

粘土/天然橡胶复合材料 在工程机械轮胎胎面胶中的应用

霍柱辉

(中国化工橡胶桂林有限公司, 广西 桂林 541004)

摘要: 研究粘土/天然橡胶(NR)复合材料部分替代NR对工程机械轮胎胎面胶性能的影响。结果表明:在挖掘机和自卸车工程机械轮胎胎面胶中用粘土/NR复合材料部分代替NR后,胶料的硬度、300%定伸应力和耐热老化性能提高,抗撕裂、抗切割、抗刺扎和抗崩花性能良好。

关键词: 粘土;天然橡胶;复合材料;工程机械轮胎;胎面胶;抗撕裂性能;抗切割性能

工程机械轮胎主要用于露天矿场等工作条件较苛刻的场所,胎面胶要求具有良好的耐磨性能、抗切割性能和抗崩花性能。传统工程机械轮胎胎面胶主体材料使用大量天然橡胶(NR)。NR是典型的拉伸结晶性橡胶,虽然其物理性能优异,但耐磨性能和抗切割性能不如丁苯橡胶(SBR),然而SBR侧基较大,在胶料混炼和轮胎中使用生热均较大。对NR的改性研究已成为当今材料科学的重点课题,在NR中添加纳米粘土就是改性方式之一。用纳米粘土制备的粘土/NR复合材料的硬度、拉伸强度、定伸应力、耐磨性能与耐老化性能良好^[1-2]。吴晓辉^[3]等对粘土/NR复合材料的耐屈挠性能和耐破坏性能进行研究,发现粘土/炭黑/NR复合材料具有较高的拉伸强度和较强的抗侧向裂纹偏转,耐屈挠性能显著提高。何少剑等^[4]对粘土/NR复合材料在工程机械轮胎胎面胶中的应用进行研究,发现加入少量粘土提高了NR胎面胶的定伸应力和撕裂强度。

本工作采用粘土/NR复合材料部分代替NR,在挖掘机和自卸车工程机械轮胎胎面胶中进行应用研究,探讨粘土/NR复合材料与NR之间的性能差异,为粘土/NR复合材料在工程机械轮胎胎面胶中的实际应用提供思路。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 3[#]烟胶片,印度尼西亚产品;NR, 9710标准胶,云南高深公司产品;SBR, 牌号1502,中国石油吉林石化公司产品;粘土/NR复合材料,北京化工大学提供;炭黑N220,上海卡博特化工有限公司产品;白炭黑,牌号VN3,台湾德固赛公司产品;偶联剂,江西南昌赣宇有机硅公司产品。

1.2 配方

采用挖掘机轮胎胎面胶配方,考察粘土/NR复合材料替代NR对胶料性能的影响。NA01配方为原生产配方;NA02配方为73.5份粘土/NR复合材料替代NR,炭黑用量不变;NA03~NA06配方为粘土/NR复合材料全部或部分替代NR,同时减小炭黑用量,使粘土和炭黑的总用量为50份。配方见表1。

1.3 主要设备与仪器

BB-2型密炼机,日本神户制钢公司产品; $\Phi 160 \times 320$ 开炼机,广东省湛江机械厂产品;GK270型密炼机,上海昊华橡胶机械厂产品;BB-370型密炼机,日本神户制钢公司产品;XLB2Q型平板硫化机,浙江湖州宏图机械有限公司产品;EKT-2001MC型门尼粘度仪,晔中科技有限公司产品;Rheometer型硫化仪,美国孟山都公司产品;

表1 配方

份

组分	NA01配方	NA02配方	NA03配方	NA04配方	NA05配方	NA06配方
NR (9710标准胶)	70	0	0	10	30	50
SBR	30	30	30	30	30	30
粘土/NR复合材料(粘土)	0(0)	73.5(3.5)	73.5(3.5)	63(3)	42(2)	21(1)
炭黑N220	50	50	46.5	47	48	49
白炭黑	7	7	7	7	7	7
氧化锌	5	5	5	5	5	5
硬脂酸	3	3	3	3	3	3
软化剂	6	6	6	6	6	6
防老剂	5	5	5	5	5	5
硫黄和促进剂	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
其它	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2

微机控制拉力试验机, 广西师范大学秀峰电器厂产品; RCC-I型橡胶动态切割试验机, 北京万汇一方科技发展有限公司产品; YS-25型压缩试验机, 上海非金属试验机厂产品。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验

小配合试验胶料混炼分2段进行。一段混炼在BB-2型密炼机中进行, 加料顺序为: 生胶 $\xrightarrow{40s}$ 小料 $\xrightarrow{30s}$ 炭黑和白炭黑 $\xrightarrow{90s}$ 软化剂 $\xrightarrow{30s}$ 排胶, 总混炼时间5.5 min。停放4 h后进行二段混炼。二段混炼开炼机上进行, 混炼工艺为: 一段混炼胶 \rightarrow 硫黄和促进剂 \rightarrow 薄通5次 \rightarrow 混炼均匀 \rightarrow 下片。

1.4.2 大配合试验

大配合试验胶料混炼分3段进行, 均采用自动混炼工艺。一段混炼和二段混炼在BB-370型密炼机中进行, 一段混炼工艺为: 生胶 \rightarrow 小料、炭黑和白炭黑 $\xrightarrow{120^\circ\text{C}}$ 软化剂 $\xrightarrow{145^\circ\text{C}}$ 排胶; 二段混炼工艺为: 一段混炼胶 $\xrightarrow{150^\circ\text{C}}$ 排胶。三段混炼在GK270型密炼机中进行, 混炼工艺为: 二段混炼胶 \rightarrow 硫黄和促进剂 $\xrightarrow{105^\circ\text{C}}$ 排胶。

1.5 性能测试

(1) 测试撕裂强度时, 新月形试样受到变形和撕裂的共同作用, 为尽可能消除试样变形而引起的误差, 本工作自制新型试样。新型试样与裤形试样形状相同, 长度250 mm, 测试时两边夹持部位宽度均为25 mm, 且硫化前试片夹持部位两面加贴

厚度5~6 mm的1400dtex/1 \times 1400dtex/1胎圈布。采用新型试样的撕裂强度计算公式如下:

$$T_R = F_R/t$$

式中, T_R 为新型试样撕裂强度, F_R 为试样发生撕裂破坏的力, t 为试样厚度。

(2) 切割减量测试转速720 r \cdot min $^{-1}$, 冲击频率120次 \cdot min $^{-1}$, 试验时间20 min。

(3) 胶料其它性能测试均按照相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

粘土/NR复合材料的理化性能见表2。从表2可以看出, 由于添加了5份粘土, 与NR相比, 粘土/NR复合材料的灰分含量较大, 拉伸强度和拉伸率略小。

2.2 粘土/复合材料用量对挖掘机轮胎胎面胶性能的影响

考察粘土/NR复合材料用量对挖掘机轮胎胎面胶性能的影响, 结果见表3。从表3可以看出, 与NA01配方胶料相比, NA02~NA06配方胶料的门尼粘度提高, 焦烧时间延长, M_L 和 M_H 均提高, 但 M_H-M_L 相差不大, 这与何少剑等^[4]的研究结论基本一致, 说明加入粘土后形成的填料网络强度较高。NA02~NA06配方胶料的硬度和300%定伸应力提高, 而拉伸强度和拉伸率减小。一般来

表2 粘土/NR复合材料的理化性能

项 目	粘土/NR 复合材料	NR (20 [#] 标准胶)
加热减量 [(100 ± 5) °C × 2 h] / %	0.62	≤ 0.80
灰分含量 [(550 ± 25) °C] / %	4.6	≤ 1.0
氮含量 / %	0.52	≤ 0.6
硫化胶性能 ¹⁾		
邵尔A型硬度/度	48	
拉伸强度/MPa	15.5	≥ 17.7
拉断伸长率/%	580	≥ 700

注: 1) 配方为NR, 100; 氧化锌, 5; 硬脂酸, 0.5; 硫黄, 3; 促进剂M, 0.7; 合计, 109.2。硫化条件为142 °C × 30 min。

说, 胶料的拉伸强度和拉断伸长率下降较大时, 撕裂强度明显下降, 同时切割减量明显增大。而NA02~NA06配方胶料的新月形试样撕裂强度增大, 新型试样的撕裂强度变化无明显规律, 同时切割减量减小, 这说明粘土/NR复合材料具有抗撕裂和抗切割的优点, 这也正是挖掘机轮胎胎面胶需要的。

总的来看, 粘土用量较大, 胶料的硬度和300%定伸应力较大, 胎面胶中采用42~73.5份粘土/NR复合材料(即粘土用量为2~3.5份)为宜。

表3 粘土/NR复合材料用量对挖掘机轮胎胎面胶性能的影响

项 目	NA01配方	NA02配方	NA03配方	NA04配方	NA05配方	NA06配方
门尼粘度[ML (1+4) 120 °C]	32.9	39.5	35.8	37.4	37.9	36.5
门尼焦烧时间 t_5 (120 °C) / min	63.0	67.5	68.4	70.5	71.0	63.0
硫化仪数据 (145 °C)						
M_L / (dN · m)	11.0	12.3	11.5	11.5	12.0	12.0
M_H / (dN · m)	66.0	68.0	66.0	67.5	68.0	67.0
$M_H - M_L$ / (dN · m)	55.0	55.7	54.5	56.0	56.0	55.0
t_{20} / min	12.5	13.0	13.0	13.0	14.0	13.0
t_{90} / min	29.0	28.0	27.5	28.0	30.0	27.5
硫化胶性能 (142 °C × 60 min)						
邵尔A型硬度/度	73	77	77	77	75	75
300%定伸应力/MPa	10.6	14.1	12.9	13.3	13.3	12.0
拉伸强度/MPa	20.7	17.5	18.5	18.3	17.7	18.3
拉断伸长率/%	460	375	390	390	380	420
拉断永久变形/%	22.4	18.8	19.2	16.8	16.8	16.4
新月形试样撕裂强度 / (kN · m ⁻¹)	109	111	122	119	111	118
新型试样撕裂强度 / (kN · m ⁻¹)	44	41	41	50	43	39
回弹值/%	32	29	30	31	31	32
压缩生热/°C	33	40	35	41	38	35
压缩永久变形/%	8.2	11.4	10.6	11.4	8.6	8.6
阿克隆磨耗量/cm ³	0.129	0.133	0.128	0.130	0.150	0.167
切割减量/mm ³	1.524	1.247	1.280	1.270	1.295	1.308
100 °C × 24 h老化后						
邵尔A型硬度/度	76	79	79	79	78	78
拉伸强度/MPa	18.1	15.3	16.1	15.8	15.6	16.1
拉断伸长率/%	350	270	310	300	290	310
新月形试样撕裂强度 / (kN · m ⁻¹)	103	106	103	100	105	101
阿克隆磨耗量/cm ³	0.135	0.140	0.151	0.130	0.180	0.173
切割减量/mm ³	2.585	1.973	1.966	2.119	2.215	2.053

2.3 小配合试验

2.3.1 挖掘机轮胎胎面胶

根据以上试验结果,在挖掘机轮胎胎面胶中采用63份粘土/NR复合材料代替60份NR,并减小炭黑用量,适当调整硫化体系,设计配方如下。

生产配方:NR(9710标准胶),70;SBR,30;炭黑N220,50;白炭黑,7;氧化锌,5;硬脂酸,3;软化剂,6;防老剂,5;硫黄和促进剂,2.7;其它,8。

试验配方:NR(9710标准胶),10;粘土/

NR复合材料,63(粘土3份);SBR,30;炭黑N220,47;白炭黑,7;氧化锌,5;硬脂酸,3;软化剂,6;防老剂,5;硫黄和促进剂,2.6;其它,8。

挖掘机轮胎胎面胶小配合试验结果见表4。从表4可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方胶料的门尼粘度提高,焦烧时间和 t_{90} 缩短,但可以满足生产要求;硬度、300%定伸应力和拉断伸长率相差不大,拉伸强度略有下降,阿克隆磨耗量增大,压缩生热提高(因挖掘机轮胎运行距离短,且

表4 挖掘机轮胎胎面胶小配合试验结果

项 目	试验配方				生产配方	
门尼粘度[ML(1+4)120℃]	35.4				31.8	
门尼焦烧时间 t_5 (120℃)/min	77.0				82.5	
硫化仪数据(145℃)						
M_L /(dN·m)	10.5				10.5	
M_H /(dN·m)	59.0				66.5	
t_{s2} /min	15.5				15.5	
t_{90} /min	28.0				32.0	
硫化时间(142℃)/min	40	60	90	40	60	90
邵尔A型硬度/度	72	72	73	71	72	72
300%定伸应力/MPa	10.5	11.1	11.2	11.7	11.5	12.6
拉伸强度/MPa	23.0	23.7	23.1	25.7	25.5	24.9
拉断伸长率/%	500	510	500	490	520	480
拉断永久变形/%	20.0	20.8	23.2	20.0	21.2	20.0
新月形试样撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	131				123	
新型试样撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	62				37	
回弹值/%	32				34	
压缩生热/℃	45				35	
压缩永久变形/%	11.7				5.7	
阿克隆磨耗量/cm ³	0.232				0.143	
切割减量/mm ³	1.087				1.727	
100℃×24h老化后						
邵尔A型硬度/度	75				74	
拉伸强度/MPa	21.6				21.1	
拉断伸长率/%	440				400	
新月形试样撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	118				102	
阿克隆磨耗量/cm ³	0.232				0.135	
切割减量/mm ³	1.757				2.956	

行驶速度较慢,生热仍在可接受范围内);撕裂强度增大、切割减量减小、耐热老化性能提高。总的来看,用粘土/NR复合材料代替部分NR,可以明显提高挖掘机轮胎胎面胶的抗切割、抗刺扎和抗崩花性能,延长工程机械轮胎使用寿命。

2.3.2 自卸车轮胎胎面胶

在自卸车轮胎胎面胶中采用47份粘土/NR复合材料代替45份NR,其余组分不变,设计配方如下。

生产配方:NR(3#烟胶片),100;炭黑和白炭黑,55;偶联剂,2;活性剂,7;防老剂,5.5;硫磺和促进剂,3;其它,5.5。

试验配方:NR(3#烟胶片),55;粘土/NR复合材料,47(粘土2份);其它原材料与生产配方相同。

自卸车轮胎胎面胶小配合试验结果见表5。从表5可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方胶料的门尼粘度提高,焦烧时间和 t_{90} 相当,硬度、300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度提高,拉断伸长率略有下降,但仍保持较高水平;阿克隆磨耗量和切割减量减小,压缩生热降低,耐热老化性能提高。总的来说,粘土/NR复合材料可以满足自卸车轮胎胎面胶性能要求。用粘土/NR复合材料部分

表5 自卸车轮胎胎面胶小配合试验结果

项 目	试验配方				生产配方	
门尼粘度[ML(1+4)120℃]	49.5				43.1	
门尼焦烧时间 t_5 (120℃)/min	32.4				31.8	
硫化仪数据(145℃)						
M_I /(dN·m)	6.4				5.7	
M_H /(dN·m)	43.6				39.5	
t_2 /min	9.5				10.4	
t_{90} /min	23.5				24.2	
硫化时间(142℃)/min	40	60	90	40	60	90
邵尔A型硬度/度	74	74	74	72	72	72
300%定伸应力/MPa	13.0	13.5	14.0	10.3	10.6	10.9
拉伸强度/MPa	24.8	25.3	24.8	24.0	23.2	22.4
拉断伸长率/%	510	510	480	550	560	570
拉断永久变形/%	31.6	31.6	24.0	29.6	23.2	25.6
新月形试样撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	147				124	
新型试样撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	80				66	
回弹值/%	31				33	
压缩生热/℃	40				44	
压缩永久变形/%	6.5				6.8	
阿克隆磨耗量/cm ³	0.307				0.336	
切割减量/mm ³	0.926				0.969	
100℃×24h老化后						
邵尔A型硬度/度	76				74	
拉伸强度/MPa	23.1				18.8	
拉断伸长率/%	500				470	
新月形试样撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	128				106	
阿克隆磨耗量/cm ³	0.319				0.370	

代替NR,可提高自卸车轮胎胎面胶的抗切割、抗刺扎和抗崩花性能。

2.4 大配合试验

根据小配合试验进行大配合试验,试验结果见表6和7。从表6和7可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致,说明采用粘土/NR复合材料可以明显提高工程机械轮胎胎面胶的抗撕裂、抗切割、抗刺扎性能和抗崩花性能。

2.5 工艺性能

与生产配方胶料相比,试验配方胶料工艺性能良好。一段混炼胶排胶温度高3~5℃,排胶结团性

好,平整光滑,断面无明显气孔,无粉粒;终炼胶排胶温度基本相当,胶料无焦烧现象,表面平整光滑,断面较细腻,粘性良好,挤出时无断条,挤出顺利。采用粘土/NR复合材料的胶料比生产配方胶料稍硬,这可能是粘土/NR复合材料没经过塑炼所致。

3 结论

(1) 粘土/NR复合材料可以部分替代NR用于挖掘机轮胎胎面胶中,胶料的门尼粘度、硬度、300%定伸应力、撕裂强度和压缩生热提高,拉伸

表6 挖掘机轮胎胎面胶大配合试验结果

项 目	试验配方				生产配方	
门尼粘度[ML(1+4)120℃]	62.6				55.3	
门尼焦烧时间 t_5 (120℃)/min	62.2				76.1	
硫化仪数据(145℃)						
M_I /(dN·m)	20.0				17.0	
M_H /(dN·m)	63.0				66.0	
t_{c2} /min	3.0				3.4	
t_{90} /min	6.8				8.0	
硫化时间(142℃)/min	40	60	90	40	60	90
邵尔A型硬度/度	73	73	72	70	71	71
300%定伸应力/MPa	9.9	10.3	10.1	9.6	10.0	10.2
拉伸强度/MPa	22.1	20.9	20.7	20.8	20.5	20.5
拉断伸长率/%	550	530	540	530	510	510
拉断永久变形/%	22.0	18.0	18.0	24.0	20.0	18.0
新月形试样撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	132		116		123	
新型试样撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	68				47	
压缩生热/℃	43				40	
压缩永久变形/%	6.9				5.4	
阿克隆磨耗量/cm ³	0.247				0.161	
切割减量/mm ³	1.189				1.536	
100℃×24h老化后						
邵尔A型硬度/度	76				76	
拉伸强度/MPa	21.0				20.3	
拉断伸长率/%	460				430	
新月形试样撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	108				93	
阿克隆磨耗量/cm ³	0.242				0.168	

表7 自卸车轮胎胎面胶大配合试验结果

项 目	试验配方				生产配方	
门尼粘度[ML (1+4) 120 °C]	60.2				55.7	
门尼焦烧时间 t_5 (120 °C) /min	38.1				37.0	
硫化仪数据 (145 °C)						
M_1 / (dN · m)	21.0				18.5	
M_H / (dN · m)	66.0				65.0	
t_{22} /min	2.2				2.5	
t_{90} /min	5.6				6.0	
硫化时间 (142 °C) /min	40	60	90	40	60	90
邵尔A型硬度/度	74	76	76	72	73	73
300%定伸应力/MPa	13.5	13.4	13.3	10.9	10.8	11.0
拉伸强度/MPa	23.2	22.3	21.9	21.4	22.0	20.9
拉断伸长率/%	470	470	480	570	540	530
拉断永久变形/%	22.0	20.0	20.0	20.0	20.0	18.0
新月形试样撕裂强度 / (kN · m ⁻¹)	123		123		113	
新型试样撕裂强度 / (kN · m ⁻¹)	67				49	
压缩生热/°C	43				40	
压缩永久变形/%	7.1				5.7	
阿克隆磨耗量/cm ³	0.237				0.269	
切割减量/mm ³	0.966				1.219	
100 °C × 24 h老化后						
邵尔A型硬度/度	76				74	
拉伸强度/MPa	19.8				18.8	
拉断伸长率/%	460				470	
新月形试样撕裂强度 / (kN · m ⁻¹)	114				99	
阿克隆磨耗量/cm ³	0.354				0.325	

强度和拉断伸长率下降,切割减量减小。

(2) 在挖掘机轮胎胎面胶中采用粘土/NR复合材料,并调整硫化体系和补强体系,胶料的门尼粘度、压缩生热略有提高,磨耗量增大,撕裂强度明显提高,切割减量明显减小。

(3) 在自卸车胎面胶中采用粘土/NR复合材料,胶料的门尼粘度、硬度、300%定伸应力、拉伸强度、压缩生热和撕裂强度提高,拉断伸长率略有下降,切割减量减小,耐热老化性能良好。

(4) 粘土/NR复合材料可以明显提高工程机械轮胎胎面胶的抗撕裂、抗切割、抗刺扎和抗崩花性能。

参考文献:

- [1] 张立群,贾德民. 橡胶的纳米增强技术与理论[A]. 2004年国际橡胶会议. 北京: 2004.
- [2] 王益庆,张惠峰,吴友平,等. 粘土/拉伸结晶性橡胶纳米复合材料的制备及结构与性能研究[A]. 2004年国际橡胶会议. 北京: 2004.
- [3] 吴晓辉,何少剑,王益庆,等. 粘土/炭黑/NR纳米复合材料的抗裂纹增长和耐破坏性能[J]. 合成橡胶工业, 2011, 34(1): 22-28.
- [4] 何少剑,吴友平,贾清秀,等. 工程机械轮胎胎面胶用粘土/炭黑/NR纳米复合材料的性能[J]. 合成橡胶工业, 2009, 32(3): 215-218.

Application of Clay/NR Composites in the Tread of OTR Tire

Huo Zhuhui

(ChemChina Guilin Rubber Co., Ltd., Guilin 541004, China)

Abstract: In this study, part of the NR in the tread compound of OTR tire was replaced by clay/NR composite material. The experimental results showed that the hardness, the tensile modulus at 300% elongation and heat aging resistance of the vulcanizates were improved. The compound displayed good tear resistance, cut resistance, puncture resistance, and chipping and chunking resistance.

Keywords: clay; NR; composite materials; OTR tire; tread; tear resistance; cut resistance



第2届海南橡胶产业发展（国际）论坛在海口召开

第2届海南橡胶产业发展（国际）论坛于2014年11月18日在海口召开。来自泰国、越南和印度等天然橡胶主产国的政府和企业代表，我国农业部、中国天然橡胶协会、中国橡胶工业协会、海南省政府等相关部门代表，海南省农垦总局、广东省农垦总局、云南省农垦总局代表，天然橡胶生产企业、加工企业、贸易企业以及大专院校、科研院所、金融机构、媒体代表约400人出席了论坛。

本届论坛由中国天然橡胶协会、上海期货交易所、海南天然橡胶产业集团股份有限公司共同主办，海南天然橡胶产业集团股份有限公司承办，清华大学协办。

本届论坛是在2013年第1届论坛成功举办的基础上，在天然橡胶产业面临更严峻挑战，为凝聚业界共识、增强业界合作、寻找产业突破而举办的。

基于目前国内外经济形势以及天然橡胶产

业遇到的空前困境，本届论坛的主题确定为“新常态下的发展之路——转型与升级”。

论坛上，相关专家做了宏观经济形势、全球天然橡胶生产情况与发展趋势等主题演讲，与会人员结合目前的天然橡胶产业形势及危机进行了深入探讨，提出了依靠金融手段促进产业经营转型、依靠科研和技术促进产业升级的发展策略。

主办方称，我国早已成为世界最大的天然橡胶消费国和进口国，在国际天然橡胶领域的影响力和话语权不断提升，定期举办国际天然橡胶产业论坛或会议，邀请国内外天然橡胶产业界、学术界以及经济和金融领域的精英共聚一堂，沟通信息、交流经验、探讨热点，对于天然橡胶产业的发展将产生积极而深远的影响。

伍江涛