

粘土在全钢载重子午线轮胎中的应用

张玲艳

(双钱集团股份有限公司 轮胎研究所, 上海 200245)

摘要:研究有机蒙脱土(OMMT)和纳米陶土两种粘土在全钢载重子午线轮胎气密层胶和胎圈护胶中的应用。结果表明:在气密层胶配方中采用粘土替代部分炭黑 N660,胶料的门尼粘度减小,门尼焦烧时间延长,其中含 OMMT 的胶料 t_{90} 缩短,物理性能下降,加入偶联剂 Si69 后压缩疲劳温升显著降低,含纳米陶土的胶料物理性能和气密性变化较小,压缩疲劳温升显著降低;在胎圈护胶配方中采用 10 份 OMMT 替代等量炭黑 N234,胶料的门尼粘度减小, t_{90} 缩短,生热降低,物理性能提高,但拉断永久变形较大,耐磨性能变差。

关键词:粘土;全钢载重子午线轮胎;气密层胶;胎圈护胶

中图分类号:TQ330.38⁺3;U463.341⁺.3/.6 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2013)01-0033-05

研发高性能轮胎和降低生产成本是目前各轮胎企业的主要发展方向。近年来,粘土/聚合物复合材料的研究受到广泛关注,大量研究表明,粘土能够显著提高橡胶强度,且其大的纵横比可赋予材料优异的气体阻隔性能^[1-3]。在轮胎配方设计中,可将粘土用于胎面胶、胎肩胶、三角胶和气密层胶等,能够在胶料性能提高或基本保持不变的基础上降低生产成本。本工作选取有机蒙脱土(OMMT)和纳米陶土两种粘土,研究其在全钢载重子午线轮胎气密层胶和胎圈护胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),STR20,泰国进口产品;溴化丁基橡胶(BIIR),牌号 2235,美国埃克森美孚化工公司产品;顺丁橡胶(BR),牌号 CB22,朗盛化学(中国)有限公司产品;OMMT,牌号 DK4,二甲基氢化牛脂基氯化铵改性,浙江丰虹粘土有限公司产品;纳米陶土(含羟基),牌号耐奇 N9,上海钧哲化工有限公司产品。

1.2 配方

气密层胶和胎圈护胶配方分别如表 1 和 2 所示。

作者简介:张玲艳(1981—),女,山东东营人,双钱集团股份有限公司工程师,博士,主要从事全钢载重子午线轮胎配方设计工作。

表 1 气密层胶配方				份
组 分	试验配方			生产配方
	A	B	C	
炭黑 N660	20	20	30	50
OMMT	30	30	0	0
纳米陶土	0	0	30	0
偶联剂 Si69	0	3	3	0

注:配方其余组分及用量为 NR 20,BIIR 80,氧化锌 4,硬脂酸 1,粘合剂 4,软化剂 8,硫黄/促进剂 2.5。

表 2 胎圈护胶配方			份
组 分	试验配方 D	生产配方	
炭黑 N234	50	60	
OMMT	10	0	
偶联剂 Si69	1	0	

注:配方其余组分及用量为 NR/BR 100,氧化锌 3,硬脂酸 2,防老剂 4,粘合剂 2.5,硫黄/促进剂 3.5。

1.3 主要设备和仪器

φ229 mm 开炼机,上海橡胶机械一厂产品;QLB-D 型平板硫化机,湖州橡胶机械厂产品;MDR2000 型硫化仪和 MV2000E 型门尼粘度计,美国阿尔法科技有限公司产品;H10KS 型电子拉力机,英国 Hounsfield 公司产品;GT-7011-D 型橡胶疲劳试验机和 GT-RH2000 型压缩生热仪,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;LX-A 型硬度计,上海化工机械四厂产品;LAT-100 型磨耗试验机,荷兰 VMI 公司产品;自动化气密性测试仪,北京化工大学产品。

1.4 试样制备

胶料在开炼机上混炼,辊温控制在 50 ℃左右,辊筒速比为 1∶1.35,依次加入生胶、粘土、偶联剂 Si69、炭黑和其他小料,薄通几次后加入硫磺和促进剂,在平板硫化机上硫化,硫化条件为 150 ℃×30 min。

1.5 性能测试

胶料的透气性能按照 ISO 2782-1—2012《硫化橡胶或热塑性橡胶 透气性的测定 第 1 部分:差压法》进行测试,其他性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 气密层胶性能

2.1.1 门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化特性

粘土对气密层胶门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化特性的影响如表 3 所示。

表 3 粘土对气密层胶门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化特性的影响

项 目	试验配方			生产 配方
	A	B	C	
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	20.8	15.1	36.5	47.1
门尼焦烧时间(125 ℃)/min	14.4	13.7	14.8	9.5
硫化仪数据(150 ℃×60 min)				
$M_L/(dN \cdot m)$	1.32	1.27	1.48	2.10
$M_H/(dN \cdot m)$	6.06	9.42	11.83	10.51
t_{90}/min	13.23	18.72	47.06	37.36

从表 3 可以看出,与生产配方相比,试验配方胶料的门尼粘度和 M_L 明显降低,分析原因认为,粘土与橡胶分子之间的结合与炭黑 N660 相比较弱,且 OMMT 中插层剂(二甲基氢化牛脂基氯化铵)的质量分数约为 0.4,起到一定的增塑作用^[4],从而降低了胶料的粘度。此外,试验配方胶料的门尼焦烧时间显著延长,填充 OMMT 的试验配方胶料 t_{90} 明显缩短,这可能是由于 OMMT 片层中的烷基铵盐起到了促进硫化反应的作用^[5]。

比较试验配方 A 和 B 胶料可以看出,偶联剂 Si69 对胶料的硫化特性影响显著。加入偶联剂 Si69 后,胶料的 M_H 明显提高,这主要是由于偶联剂 Si69 在硫化反应过程中会分解出活性硫,参与橡胶的硫化并增大了交联密度;另一方面,偶联剂

Si69 与粘土片层上的羟基可能发生缩合反应,随后再与橡胶大分子发生交联,从而增强了粘土与橡胶之间的界面结合^[6]。

2.1.2 物理性能

粘土对气密层胶物理性能的影响如表 4 所示。

表 4 粘土对气密层胶物理性能的影响

项 目	试验配方			生产 配方
	A	B	C	
邵尔 A 型硬度/度	60	69	50	49
300%定伸应力/MPa	2.3	4.8	5.0	5.2
拉伸强度/MPa	8.9	7.4	10.0	11.0
拉断伸长率/%	680	520	536	524
拉断永久变形/%	62	56	22	16
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	19	30	30	30
2 级屈挠疲劳次数×10 ⁻⁴	>30	>30	>30	>30
100 ℃×24 h 热老化后				
邵尔 A 型硬度/度	62	73	56	51
300%定伸应力/MPa	3.0	5.9	6.3	5.9
拉伸强度/MPa	7.7	7.5	9.3	9.5
拉断伸长率/%	616	424	444	464
拉断永久变形/%	62	52	14	10
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	23	33	32	29
2 级屈挠疲劳次数×10 ⁻⁴	>30	>30	>30	>30

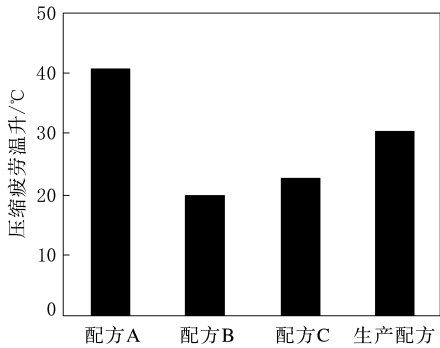
从表 4 可以看出,与生产配方相比,采用 30 份 OMMT 替代等量的炭黑 N660 后,硫化胶的拉断伸长率提高,但 300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度减小,拉断永久变形增大,从而可能引起气密层耐久性下降,使用寿命缩短。添加 OMMT 导致硫化胶物理性能下降可能是由于 OMMT 中有机改性剂具有增塑的作用^[4],且由于 OMMT 含量较高,在橡胶基体中易团聚。

比较试验配方 A 和 B 可以看出,加入偶联剂 Si69 后,试验配方 B 胶料的 300%定伸应力和撕裂强度有所提高,但与生产配方相比,其硬度显著增大。载重轮胎气密层胶的硬度应在一给定范围内,若胶料硬度太大,气密层可能发生破裂,因此加入偶联剂 Si69 并不是改善含 OMMT 胶料物理性能的有效途径。

值得注意的是,与 OMMT 相比,纳米陶土对胶料物理性能的影响较小。与生产配方相比,采用 30 份纳米陶土替代 20 份炭黑 N660 后,胶料老化前的物理性能略有降低,而老化后的物理性能基本保持不变。从生产成本角度考虑,含纳米

陶土的试验配方 C 具有一定优势。

粘土对气密层胶生热性能的影响如图 1 所示。



冲程 4.45 mm, 负荷 1 MPa, 温度 55 ℃。

图 1 粘土对气密层胶生热性能的影响

从图 1 可以看出粘土和偶联剂 Si69 对硫化胶的生热性能影响显著:30 份 OMMT 等量替代部分炭黑 N660 使得胶料的压缩疲劳温升显著提高,加入偶联剂 Si69 后,硫化胶的压缩疲劳温升降低了 20.8 ℃,且较生产配方胶料低 10.5 ℃;30 份纳米陶土替代 20 份炭黑 N660 的胶料,虽然填料总用量提高了 10 份,但压缩疲劳温升与生产配方胶料相比降低了 25%。分析原因认为胶料压缩疲劳温升的降低可能与偶联剂 Si69 的硫化作用及硅烷对粘土和胶料的偶联作用有关。

气密性是气密层胶最重要的性能。有研究表明,在胶料中使用有机改性的硅酸盐可显著改善胶料的气密性^[1]。粘土对气密层胶透气率的影响如图 2 所示。

从图 2 可以看出,使用 30 份纳米陶土替代 20 份炭黑 N660 后,胶料的透气率变化并不明显。

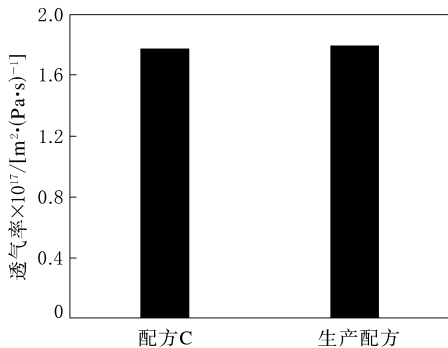


图 2 粘土对气密层胶透气率的影响

这可能是由于纳米陶土的比表面积(35~38 m²·g⁻¹)较 OMMT 的比表面积(大约为 700 m²·g⁻¹)低很多,对气体的阻隔效果并不明显。由于采用 OMMT 的胶料物理性能较差,因此未进行透气率的测试,但从以往试验数据看,OMMT 替代部分炭黑会使胶料的透气率降低 30% 左右。

2.2 胎圈护胶性能

2.2.1 门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化特性

OMMT 对胎圈护胶门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化特性的影响如表 5 所示。

表 5 OMMT 对胎圈护胶门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化特性的影响

项 目	试验配方 D	生产配方
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	87.5	>100.0
门尼焦烧时间(125 ℃)/min	11.3	13.9
硫化仪数据(150 ℃×60 min)		
M _L /(dN·m)	4.48	5.37
M _H /(dN·m)	35.98	34.01
t ₉₀ /min	6.37	8.16

从表 5 可以看出,与生产配方相比,试验配方 D 胶料的门尼粘度和 M_L 明显降低,这表明采用 10 份 OMMT 等量替代部分炭黑 N234 有利于胎圈护胶加工性能的改善。但试验配方 D 胶料的门尼焦烧时间较生产配方胶料缩短,这与气密层胶的试验结果相矛盾,分析原因认为,气密层胶的基体为 NR 和 BIIR,而胎圈护胶的基体为 NR 和 BR,两者的硫化体系和硫化机理不同。对于气密层胶,OMMT 的增塑作用占主导地位,从而延长了胶料的门尼焦烧时间;对于胎圈护胶,OMMT 促进硫化反应的作用占主导地位,因此相应胶料的门尼焦烧时间和 t₉₀ 缩短,这一结果与 F. Cataldo^[5]的研究结果相一致。

2.2.2 物理性能

OMMT 对胎圈护胶物理性能的影响如表 6 所示。

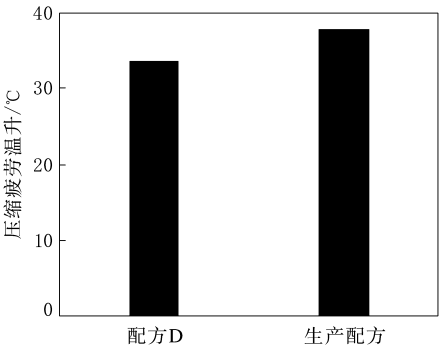
从表 6 可以看出,试验配方 D 胶料的物理性能较生产配方胶料有所提高,其中 50% 定伸应力提高 14%,老化后的拉伸强度提高 25%,拉断伸长率提高 27%。试验配方 D 胶料老化后的性能改

表 6 OMMT 对胎圈护胶物理性能的影响

项 目	试验配方 D	生产配方
邵尔 A 型硬度/度	76	75
50%定伸应力/MPa	3.2	2.8
拉伸强度/MPa	19.4	19.1
拉断伸长率/%	305	293
拉断永久变形/%	12	6
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	54	53
100℃×24 h 热老化后		
邵尔 A 型硬度/度	80	78
50%定伸应力/MPa	3.8	3.4
拉伸强度/MPa	16.7	13.4
拉断伸长率/%	216	170
拉断永久变形/%	10	2
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	36	34

善可能是由于:①OMMT 在胶料中为部分插层型结构,插层的 OMMT 片层对氧气起到一定的阻隔作用;②偶联剂 Si69 具有抗返原作用。需要指出的是,采用 10 份 OMMT 替代等量炭黑 N234 后,胶料的拉断永久变形有所提高,一般来说,胎圈护胶的拉断永久变形越小越好,将 OMMT 用于胎圈护胶,永久变形大是一个急需解决的问题。

OMMT 对胎圈护胶生热性能的影响如图 3 所示。



注同图 1。

图 3 OMMT 对胎圈护胶生热性能的影响

从图 3 可以看出,与生产配方相比,试验配方 D 胶料的压缩疲劳温升降低 10%左右。分析原因认为刚性 OMMT 的引入以及硅烷对 OMMT 和胶料之间的偶联作用使得胶料低形变下的定伸应力提高,试样在恒定负荷下的变形率降低,因此压缩疲劳温升降低。

作为胎圈外表面的保护层,胎圈护胶的耐磨性能非常重要。有研究表明,在胎面胶中使用少

量纳米粘土,可使储能模量增大,从而提高胎面的耐磨性能^[1,7]。采用 10 份 OMMT 替代等量炭黑 N234 对胎圈护胶耐磨性能的影响如图 4 所示。

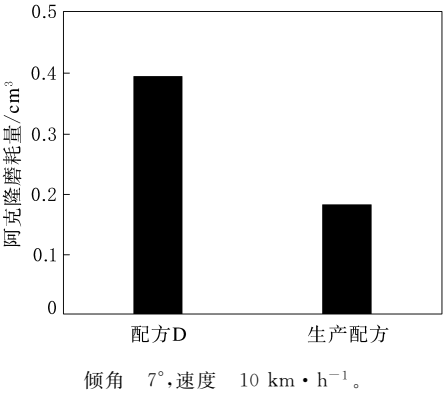


图 4 OMMT 对胎圈护胶耐磨性能的影响

从图 4 可以看出,采用 10 份 OMMT 替代等量炭黑 N234 后,胶料的耐磨性能大幅降低。这可能是由于 OMMT 中插层剂含量很高(质量分数约为 0.4),相当于在胶料中加入 4 份小分子液体,从而导致胶料耐磨性能降低。因此对于耐磨性能要求较高的配方,应考虑减小 OMMT 插层剂的用量。

3 结论

(1)在载重子午线轮胎气密层胶配方中,采用粘土替代部分炭黑 N660,胶料的门尼粘度降低,门尼焦烧时间延长;与生产配方相比,含 OMMT 的胶料 t_{90} 缩短,物理性能下降,加入偶联剂 Si69 后胶料的压缩疲劳温升显著降低;含纳米陶土的胶料物理性能和气密性与生产配方胶料相比变化不大,压缩疲劳温升降低 25%,在满足生产需要的同时降低了生产成本。

(2)在载重子午线轮胎胎圈护胶配方中,采用 10 份 OMMT 替代等量炭黑 N234,胶料的门尼粘度降低, t_{90} 缩短,压缩疲劳温升降低,物理性能提高,但同时会导致胶料拉断永久变形增大,耐磨性能下降。

参考文献:

[1] Rodgers B, Webb R N, Weng W Q. Advances in Tire Innerliner Technologies[J]. Rubber World, 2006, 234 (3): 36-41.

- [2] Ma Y, Wu Y P, Zhang L Q, et al. The Role of Rubber Characteristics in Preparing Rubber/Clay Nanocomposites by Melt Compounding[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(3): 1925-1934.
- [3] 李培耀. 非极性聚合物/OMMT 纳米复合材料的结构与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2009.
- [4] Arroyo M, Lopez-Manchado M A, Valentin J L, et al. Morphology/Behaviour Relationship of Nanocomposites Based on Natural Rubber/Epoxidized Natural Rubber Blends [J]. Composites Science and Technology, 2007, 67 (7/8): 1330-1339.
- [5] Cataldo F. Preparation and Properties of Nanostructured Rubber Composites with Montmorillonite [J]. Macromolecular Symposia, 2007(247): 67-77.
- [6] Jia Q X, Wu Y P, Wang Y Q, et al. Enhanced Interfacial Interaction of Rubber/Clay Nanocomposites by a Novel Two-step Method[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(3/4): 1050-1056.
- [7] 宋国君, 高利, 李培耀, 等. NR/BR/OMMT 纳米复合材料的结构与性能研究及其在轮胎胎面胶中的应用[J]. 现代化工, 2010, 30(1): 60-62.

收稿日期: 2012-07-20

Application of Clay in Truck and Bus Radial Tire

ZHANG Ling-yan

(Double Coin Holding Ltd, Shanghai 200245, China)

Abstract: The application of two kinds of clay[organo-montmorillonite (OMMT) and nano-clay] in the inner liner compound and rim cushion compound of truck and bus radial tire was investigated. The results showed that, for inner liner compound, by using clays instead of part of carbon black N660, the Mooney viscosity decreased, the Mooney scorch time was prolonged. The t_{90} of OMMT filled compound was shortened, the physical properties of OMMT filled vulcanizate decreased and the compression fatigue temperature rising decreased after the addition of Si69. The physical properties and air tightness of nano-clay filled inner liner vulcanizate changed slightly, and the compression fatigue temperature rising decreased. For rim cushion compound, by using 10 phr OMMT instead of carbon black N234 by equal weight, the Mooney viscosity, t_{90} and heat build-up decreased, the physical properties improved, but the tensile permanent set became larger and the wear resistance reduced.

Key words: clay; truck and bus radial tire; inner liner compound; rim cushion compound

万力轮胎亮相美国 SEMA 轮胎展受青睐

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

2012 年 10 月 30 日—11 月 2 日, 一年一度全球知名的改装车和零配件大型展览会 SEMA 轮胎展在美国拉斯维加斯会展中心盛大开幕, 来自世界各地超过 1 500 家的著名汽车配件企业及 6 万名采购商和消费者参展。

在本次展会上, 广州市华南橡胶轮胎有限公司展示了乘用车、轻型载重、雪地、载重全系列轮胎产品, 尤其是最新型的泥地轮胎和全地形轮胎等新花纹轮胎, 凭借其粗犷时尚的外观设计、优异的越野、制动和牵引性能获得高度的赞誉及青睐。

通过此次展会, 众多海外客户进一步了解到

万力轮胎产品的优质、时尚及先进性, 极大地增强了海外尤其是美洲经销商对万力轮胎产品的信心, 同时也让该公司掌握了轮胎产业最新的市场信息和产品信息, 奠定 2013 年万力轮胎销售飞跃发展的坚实基础。

SEMA 轮胎展是中国企业进入北美汽配市场的必经之路, 又称为专业设备市场联盟, 是北美最具实力的汽车、摩托车配件贸易网络, 在 40 多年的发展过程中, 积累了大量的优质市场资源。SEMA 轮胎展的成员公司遍布全球 100 多个国家, 数量达到 6 400 多家, 这些公司每年在全球的销售额超过 270 亿美元。

(广州市华南橡胶轮胎有限公司 陈晓帆)