

纳米粘土在高性能绿色轮胎胎面胶中的应用

孙学杰¹, 吉雷波²

(1. 山东玲珑轮胎股份有限公司, 山东 招远 265406; 2. 枣庄市三兴高新材料有限公司, 山东 枣庄 277319)

摘要:研究纳米粘土在高性能绿色轮胎胎面胶中的应用。结果表明:以纳米粘土等量或增量替代白炭黑用于胎面胶中,胶料的门尼粘度增大,门尼焦烧时间和 t_{90} 缩短,填料分散性较好;当纳米粘土替代白炭黑的比例不超过1.5:1时,硫化胶的物理性能变化不大,抗湿滑性能提高,滚动阻力降低。

关键词:纳米粘土;高性能绿色轮胎;胎面胶;动态力学性能

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ336.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2015)04-0232-03

填充剂直接影响橡胶产品的性能和质量,其价格也直接影响产品成本。轮胎工业常用的填充剂为炭黑,随着高性能绿色轮胎的发展,白炭黑用量迅速增大。从降低产品成本、提高产品质量出发,无机填料作为填充剂的开发已成为一项热门课题。早期粘土作为橡胶填料仅用于降低成本,基本无补强作用。但近年来研究发现,具有丰富天然资源的粘土经适当处理后与橡胶复合,可制成性能优异的新型橡胶纳米复合材料。目前对粘土的处理主要就是使其纳米化,纳米粘土经过良好的分散后会有较强的补强作用。粘土由于其片层效应而使橡胶具有良好的气体阻隔性能、阻燃性能以及抗裂纹扩展性能。在轮胎配方设计中将粘土用于胎面胶、胎肩胶、三角胶和气密层胶等,可在胶料性能提高或基本保持不变的基础上降低生产成本。目前粘土或粘土橡胶复合材料多用于轮胎胎带胶、胎圈胶和气密层胶,在胎面胶中还极少使用。本工作主要研究纳米粘土在高性能绿色轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SMR20,马来西亚产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化北京燕山石化公司合成橡胶厂产品;溶聚丁苯橡胶(SSBR),牌号6270,韩国锦湖石化公司产品;高分散白炭黑,

牌号833GR,无锡恒诚硅业有限公司产品;纳米粘土,牌号萨博菲(SUPERFIL)NC821,枣庄市三兴高新材料有限公司产品。

1.2 试验配方

基本配方(1[#]配方):SSBR 103.1,BR 15,NR 10,炭黑 40,白炭黑 40,氧化锌 3,硬脂酸 1,偶联剂 Si69(固体,质量分数为0.5) 6.4,防老剂4020 2,防老剂RD 2,蜡 1,环烷油 5,硫黄 1.8,促进剂NS 1.8。

2[#]配方:以纳米粘土等量替代白炭黑(纳米粘土用量为10份,白炭黑用量为30份),其余均同基本配方。

3[#]配方:以纳米粘土1.5:1增量替代白炭黑(纳米粘土用量为15份,白炭黑用量为30份),其余均同基本配方。

4[#]配方:以纳米粘土2:1增量替代白炭黑(纳米粘土用量为20份,白炭黑用量为30份),其余均同基本配方。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,广东湛江橡胶机械厂产品;Banbury型1.57 L密炼机,英国法雷尔公司产品;C200E型硫化仪和M200E型门尼粘度计,北京友深电子仪器有限公司产品;DMA50型动态粘弹谱仪,法国麦特韦伯公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺,一段混炼在密炼机中进行,转子转速为 $80\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,初始温度为 80°C ,混炼工艺为:生胶混炼0.5 min,加入炭黑、白

炭黑或纳米粘土和偶联剂 Si69,混炼至 140 ℃后保持 2 min,加入氧化锌、硬脂酸、油、防老剂等助剂,混炼 1.5 min 后排料;二段混炼在开炼机上进行,一段母炼胶包辊均匀后加入硫黄和促进剂,按要求下片。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按相应的国家或行业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

纳米粘土的扫描电子显微镜(SEM)照片如图 1 所示。

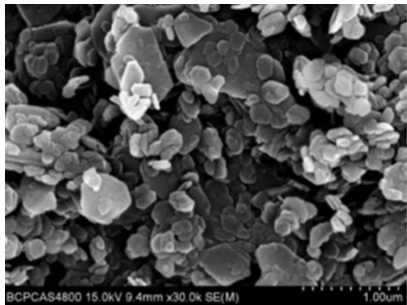


图 1 纳米粘土的 SEM 照片(放大 3 万倍)

从图 1 可以看出,所采用粘土为片层状,长度基本小于 1 μm,而厚度均小于 0.1 μm,即所采用粘土的厚度介于 0~100 nm 之间,因此该粘土为纳米材料。

纳米粘土的基本性能参数指标如下:比表面积 ≥25 m²·g⁻¹;片层平均直径 300~500 nm;片层平均厚度 30~50 nm;吸油值 35~50 mL·(100 g)⁻¹;密度 2.5~2.6 Mg·m⁻³;二氧化硅质量分数 0.32~0.40;氧化铝质量分数 0.38~0.46;pH 值 9~11。

2.2 硫化特性

胶料的硫化特性如表 1 所示。

从表 1 可以看出:以纳米粘土等量替代白炭黑后,胶料的门尼粘度变化不大;随着纳米粘土替代白炭黑的比例增大,胶料的门尼粘度稍有增大,但仍处于同等水平,而门尼焦烧时间略有缩短,硫化速度略有提高。这应归因于纳米粘土本身稍显碱性,对硫化有一定的促进作用,因此有利于提高加工效率。

表 1 胶料的硫化特性

项 目	配方编号			
	1#	2#	3#	4#
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	83.3	83.8	87.9	89.9
门尼焦烧时间(125 ℃)/min				
t_5	27.63	23.07	21.52	21.15
Δt_{30}	17.27	13.50	11.68	11.68
硫化仪数据(170 ℃)				
t_{s1} /min	0.55	0.84	0.97	0.72
t_{90} /min	12.51	10.26	10.97	9.61
M_L /(dN·m)	2.70	2.93	3.55	3.14
M_H /(dN·m)	20.90	19.22	19.55	20.25
M_H-M_L /(dN·m)	18.20	16.29	16.00	17.11

2.3 物理性能

硫化胶的物理性能如表 2 所示。

表 2 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号			
	1#	2#	3#	4#
邵尔 A 型硬度/度	70	69	69	70
100%定伸应力/MPa	2.80	3.24	3.26	3.50
300%定伸应力/MPa	12.22	13.18	13.20	13.62
拉伸强度/MPa	17.45	17.81	18.12	18.25
拉伸伸长率/%	406	394	402	402
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	32	31	31	28
DIN 磨耗量/cm ³	0.189	0.194	0.207	0.204
压缩生热 ¹⁾ /℃	18.4	18.9	20.4	19.4
105 ℃×24 h 老化后				
邵尔 A 型硬度/度	76	74	75	76
邵尔 A 型硬度变化/度	+6	+5	+6	+6
拉伸强度/MPa	17.18	17.30	16.76	18.17
拉伸强度变化率/%	-1.6	-2.9	-7.5	-0.4
拉断伸长率/%	301	289	282	296
拉断伸长率变化率/%	-25.9	-26.7	-29.9	-26.4

注:1)冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa,温度 55 ℃。硫化条件为 170 ℃×15 min。

从表 2 可以看出:即使增大纳米粘土替代白炭黑的比例,硫化胶的邵尔 A 型硬度和拉断伸长率也变化不大,但定伸应力和拉伸强度略有增大;当纳米粘土替代白炭黑的比例达到 2:1 时,硫化胶的撕裂强度明显减小,这是由于片层填料破坏硫化胶的抗撕裂性能所致。从此角度考虑,纳米粘土替代白炭黑的比例不宜过高。

2.4 动态力学性能

采用动态粘弹谱仪对硫化胶进行应变扫描,试验结果如表 3 所示,表中 G'_0 为初始剪切储能模量; G'_{min} 为最小剪切储能模量; $\Delta G'$ 为初始与最小剪切储能模量之差。

表3 硫化胶的应变扫描结果 MPa

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
G'_0	6.24	5.20	5.87	5.67
G'_{min}	1.09	1.06	1.10	1.14
$\Delta G'$	5.15	4.14	4.77	4.53

注:试验条件为频率 1 Hz,温度 60 ℃,应变范围 0.25%~100%。

从表3可以看出,使用较大粒径的纳米粘土替代白炭黑后,硫化胶的Payne效应较小,分散效果较好,即以纳米粘土替代白炭黑有利于填料的分散,填料网络化程度降低。

通常以0和60 ℃时的损耗因子(tanδ)分别表征轮胎的抗湿滑性能和滚动阻力。采用动态粘弹谱仪对硫化胶进行温度扫描,试验结果如表4所示。

从表4可以看出:以纳米粘土替代白炭黑后,硫化胶0 ℃时的tanδ值增大,说明抗湿滑性能提高,且随着纳米粘土替代白炭黑的比例增大而逐渐提高;硫化胶60 ℃时的tanδ值减小,说明滚动阻力降低,但随着纳米粘土替代白炭黑的比例增大而逐渐增大,当纳米粘土替代白炭黑的比例为

表4 硫化胶的温度扫描结果(tanδ值)

温度/℃	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
0	0.333 0	0.343 7	0.345 9	0.358 4
60	0.157 1	0.147 1	0.156 9	0.167 9

注:试验条件为拉伸模式,频率 10 Hz,动应变 0.25%,升温速率 2 ℃·min⁻¹,温度范围 -50~+100 ℃。

1.5:1时,硫化胶的滚动阻力与未加纳米粘土的基本配方胶料处于同等水平,当纳米粘土替代白炭黑的比例为2:1时,硫化胶的滚动阻力水平不如基本配方胶料。因此,硫化胶要获得较好的动态力学性能,纳米粘土替代白炭黑的比例不宜超过1.5:1。

3 结论

以纳米粘土等量或增量替代白炭黑用于高性能绿色轮胎胎面胶中,胶料的门尼粘度增大,门尼焦烧时间缩短,硫化速度加快,填料分散效果较好;当纳米粘土替代白炭黑的比例不超过1.5:1时,硫化胶的物理性能变化不大,抗湿滑性能提高,滚动阻力降低。

收稿日期:2015-01-05

Application of Nano-clay in Tread Compound of High-performance Green Tire

SUN Xue-jie¹,JI Lei-bo²

(1. Shandong Linglong Tire Co., Ltd, Zhaoyuan 265406, China; 2. Zaozhuang Sanxing Advanced Materials Co., Ltd, Zaozhuang 277319, China)

Abstract: The application of nano-clay in the tread compound of high-performance green tire was investigated. The results showed that, by using nano-clay instead of silica by equal or increased amount in the tread compound, the Mooney viscosity of the compound increased, the Mooney scorch time and t_{90} were reduced, and the dispersion of filler was good. When the ratio of nano-clay and replaced silica was not more than 1.5:1, the physical properties of the vulcanizates changed little, the wet skid resistance was improved, and the rolling resistance decreased.

Key words: nano-clay; high-performance green tire; tread compound; dynamic mechanical property

欢迎订阅《轮胎工业》《橡胶工业》《橡胶科技》杂志

欢迎刊登广告