14	1.14
邵尔A型硬度/度	60	59	58	57	56	57
300%定伸应力/MPa	11.7	11.2	7.2	6.9	6.3	6.9
拉伸强度/MPa	19.5	19.1	14.9	14.4	18.8	18.6
拉断伸长率/%	507	504	544	540	625	620
撕裂强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	69	64	64	62	92	90
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.14	0.15				
屈挠性能（3.6万次）					未裂	未裂

续表1

项 目	胎面胶		基部胶		胎侧胶	
	试验配方	生产配方	试验配方	生产配方	试验配方	生产配方
导热系数/[W·(m·K) ⁻¹]	0.2558	0.1354	0.2393	0.1297	0.3992	0.2098
100℃×48h老化后						
拉伸强度变化率/%	-12	-7	-15	-15	-12	-12
拉断伸长率变化率/%	-23	-20	-12	-12	-4	-4
300%定伸应力变化率/%	21	22	42	43	48	43

从表1可以看出：在胎面胶、基部胶和胎侧胶中，与生产配方胶料分别相比，试验配方胶料的 M_L ， M_H ， t_{10} 和 t_{90} 差异不大，说明流动性、交联密度和硫化速度接近；硬度和耐热老化性能基本相当，拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度略大，导热系数明显增大，胎面胶磨耗量略小，胎侧胶耐屈挠性能相当。胶料的导热系数越大，热传导能力越强，越有利于轮胎内部温度场分布，避免轮胎由于局部温度过高而早期损坏^[3]。

2.3 成品轮胎性能

采用胎面胶、基部胶和胎侧胶的试验配方胶料试制165/70R13 79T半钢子午线轮胎，并对成品轮胎的耐久性能和高速性能进行测试，结果如表2所示。

表2 165/70R13 79T半钢子午线轮胎的耐久性能和高速性能

项 目	试验轮胎	生产轮胎
耐久性能 ¹⁾		
试验速度/(km·h ⁻¹)	120	120
累计行驶时间/h	96	86
累计行驶里程/km	11520	10320
试验结束时轮胎损坏状况	未损坏	胎侧爆破
高速性能 ²⁾		
最高速度/(km·h ⁻¹)	240	230
累计行驶时间/min	96	84
试验结束时轮胎损坏状况	未损坏	损坏

注：1) 按照GB/T 4502—2009进行测试，试验温度为(38±3)℃，每10h负荷率提高10%；2) 按照GB/T 4502—2009进行测试，试验温度为(38±3)℃，初始速度为140km·h⁻¹，每10min速度提高10km·h⁻¹。

从表2可以看出，与生产轮胎相比，试验轮胎耐久性能和高速性能均提高，完全能满足生产需要。

3 结论

(1) 经离子液体1-丁基-3-甲基咪唑类氯盐改性后，无机填料比表面积明显减小，导热性能显著提高。离子液体1-丁基-3-甲基咪唑类氯盐改性高分散性白炭黑制得的导热增进剂TB-100导热性能较好。

(2) 添加3份导热增进剂TB-100的胎面胶、基部胶和胎侧胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度略大，导热系数明显增大，胎面胶磨耗量略小，这有利于避免轮胎由于局部温度过高而早期损坏。

(3) 胎面胶、基部胶和胎侧胶添加3份导热增进剂TB-100的成品轮胎耐久性能和高速性能明显提高。

总的来看，导热增进剂TB-100可以作为半钢子午线轮胎专用导热增进剂。随着人们对离子液体认识的不断深入，离子液体在橡胶助剂和子午线轮胎产业中的大规模应用指日可待。

致谢：本工作得到大连工业大学轻工与化学工程学院博士生导师王少君教授及其它有关人员的支持和帮助，特此致谢。

参考文献：

- [1] 马连湘，王向宁，郭剑锋，等. 白炭黑/Si69填充剂对轮胎导热性能的影响[J]. 合成橡胶工业，2008，31(3)：218-220.

- [2] 刘丽, 宋君萍, 何燕, 等. 轮胎胶料导热系数测定及误差分析[J]. 轮胎工业, 2006, 26(4): 240-242.
- [3] 何燕, 马连湘, 黄素逸, 等. 轮胎橡胶材料导热系数的测定分析[J], 橡胶工业, 2004, 51(4): 366-368.
- [4] 王军, 杨许召, 吴诗德, 等. 离子液体的性能和应用[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2007: 5.
- [5] 刘波平, 周妍, 罗香, 等. 离子液体溴代1-丁基-3-甲基咪唑盐合成的红外光谱分析[J]. 现代测量与实验室管理, 2007, 3: 13-14.

Application of Environmentally Friendly Heat Conductive Additive TB-100 in LTR Tire Compound

Yang Shutian

(Dalian Tianbao Chemical Industry Co., Ltd., Dalian 116300, China)

Abstract: The application of environmentally friendly heat conductive additive TB-100, which is ionic liquid 1-butyl-3-methyl imidazole chloride modified highly dispersible silica, in LTR tire compound was investigated. The experimental results showed that, with conductive additive TB-100, the tensile strength, elongation at break and tear strength of tread compound, base compound and sidewall compound increased slightly, and the abrasion loss of tire tread compound was reduced. The thermal conductivities of those tire compounds were significantly increased, and thus early damage of the tire due to high temperature of hot spots was reduced. It was demonstrated that the endurance performance and high speed performance of the finished tire were significantly improved.

Keywords: heat conductive additive; 1-butyl-3-methylimidazolium chloride; ionic liquid; highly dispersible silica; thermal conductivity; LTR tire; tread compound; base compound; sidewall compound



日本电气化学在千叶新建乙炔炭黑厂

随着混合动力汽车及电动车的发展, 高压电力电缆和锂离子电池等对超导电乙炔炭黑的需求日益增长。为了满足用户需求, 日本电气化学工业株式会社正在日本千叶县新建1个乙炔炭黑工厂。新厂邻近公司现有石化工厂, 占地4000 m², 预计于2015年春季投产。公司Denka Black乙炔炭黑具有高导电性和高导热性, 用于轮胎胶囊时与其他炭黑相比具有绝对优势。

日本电气化学是全球领先的轮胎胶囊、氯丁橡胶及乙炔炭黑生产商, 总部设在东京, 创立已近百年, 生产乙炔炭黑已有70年的历史。目前公司在日本有数家炭黑工厂, 在新加坡有2个工厂(其中1个生产乙炔炭黑), 在中国有1个工厂。公司业务分为4个模块: 弹性体和高性能塑料, 基础材料与无机材料, 电子创新产品, 生命科学与环保产品。

宇虹