

# 新型类石墨烯材料在全钢胎肩垫胶中的应用研究

黄鑫<sup>1</sup>, 谢圣武<sup>2</sup>, 张勇<sup>3</sup>, 邓涛<sup>1\*</sup>

(1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042 ;

2. 南方石墨研究院(湖南)有限公司, 湖南 长沙 410000 ;

3. 利通液压科技有限公司, 河南 漯河 462000)

**摘要:** 课题研究了新型类石墨烯材料 SG3-G 在全钢子午线轮胎胎肩垫胶中的应用, 通过对 N330 炭黑的替换, 考察胶料的加工性能、物理机械性能、动态生热及热传导性能。结果表明: SG3-G 从 0 份增加到 30 份, 混炼胶的  $t_{10}$  和  $t_{90}$  缩短, 门尼黏度下降明显, 硫化胶硬度、拉断强度和定伸应力略有下降, 扯断伸长率和扯断永久变形增大, 撕裂强度下降明显。同时动态生热有所降低, 导热系数增大。

**关键词:** 天然橡胶; 类石墨烯; 胎肩垫胶; 导热; 动态生热

**中图分类号:** TQ330.61

**文献标识码:** B

**文章编号:** 1009-797X(2024)04-0050-04

**DOI:** 10.13520/j.cnki.rpte.2024.04.011

天然橡胶以橡胶烃(聚异戊二烯)为主, 具有弹性大、定伸应力大、电绝缘性优良、良好的自黏性和互黏性、耐磨性好、易加工、自补强等特点<sup>[1-3]</sup>。良好的综合性能使天然橡胶成为难以替代的基体材料<sup>[4]</sup>, 尤其在轮胎领域中。胎肩垫胶是设置在子午线轮胎带束层两侧用于保护带束层, 保证钢丝带束层平坦, 防止在行驶过程中带束层产生脱落, 同时转移和吸收动态条件下集中在胎肩部分的应力<sup>[5]</sup>, 因此, 要求在良好的耐疲劳性能前提下, 较低的滚动阻力以及低生热和较快的导热, 其对轮胎的使用性能至关重要。

炭黑是目前橡胶行业使用最多最广泛的补强剂, 加入橡胶配合体系中, 能够使硫化胶的拉伸强度、模量、耐磨性、抗撕裂强度、抗溶胀性等性能获得较大提高, 因此在轮胎、输送带、胶管等制品的制备中扮演着十分重要的角色, 但是补强性优异的小粒径、高结构度的炭黑用于轮胎时有着滚动阻力大、成本高的问题。因此采用价格低廉的新型类石墨烯材料对其进行替代, 在有效的降低滚动阻力同时, 提高其导热性能。

石墨为完整的六方晶系, 片层之间以弱的范德华力结合, 层距约为 0.34 nm<sup>[6]</sup>。橡胶分子链难以进入石墨片层进行良好的结合, 石墨与石墨之间反而容易形

成团聚, 使得其在橡胶基体中分散不均匀, 同时, 石墨表面表现为化学惰性, 难以与橡胶界面形成良好的化学结合<sup>[7]</sup>, 最终导致补强性能不佳。将石墨片层进行剥离成为多层石墨烯结构的新型类石墨烯材料, 使其在橡胶基体中有效分散, 增大与橡胶基体的接触面积, 达到更好的结合效果, 可以有效的增加补强效果。

本实验采用的新型类石墨烯材料 SG3-G 是依据化学热力学原理, 在一定温度的水环境下, 利用材料的电效应、缺陷结构、层间范德华力特性解离剥离晶层, 切断材料平面键合力, 并且能够以较低的能耗进行大量制备。碳排放量仅为炭黑碳排放量的 1/6。同时采用液相一步法包覆技术, 科学解决纳米类石墨烯材料的团聚和在橡胶中的分散关键技术, 实现在橡胶中的应用。

本文通过试验以不同的比例替换炭黑 N330, 作为填充补强材料应用于 NR/BR 共混胶中, 使其均匀分散同时考察其硫化特性, 力学性能及动态生热性能、导热性能, 探究 SG3-G 在全钢胎肩垫胶体系中替代 N330 的可行性。

**作者简介:** 黄鑫(1998-), 男, 硕士研究生, 主要从事橡胶共混与改性及热塑性弹性体的制备与性能研究。

**收稿日期:** 2022-07-25

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

NR SMR20, 中化国际橡胶公司; BR9000, 齐鲁石油化工公司; SG3-G, 中国建材-南方石墨研究院; N234、N330, 卡博特公司; ZnO; SA 等其他原材料均为市售。

### 1.2 主要仪器与设备

开放式炼胶机, X(S)K-160, 上海双翼橡塑机械有限公司; 橡塑试验密炼机, XSM-500, 上海科创橡塑机械设备有限公司; 无转子硫化仪, GT-M2000-A, 台湾高铁有限公司; 平板硫化机, HS 1007-RTMO, 深圳佳鑫电子设备科技有限公司; 电子拉力机, I-7000S, 台湾高铁有限公司; 老化实验箱, GT-7017-M, 台湾高铁有限公司; 导热系数仪, DTC-300, 美国 TA 公司。

### 1.3 实验配方

基本配方(单位:份): NR 70, BR9000 30, N234 20, 环保芳烃油 8, 白炭黑 10, SA 2, ZnO 4, 硫磺 1, 促进剂 CZ 1.2, KH550 3, 防老剂 RD 1, 防老剂 4020 1, N330 和 SG3-G 为变量, 具体用量如表 1 所示。

表 1 N330 和 SG3-G 用量变化实验配方

配方编号	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>
N330/份	30	20	10	0
SG3-G/份	0	10	20	30

表 2 硫化特性参数

编号	$M_H/(dN \cdot m)$	$M_L/(dN \cdot m)$	$M_H - M_L/(dN \cdot m)$	$T_{10}/min$	$T_{90}/min$	门尼黏度/ $M_L(1+4)100^\circ C$
1 <sup>#</sup>	15.31	2.68	12.63	1.22	3.97	73.99
4 <sup>#</sup>	12.00	1.99	10.01	1.05	3.22	56.79

### 2.2 力学性能

由表 3 可知, 随着 SG3-G 填充比例的增加, 胶料的硬度下降, 4<sup>#</sup> 与 1<sup>#</sup> 相比, 硬度下降了 9%。主要是由于 SG3-G 的平均粒径大比表面积小、结构度小, 几乎只有 N330 的十分之一, 同时其二维结构在胶料中的不易分散, 使得填料与橡胶的物理吸附不足, 物理交联程度低, 这一点从硫化曲线的  $M_H - M_L$  的降低也能够体现。难以产生抵抗外力形变的能力, 导致硬度下降。同时拉伸强度也有着同样的规律, 随着 SG3-G 的替换, 产生了小幅度的下降。而扯断伸长率和扯断永久变形率随之增大。撕裂强度的急剧下降主要归因于 SG3-G 的较大粒径, 并且结构接近二维片层架构存在空间上的各向异性, 在胶料中, 片层结构

### 1.4 试样制备

在密炼机内按配方比例分别制备含有 N330 和 SG3-G 的母胶, 母胶中不添加硫磺和促进剂, 再按表 1 中的比例取两种母胶进行共混, 在开炼机上加入硫磺和促进剂, 混炼均匀后薄通下片, 制成质量相同的 4 个试样。

胶片停放 16 h 后, 通过无转子硫化仪在 150 °C 测定试样的硫化曲线。

在平板硫化机上 150 °C  $\times t_{90} + 1$  min 硫化试样。

### 1.5 性能测试

硫化性能: 按 GB/T 16584—2008 测试。

拉伸性能: 采用电子拉力试验机按照 GB/T 528—2008 进行测试, 拉伸速度为 500 mm/min, 测试温度为室温; 邵尔 A 硬度按照 GB/T 531.1—2008 进行测试。

门尼黏度: 按照 GB/T 1232—2008 进行测试。

动态力学性能: 采用高铁科技公司生产的 RPA 2000 型橡胶加工分析仪, 频率 1.7 Hz, 转动角度 0.5°。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫化特性

表 2 为 1<sup>#</sup> 和 4<sup>#</sup> 胶料的硫化特性参数, 可以看到 SG3-G 对 N330 替换后, 胶料的最高转矩和最低转矩有所降低, 最高转矩与最低转矩的差值也相应降低; 同时焦烧时间  $T_{10}$  和工艺正硫化时间  $T_{90}$  有所缩短。添加 SG3-G 后, 混炼胶的门尼黏度下降明显, 使胶料的挤出性能得到较大的提升。

显然是无法全部在受力方向取向的, 而非取向部分就会引起应力集中, 极易导致裂纹的引发, 从而使撕裂强度下降明显。

表 3 不同填充体系硫化胶的力学性能

编号	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>
邵尔 A 硬度 / 度	66	65	62	60
拉伸强度 / MPa	21.0	20.5	20.3	19.0
扯断伸长率 / %	583	605	615	641
100% 定伸应力 / MPa	2.6	2.1	2.1	2.0
200% 定伸应力 / MPa	6.3	5.1	4.9	4.6
300% 定伸应力 / MPa	10.4	9.1	8.5	7.5
扯断永久变形率 / %	22.5	22.5	25.0	27.5
撕裂强度 / (N · mm <sup>-1</sup> )	135.4	106.5	96.3	68.1

### 2.3 动态生热及导热性能

图 1 为不同温度下 SG3-G 用量对剪切储能模量

$G'$  的影响,硫化胶的  $G'$  出现下降;相同 SG3-G 用量,随着温度的升高,分子间作用力减小,  $G'$  均出现下降。并且在 30 °C 时,并用 10 份后,  $G'$  的下降最明显,填充大于 10 份后,  $G'$  下降程度缓慢。图 2 为不同温度下损耗模量  $G''$ ,由于 SG3-G 的补强效果较 N330 差,故随着 SG3-G 用量增大,表现出硫化胶  $G''$  下降幅度较  $G'$  更大的规律。

损耗因子 ( $\tan\delta$ ) 即黏弹性材料在交变力场作用下应变与应力周期相位差角的正切,也等于该材料的损耗模量与储能模量之比。同时  $\tan\delta$  也是衡量橡胶制品动态生热的重要指标,也是评价动态制品使用效果的重要参数之一<sup>[8]</sup>。

因此考察 SG3-G 用量对硫化胶  $\tan\delta$  的影响能够有效地反映该材料在轮胎胎肩垫胶中使用时对轮胎生热的影响。从图 3 中看出,随着 SG3-G 填充量增大,硫化胶的  $\tan\delta$  下降明显。分析认为,片层微孔结构 SG3-G 较 N330 的补强网络结构,补强效果差,使分子链和交联网络动态剪切时更易滑动位移,损耗模量  $G''$  下降较储能模量  $G'$  快,故  $\tan\delta$  降低,即滚动生热降低。

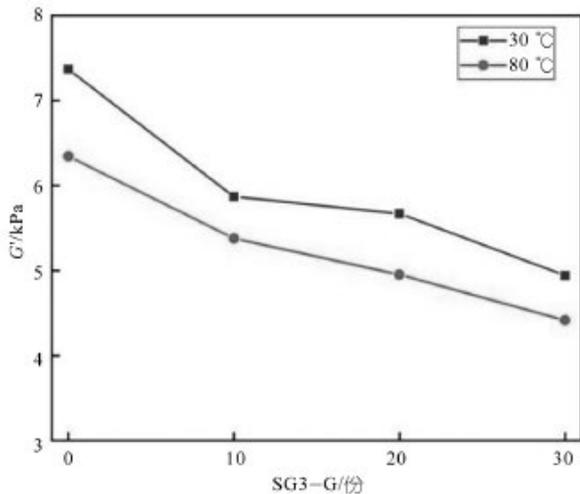


图 1 SG3-G 用量对硫化胶  $G'$  的影响

如表 4 所示,全部使用 SG3-G 的 4# 硫化胶导热系数大于全部填充 N330 的 1# 硫化胶,说明与橡胶结合的片层空隙二维结构的类石墨烯材料有较好的导热网链和“桥接”导热通道,SG3-G 的填充使共混胶有更好的传热性能,一方面能加快硫化速度,另一方面,在使用过程中,结合较低的生热性能,胎肩垫胶可减少热量的积累,同时,又可将产生的热量尽快传导散出,保证轮胎的老化速度有效减缓。在保证力学性能

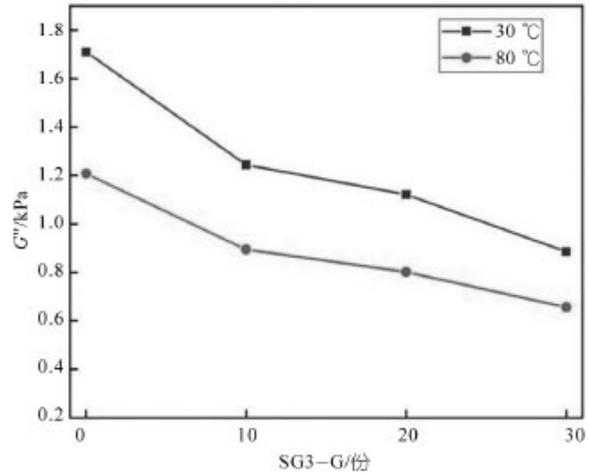


图 2 SG3-G 用量对硫化胶  $G''$  的影响

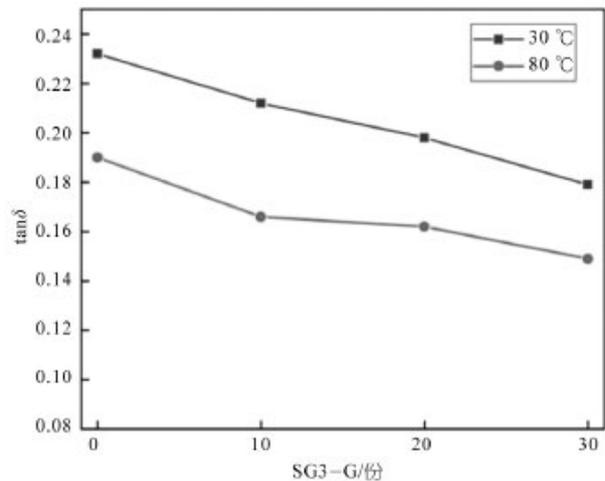


图 3 SG3-G 用量对硫化胶  $\tan\delta$  的影响

前提下,提高胶料的导热性能<sup>[9]</sup>。

表 4 1# 与 4# 硫化胶导热系数

项目	1#	2#
导热系数/(w·mk <sup>-1</sup> )	0.291	0.294

### 3 结论

在轮胎胎肩垫胶胶料中,随着 SG3-G 对 N330 替换量的增大:

- (1) 共混胶的硫化速度略有加快,  $M_H$  降低, 门尼黏度降低。
- (2) 硫化胶的拉伸强度、定伸应力略有降低, 撕裂强度降低明显, 扯断伸长率、扯断永久变形增大。
- (3) 硫化胶的不同温度下的动态剪切损耗模量  $G''$ 、储能模量  $G'$  降低, 并且动态生热降低, 导热系数增大, 提高硫化胶的传热性能。

## 参考文献：

- [1] 程帅帅. 高性能石墨烯天然橡胶复合材料的制备及性能研究 [D]. 中北大学.
- [2] Noguchi F, Zhou Y, Kosugi K, et al. Effect of strain-induced crystallization on the tear strength of natural rubber/styrene butadiene rubber blend[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2018, 37(6):1 850–1 858.
- [3] Chen L, Guo X, Luo Y, et al. Effect of novel supported vulcanizing agent on the interfacial interaction and strain-induced crystallization properties of natural rubber nanocomposites[J]. *Polymer*, 2018, 148:390–399.
- [4] 唐征海, 郭宝春, 张立群, 等. 石墨烯 / 橡胶纳米复合材料 [J]. *高分子学报*, 2014(7):13.
- [5] 齐立杰, 赵志超, 黄宝琛. TPI/NR 并用胶在全钢子午胎胎肩垫胶中的应用 [J]. *世界橡胶工业*, 2010(4):4.
- [6] 杨清芝, 宁英沛. 现代橡胶工艺学 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1997:194
- [7] 张利召, 刘亚青, 赵贵哲, 等. 绿色轮胎用功能化石墨烯 / 天然橡胶复合材料的制备与性能研究 [J]. *橡胶工业*, 2021, 68(4):5.
- [8] 李旭, 于祥, 林尧, 等. 新型低滞后炭黑对硫化胶物理性能及动态生热的影响 [J]. *橡塑技术与装备*, 2018, 44(6):5.
- [9] 闫海泉, 何燕, 马连湘. 石墨改性对天然橡胶导热性能及力学性能的影响 [J]. *工程热物理学报*, 2013, 34(08):1 557–1 559.

## Research on the application of new graphene like materials in all steel tire shoulder pad rubber

Huang Xin<sup>1</sup>, Xie Shengwu<sup>2</sup>, Zhang Yong<sup>3</sup>, Deng Tao<sup>1\*</sup>

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong, China;

2. South Graphite Research Institute (Hunan) Co. LTD., Changsha 410000, Hunan, China;

3. Lefone Hydraulic Technology Co. LTD., Luohe 462000, Henan, China)

**Abstract:** The study investigated the application of a novel graphene like material SG3-G in the shoulder pad of all steel radial tire. By replacing N330 carbon black, the processing performance, physical and mechanical properties, dynamic heat generation, and thermal conductivity of the compound were investigated. The results showed that as SG3-G increased from 0 to 30 parts, the  $t_{10}$  and  $t_{90}$  of the mixed rubber shortened, the Mooney viscosity decreased significantly, and the hardness, tensile strength, and tensile stress of the vulcanized rubber slightly decreased; The elongation at break and permanent deformation at break increase, while the tear strength decreases significantly; At the same time, the dynamic heat generation decreases and the thermal conductivity increases.

**Key words:** natural rubber; graphene like materials; shoulder pad rubber; thermal conductivity; dynamic heat generation

(R-03)

## 全球轮胎巨头 出售资产

Global tire giant sells assets

日前, 固特异高管已经确认, 将出售“用于制造和销售 Avon 品牌赛车轮胎的某些资产”, 出资方 Nova 获得了“品牌许可, 用于制造和销售名为‘Avon Motorsport’和‘Avon Racing’的某些赛车轮胎”, 并计划独立于固特异生产部分 Avon 赛车运动产品系列。

固特异高管表示, 如果关闭英国梅尔克舍姆工厂可能对一些小众的赛车运动锦标赛产生的潜在影响。因此, 很高兴能出售这些资产, 固特异将全力支持工厂未来的生产。

目前, 固特异仍然是 Avon 品牌的所有者, 该协议不会改变该品牌在固特异品牌组合中的地位。

摘自“中国轮胎商务网”

(R-03)