

季铵盐在工程机械轮胎胎面胶中的应用

朱海涛¹, 郭明明¹, 段 练², 吴晓辉², 王益庆²

(1. 风神轮胎股份有限公司, 河南 焦作 454003; 2. 北京化工大学 先进弹性体材料研究中心, 北京 100029)

摘要:研究季铵盐在工程机械轮胎胎面胶中的应用。结果表明:随着季铵盐用量的增大,胶料的硫化速度提高,交联密度增大,硫化胶的硬度和定伸应力增大,拉伸伸长率减小,耐磨性能提高,撕裂强度和抗切割性能先提高后降低,季铵盐的最佳用量为 0.1 份;成品轮胎的工艺性能良好,质量优异,解决了常见的花纹圆角和胎面缺胶问题。

关键词:丁苯橡胶;季铵盐;工程机械轮胎;胎面胶;工艺性能

中图分类号:TQ330.38⁺5;U463.341⁺.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2014)11-0676-04

相比天然橡胶(NR),丁苯橡胶(SBR)的柔顺性较差,在变形中可以吸收大量的能量,因此抗切割性能较好,适用于制备低速、高载、抗切割的工程机械轮胎胎面胶。但是,SBR应用的主要障碍在于其工艺条件,表现为硫化速度慢,混炼、压延、挤出等工艺通过性能较差,成品轮胎中出现花纹圆角和胎面缺胶问题,给使用造成不良影响。

季铵盐是一类重要的阳离子表面活性剂,是由叔胺和烷化剂反应制得。季铵盐与其他类型表面活性剂相容性好,并具有良好的乳化、润湿、增溶、洗涤、杀菌、柔软、助染、固色、抗静电等功能,除在抗菌和消毒方面得到广泛应用外,在化工及其他工业领域也越来越受到人们的重视。季铵盐种类繁多,按其结构不同可分为单长链季铵盐、双长链季铵盐、双长链双季铵盐和其他季铵盐。单长链季铵盐常见的有十六烷基三甲基溴化铵和十八烷基三甲基溴化铵等。季铵盐还具有调节橡胶硫化、提高增强效果的作用^[1-6]。同时,季铵盐能够对粘土进行有机改性,提高粘土与橡胶基体的相容性以及粘土的增强效果。

本试验是在确定纳米粘土能够有效提高SBR增强效果的基础上^[7-9]引入新型橡胶硫化调节剂和增强剂——季铵盐,以期能够制备出以SBR为基体、满足加工工艺要求的高性能工程机械轮胎胎面胶。

作者简介:朱海涛(1977—),男,河南焦作人,风神轮胎股份有限公司工程师,学士,主要从事子午线轮胎设计和工艺管理工作。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, SMR20, 马来西亚产品;SBR, 牌号 1500, 中国石油兰州石化分公司产品;炭黑 N220, 天津海脉炭黑有限公司产品;白炭黑, 山东联科白炭黑有限公司产品;纳米粘土, 北京化工大学提供;防老剂, 山东圣奥化工股份有限公司产品;季铵盐(十六烷基三甲基溴化铵), 纯度为 99.2%, 天津市光复精细化工研究所产品。

1.2 配方

生产配方:NR 100, 炭黑 N220 53, 白炭黑 10, 防老剂 6, 硫黄 1.5, 促进剂 1.2, 其他 11。

1[#] 试验配方:SBR 100, 炭黑 N220 60, 纳米粘土 3, 防老剂 4, 硫黄 1.2, 促进剂 1.2, 其他 12。

2[#]~4[#] 试验配方:在 1[#] 试验配方中分别加入 0.1, 0.3 和 0.5 份季铵盐。

1.3 试验设备和仪器

Φ160 mm×320 mm 开炼机, 广东湛江机械厂产品;本伯里 1.57 L 密炼机, 英国法雷尔公司产品;GK400N 型和 GK255N 型密炼机, 德国克虏伯公司产品;140 t 平板硫化机, 上海橡胶机械一厂产品;MV2000 型门尼粘度计和 MDR2000 型硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品;TEN-SITECH 拉力机, 美国德宝公司产品。

1.4 试样制备

(1)小配合试验胶料采用两段混炼工艺,一段

混炼在 1.57 L 密炼机中进行,转子转速为 55 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶、纳米粘土 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 提压砵 $\rightarrow$ 炭黑、白炭黑、小料 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 提压砵/压压砵 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 排胶(150 $^{\circ}\text{C}$);二段混炼在开炼机上进行,一段混炼胶中加入硫黄、促进剂和季铵盐,充分混炼后排胶。

(2)大配合试验胶料采用两段混炼工艺,一段混炼在 GK400N 型密炼机中进行,转子转速为 35 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶、纳米粘土、小料、炭黑和白炭黑 $\xrightarrow{20\text{ s}}$ 软化剂 $\xrightarrow{20\text{ s}}$ 提压砵,翻胶 $\xrightarrow{15\text{ s}}$ 压压砵 $\xrightarrow{20\text{ s}}$ 提压砵 $\xrightarrow{15\text{ s}}$ 排胶(157 $^{\circ}\text{C}$);二段混炼在

GK255N 型密炼机中进行,转子转速为 30 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:一段混炼胶、硫黄、促进剂和季铵盐 $\xrightarrow{15\text{ s}}$ 压压砵 $\xrightarrow{20\text{ s}}$ 提压砵,翻胶 $\xrightarrow{60\text{ s}}$ 压压砵 $\xrightarrow{15\text{ s}}$ 提压砵,翻胶 $\xrightarrow{15\text{ s}}$ 排胶(102 $^{\circ}\text{C}$)。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 小配合试验

小配合试验结果如表 1 所示。
从表1可以看出,随着季铵盐用量的增大,

表 1 小配合试验结果

项 目	试验配方												生产配方		
	1 [#]			2 [#]			3 [#]			4 [#]					
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	42.7			53.5			55.2			55.8			63.1		
硫化仪数据(151 ℃×90 min)															
<i>t</i> ₁₀ /min	0.11			0.09			0.10			0.09			0.10		
<i>t</i> ₉₀ /min	0.54			0.53			0.41			0.34			0.52		
<i>M</i> _L /(dN·m)	1.68			1.78			2.09			2.10			1.93		
<i>M</i> _H /(dN·m)	13.79			14.13			15.88			16.14			15.50		
<i>M</i> _H − <i>M</i> _L /(dN·m)	12.11			12.35			13.79			14.04			13.57		
硫化时间(151 ℃)/min	30	60	90	30	60	90	30	60	90	30	60	90	30	60	90
邵尔 A 型硬度/度	58	59	60	63	64	65	64	65	65	66	67	66	69	69	69
100%定伸应力/MPa	1.7	1.9	1.9	2.2	2.4	2.5	2.5	2.6	2.7	2.7	2.8	2.8	3.1	2.9	2.8
300%定伸应力/MPa	6.4	7.7	7.9	8.4	9.8	9.9	9.6	10.5	10.2	10.8	11.1	11.3	13.8	13.1	12.5
拉伸强度/MPa	16.7	16.3	16.7	19.1	18.7	20.2	19.3	18.0	19.1	18.5	18.4	18.0	22.6	21.4	20.4
拉断伸长率/%	609	548	553	568	510	538	526	478	514	482	465	449	485	470	450
拉断永久变形/%	19	15	13	19	15	15	15	15	14	15	12	13	21	16	11
回弹值/%	25	24	25	23	23	24	24	24	24	24	25	25	28	29	29
撕裂强度/(kN·m ^{−1})	68	63	64	73	70	65	68	66	62	61	57	58	119	109	108
阿克隆磨耗量/cm ³	0.22			0.08			0.06			0.07			0.24		
切割量 ¹⁾ /g	1.05			0.84			1.06			1.42			1.22		
100 ℃×24 h 老化后															
拉伸强度/MPa	15.7			18.2			18.5			17.0			19.4		
拉断伸长率/%	466			425			414			359			406		
撕裂强度/(kN·m ^{−1})	60			58			55			53			119		

注:1)切刀以 2 Hz 的频率打击在旋转的橡胶轮上,橡胶轮转速为 720 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,时间为 20 min,切割量越小,抗切割性能越好。

SBR 胶料的门尼粘度增大, t_{90} 缩短,硫化速度提高,且 $M_H - M_L$ 增大,说明交联密度随之增大。由于交联密度的增大,使得季铵盐改性胶料的硬度和定伸应力增大,拉断伸长率减小,耐磨性能提高,撕裂强度和抗切割性能先提高后降低,说明季铵盐可以非常明显地调节胶料的性能,其加入量不宜太高,且存在最佳用量。本试验中季铵盐的用量以 0.1 份为宜。

与生产配方胶料相比,2# 试验配方胶料的 100%和 300%定伸应力减小,拉断伸长率增大,耐磨性能和抗切割性能提高。

2.2 大配合试验

根据小配合试验结果,采用 2# 试验配方进行大配合试验,结果如表 2 所示。

表 2 大配合试验结果

项 目	2 [#] 试验配方				生产配方		
硫化仪数据(185 ℃×5 min)							
t_{10}/min	0.60				0.58		
t_{90}/min	1.90				1.53		
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.7				2.3		
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	11.5				14.5		
$M_H-M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	9.8				12.2		
硫化时间(151 ℃)/min	30	60	90	30	60	90	
邵尔 A 型硬度/度	67	68	68	67	67	67	
300%定伸应力/MPa	8.9	9.8	10.0	12.4	12.0	12.5	
拉伸强度/MPa	21.9	22.0	21.2	21.6	22.9	23.6	
拉断伸长率/%	614	584	549	484	502	508	
拉断永久变形/%	24	20	19	25	21	20	
回弹值/%	21	21	21	26	25	25	
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	78	73	69	119	108	107	
阿克隆磨耗量/cm ³	0.15				0.31		
固特里奇试验 ¹⁾							
生热/℃	28.4				33.4		
压缩量/%	8.0				7.8		
切割量 ²⁾ /g	1.12				1.26		

注:1)冲程 5.71 mm,负荷 1 MPa,初始温度 35 ℃;
2)同表 1 注。

从表 2 可以看出,与生产配方胶料相比,试验配方胶料的 300%定伸应力减小,拉伸强度基本持平,拉断伸长率增大,耐磨性能、生热性能和抗切割性能均提高,这与小配合试验结果基本一致。

2.3 成品试验

采用 2[#] 试验配方胶料生产 29.5R25-AE47 轮胎。在试制过程中,各项工艺性能良好,成品轮胎外观完整,不存在 SBR 胶料通常出现的花纹圆角和胎面缺胶问题。成品轮胎通过公司各项检测后判定为合格品,发往云南磷矿使用情况良好。

3 结论

(1)季铵盐可以明显地调节全 SBR 体系胶料的各项性能。随着季铵盐用量的增大,SBR 胶料

的门尼粘度增大, t_{90} 缩短,硫化速度提高, M_H-M_L 增大,硫化胶的硬度和定伸应力增大,拉断伸长率减小,耐磨性能提高,撕裂强度和抗切割性能先提高后降低。季铵盐的最佳用量为 0.1 份。

(2)采用 0.1 份季铵盐的试验配方硫化胶的 300%定伸应力减小,拉伸强度持平,拉断伸长率增大,耐磨性能、生热性能和抗切割性能提高。试制出的成品轮胎工艺性能良好,质量优异,不存在 SBR 胶料常见的花纹圆角和胎面缺胶问题。

参考文献:

[1] Purohit V,Chandra A K,Mukhopadhyay R,et al. Accelerator Activity of TBAB in NR Vulcanization[J]. Rubber World, 1997,216(2):40-42.

[2] 高利,宋国君,李培耀,等. 有机蒙脱土对橡胶硫化特性的影响及其理论分析[J]. 石油化工,2009,38(9):1004-1008.

[3] 杨子芹,刘卫卫,杨小兵,等. 蒙脱土有机改性对丁基橡胶复合材料微观结构与性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2011,27(9):52-55.

[4] 周艳,汪磊,陈勇军,等. 橡胶/改性膨润土纳米复合材料研究[J]. 弹性体,2001,11(6):12-15.

[5] 唐晓玲,孙淑琴,缪桂韶. 季铵盐改性陶土充填丁苯橡胶的流变性能[J]. 特种橡胶制品,1994,15(2):18-21.

[6] 杨晋涛,范宏,卜志扬,等. 蒙脱土填充补强丁苯橡胶及对橡胶硫化特性的影响[J]. 复合材料学报,2005,22(2):38-45.

[7] Ma J H,Wang Y X,Zhang L Q,et al. Improvement of Cutting and Chipping Resistance of Carbon Black-Filled Styrene Butadiene Rubber by Addition of Nanodispersed Clay[J]. Journal of Applied Polymer Science,2012,125(5):3484-3489.

[8] Wu Y P,Zhao W,Zhang L Q. Improvement of Flex-Fatigue Life of Carbon-Black-Filled Styrene-Butadiene Rubber by Addition of Nanodispersed Clay[J]. Macromolecular Materials and Engineering,2006,291(8):944-949.

[9] 赵蔚,吴友平,黄希,等. 炭黑/黏土/丁苯橡胶纳米复合材料的性能[J]. 合成橡胶工业,2007,30(1):47-49.

收稿日期:2014-05-14

Application of Quaternary Ammonium Salt in Tread Compound of Off-the-road Tire

ZHU Hai-tao¹,GUO Ming-ming¹,DUAN Lian²,WU Xiao-hui²,WANG Yi-qing²

(1. Aeolus Tire Co., Ltd,Jiaozuo 454003,China;2. Beijing University of Chemical Technology,Beijing 100029,China)

Abstract: The application of quaternary ammonium salt in the tread compound of off-the-road tire was investigated. The results showed that, as the addition level of quaternary ammonium salt in-

creased, the curing rate of the compound increased, the crosslink density increased, the hardness and modulus of the vulcanizate increased, the elongation at break decreased, the wear resistance was improved, and the tear strength and cut resistance increased at first and then decreased. It was found that the optimal addition level of quaternary ammonium salt was 0.1 phr. The processability of the compound was good, and the quality of the finished tire was excellent. The quality issues such as rounded pattern and tread defect were resolved.

Key words: SBR; quaternary ammonium salt; off-the-road tire; tread compound; processability

米其林发布 X-Straddle 2 新产品

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2014 年 8 月 8 日报道:

米其林集团工程机械轮胎事业部宣布推出米其林 X-Straddle 2 系列 450/95 R25 轮胎, 如图 1 所示。这是一款更为先进的用于大型跨运车装卸集装箱作业的港口轮胎。



图 1 米其林 X-Straddle 2 系列 450/95 R25 轮胎

米其林称, 新的轮胎有许多重大的技术进步, 为设备运营商提供更高的安全性能和使用性能, 可提高生产效率、承载能力、使用寿命和乘坐舒适性, 同时对环境有益。

“跨运车是港口经营的命脉, 这些轮胎需要提供最大的生产效率、安全性和耐用性, 以消除运载货物的停机时间”, 米其林北美工程机械轮胎事业部产品营销经理 Hugo Morales 说。

“米其林提供的解决方案通过降低运营成本带来盈利能力。这款轮胎能以更快的速度承载更大的负荷, 每小时可以移动更多的集装箱”。

跨运车都配备有 4 个转向轴的专用八轮式移动机器。这些机器经常启动和停止, 能举起 100 t 负荷并能在世界各地拥有极端天气的港口中稳定运行。

米其林指出, 与上一代 X-Straddle 轮胎相比, 全新的 X-Straddle 2 系列 450/95 R25 轮胎载运速度最大可提升 17%, 每小时移动距离可提高 25%, 承载能力提升 7%, 以提高运营商的运营效率和生产力。总之, 新轮胎的这些改进可以提高 30% 以上的生产力。

为延长轮胎的使用寿命, 米其林 X-Straddle 2 系列 450/95 R25 轮胎采用了全新的胎面花纹和胎体设计, 具有双复合胎面, 优化的散热系统同时应用于胎面和胎肩。新设计胎面的橡胶量增加了 4%, 有助于增加轮胎 15% 的使用寿命。

新的米其林港口轮胎具有起保护作用的胎体帘线和带束层以抗刺扎和剪切, 其坚固而耐用的特点可为运营商提供高的可靠性和安全性。另外, 轮胎的窄花纹条可降低胎面夹异物的风险, 以抵御刺扎和剪切。同时该轮胎也更易安装和拆卸, 这是维护巨大机械的重要因素。

(孙斯文摘译 吴秀兰校)

轮胎下脚料的分解方法

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

由李启全申请的专利(公开号 CN 103831910A, 公开日期 2014-06-04)“轮胎下脚料的分解方法”, 涉及的轮胎下脚料分解方法包括大破处理、小破处理、粗脱胶处理和细脱胶处理步骤。该方法利用大、小破碎机可有效地将下脚料粉碎成较为细小的橡胶碎块, 再配合脱胶机使橡胶碎块内掺杂的钢丝被分解出, 另配合磁选机将分解出的钢丝吸附筛选, 从而将轮胎生产过程中所裁断的下脚料分解形成胶料, 以便于回收再利用。

(本刊编辑部 马 晓)