

生物基纳米颗粒SL6096在跑气保用轮胎胎侧支撑胶中的应用

李红伟^{1,2}, 张成^{1,2}, 张洁^{1,2}, 董栋²

(1. 北京彤程创展科技有限公司, 北京 100176; 2. 彤程新材料集团股份有限公司, 上海 200120)

摘要: 研究生物基纳米颗粒SL6096(简称纳米颗粒SL6096)在跑气保用轮胎胎侧支撑胶中的应用。结果表明:与添加对特辛基苯酚甲醛树脂的胶料相比,添加纳米颗粒SL6096的胶料门尼粘度较低,焦烧时间略有缩短,硬度、定伸应力、拉断伸长率和撕裂强度较高,剪切模量较大,损耗因子较小,这对长期处于运动状态且较厚的胎侧支撑胶有重要意义。

关键词: 生物基; 纳米颗粒; 跑气保用轮胎; 胎侧; 支撑胶; 动态力学性能

中图分类号: U463.341; TQ330.38⁺3 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-5448(2017)09-30-04

纳米材料一般是指粒径在1~100 nm间的粒子材料。研究^[1-3]表明,当粒子尺寸小于100 nm时,由于表面效应、量子尺寸效应、体积效应和量子隧道效应等,使材料表现出传统固体不具有的化学、物理、电磁和光学等性能。纳米材料可以显著改善胶料性能,碳纳米管和石墨烯等纳米材料在轮胎胶料中的应用研究是目前的研究热点。

纳米材料需要在橡胶基体中良好分散才能显示出纳米材料的特性。如炭黑和白炭黑的初级粒子虽属于纳米材料,但主要呈聚集体状态,不能体现纳米材料的性质。因此,能在橡胶中保持良好分散性的纳米材料才是真正适用于轮胎领域的纳米材料,目前各种功能性橡胶基纳米复合材料已经在轮胎领域中应用^[4]。

为了适应轮胎工业对高性能功能材料的需求,华奇(中国)化工有限公司研发出了新一代牌号为SL6096的生物基纳米颗粒材料。该材料使用生物基为原料,粒径在10~50 nm之间,粒子内部为高度交联的有机硬核,具有极高强度,表面覆盖大量的烷基链,保证了与橡胶基体的良好相容性。该生物基纳米材料具有较好的增塑、补强及分散能力,可以用在轮胎各个部位胶料中,例如在胎面胶中可以抑制裂口增长,提高轮胎的抗撕裂性能和耐磨性能,从而起到延长轮胎使用寿命的

作用。在其他部位胶料中均可起到增塑、补强和降低生热的作用,对于轮胎整体使用性能提高有明显功效。

跑气保用轮胎又称为零气压轮胎,在失压状态下,能保证汽车以80~88 km·h⁻¹的速度稳定行驶80 km以上,可以防止轮胎因突然失压影响操纵稳定性而导致的车辆安全事故,同时不需携带备用轮胎,减小了汽车质量,节省油耗。目前市场上跑气保用轮胎主要有自体支撑型、辅助系统型和自密型三种类型,自体支撑型较为典型^[5]。对于自体支撑型跑气保用轮胎,在失压状态下,依靠自身胎侧支撑胶的刚性来达到支撑车辆行驶的目的,支撑胶需具备硬度高、弹性好、耐热、生热低和耐疲劳等特点。

本工作尝试在跑气保用轮胎胎侧支撑胶中添加生物基纳米颗粒SL6096(简称纳米颗粒SL6096),考察其对胶料性能的影响,并与普通增粘树脂对比。

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产品; 纳米颗粒SL6096和对特辛基苯酚甲醛树脂(简称树脂SL1801), 华奇(中国)化工有限公司产品; 炭黑N375, 青岛德固赛化学有限公司产品;

作者简介: 李红伟(1983—), 男, 山东济宁人, 北京彤程创展科技有限公司工程师, 学士, 主要从事功能纳米材料在橡胶中的应用研究。

白炭黑VN3和偶联剂X50S,德国赢创德固赛公司产品。

1.2 试验配方

1[#]配方:NR 35,BR 65,炭黑N375 35,白炭黑VN3 18,纳米颗粒SL6096 4,偶联剂X50S 3,其他 13.3。

2[#]配方:以树脂SL1801等量替代纳米颗粒SL6096,其他均与1[#]配方相同。

1.3 主要设备和仪器

BR1600型密炼机,美国法雷尔公司产品;MDR2000型无转子硫化仪和MV2000型门尼粘度计,美国阿尔法科技有限公司产品;Instron3365型电子拉力试验机,美国英斯特朗公司产品;861e型动态力学分析仪,瑞士梅特勒-托利多公司产品。

1.4 试样制备

胶料的一段和二段混炼在密炼机中进行,密炼机转子转速为 $90\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。一段混炼的工艺为:NR和BR加入40 s后加入小料,30 s后加入炭黑、白炭黑和偶联剂,通过提压砵和压砵使胶料混合均匀,总混炼时间为400 s,排料,胶料停放24 h;二段混炼工艺为:一段混炼胶加入40 s后加入纳米颗粒SL6096或树脂SL1801和其他小料,混合均匀,总混炼时间为210 s,排料。终炼在开炼机上进行:二段混炼胶加入20 s后再加入硫化剂和促进剂,通过控制开炼机辊筒温度以及混炼时间,并打三角包,使硫化剂和促进剂分散均匀,然后下片,制得厚度大约为2 mm的胶片备用。胶料硫化在平板硫化机上进行。

1.5 性能测试

动态力学性能测试条件为:温度 $-20\sim+100\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 11 Hz,位移 $15\text{ }\mu\text{m}$,力 10 N,升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

其他性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度和门尼焦烧时间

纳米颗粒SL6096和树脂SL1801对胶料门尼粘度和门尼焦烧时间的影响如表1所示。

从表1可以看出:与加入树脂SL1801的胶料相比,加入纳米颗粒SL6096的胶料的门尼粘度较低,纳米颗粒SL6096对胶料起到更好的软化效果,可

表1 胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间

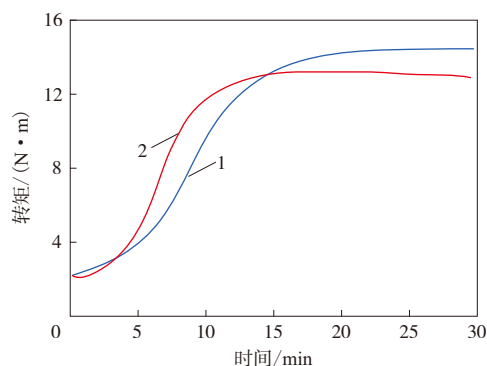
项 目	配方编号	
	1 [#]	2 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	66	69
门尼焦烧时间(127 $^{\circ}\text{C}$)/min		
t_5	22.10	39.38
t_{35}	35.67	59.66

降低胶料的加工能耗,对于较厚的胎侧支撑胶部件来说,可以提高其在挤出成型时尺寸稳定性;加入纳米颗粒SL6096的胶料焦烧时间明显缩短,但能满足轮胎生产要求。

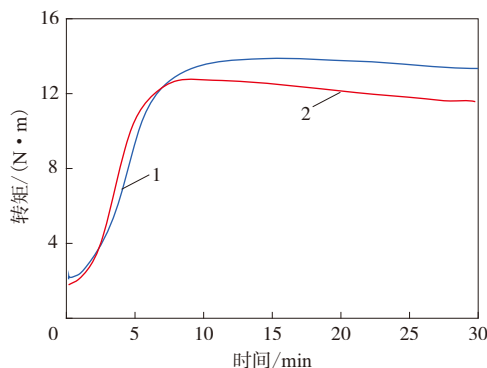
2.2 硫化特性

不同温度下纳米颗粒SL6096和树脂SL1801对胶料的硫化特性的影响如图1和表2所示。

从图1和表2可以看出:在不同温度硫化条件下,1[#]配方胶料 F_{max} 均明显高于2[#]配方胶料,而 F_{max} 反映了胶料在该硫化条件下的最大交联密度,这说明加入纳米颗粒SL6096有利于提高胶料交联密度;160 $^{\circ}\text{C}$ 下1[#]配方胶料的转矩一直处于上升的趋势,这是由于纳米颗粒SL6096具有良好的补强作用;



(a) 160 $^{\circ}\text{C}$



(b) 170 $^{\circ}\text{C}$

配方编号:1—1[#]配方;2—2[#]配方。

图1 胶料的硫化曲线

表2 胶料的硫化仪数据

项 目	配方编号	
	1 [#]	2 [#]
硫化仪数据 (160 ℃)		
$F_L/(N \cdot m)$	2.23	2.07
$F_{max}/(N \cdot m)$	14.43	13.28
$F_{max} - F_L/(N \cdot m)$	12.20	11.21
t_{10}/min	4.00	3.29
t_{50}/min	8.79	6.58
t_{90}/min	14.69	10.60
$t_{90} - t_{10}/min$	10.69	7.31
硫化仪数据 (170 ℃)		
$F_L/(N \cdot m)$	2.16	1.98
$F_{max}/(N \cdot m)$	13.90	12.69
$F_{30}/(N \cdot m)$	13.30	11.57
$F_{max} - F_L/(N \cdot m)$	11.74	10.71
t_{10}/min	1.88	1.68
t_{50}/min	4.34	3.53
t_{90}/min	7.42	5.76
$t_{90} - t_{10}/min$	5.54	4.08
$R_{30}^{(1)}/\%$	5.1	10.5

注: 1) 硫化30 min时的硫化返原率, $R_{30} = (F_{max} - F_{30}) / (F_{max} - F_L)$, F_{30} 为硫化30 min时的转矩。

1[#]配方胶料的硫化返原率明显低于2[#]配方胶料,说明加入纳米颗粒SL6096可改善胶料的抗硫化返原性能,有助于提高胶料的耐热性能,这对较厚的胎侧支撑胶加工和使用都很重要;相对于2[#]配方胶料,1[#]配方胶料硫化速度稍慢。

2.3 物理性能

纳米颗粒SL6096和树脂SL1801对胶料物理性能的影响如表3所示。

从表3可以看出:与2[#]配方胶料相比,1[#]配方胶料老化前后具有较高的定伸应力及撕裂强度,同时硬度较高,这表明纳米颗粒SL6096具有较好的

表3 胶料的物理性能

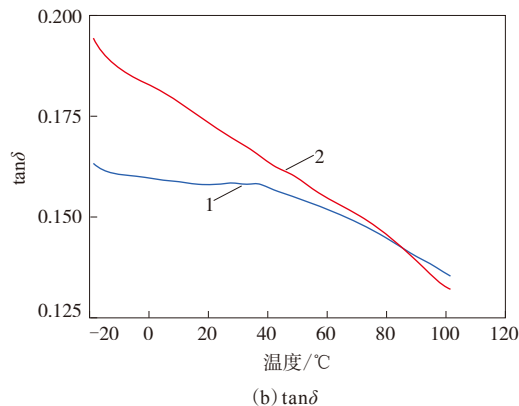
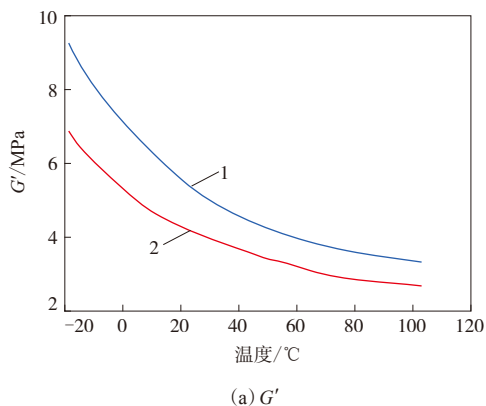
项 目	配方编号	
	1 [#]	2 [#]
硫化时间 (160 ℃)/min		
邵尔A型硬度/度	65	63
10%定伸应力/MPa	0.7	0.6
30%定伸应力/MPa	1.2	1.0
100%定伸应力/MPa	2.2	2.1
拉伸强度/MPa	20.5	21.4
拉断伸长率/%	557	537
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	77	73
100 ℃ × 24 h热空气老化后		
邵尔A型硬度/度	72	70
10%定伸应力/MPa	1.1	0.9
30%定伸应力/MPa	1.6	1.5
100%定伸应力/MPa	3.6	3.6
拉伸强度/MPa	19.8	19.2
拉断伸长率/%	393	361
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	43	38

补强作用,主要是其独特的纳米结构及良好的分散性带来的;1[#]配方胶料具有较高的拉断伸长率,这表明纳米颗粒SL6096不仅赋予胶料强度,同时保持了胶料弹性。

2.4 动态力学性能

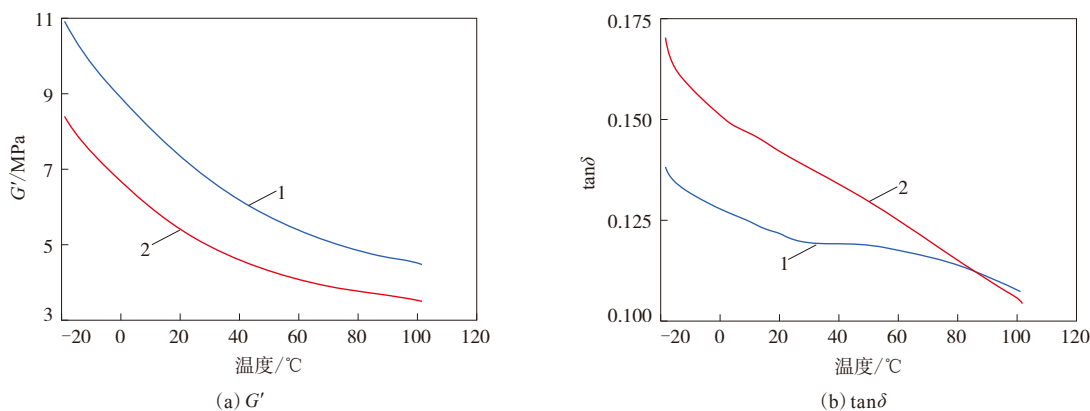
老化前后纳米颗粒SL6096和树脂SL1801对胶料动态力学性能的影响如图2和3所示(G' 为剪切模量, $\tan\delta$ 为损耗因子)。

从图2和3可以看出:在轮胎正常使用的温度条件下,老化前后1[#]配方胶料的 G' 明显大于2[#]配方胶料,这对轮胎失压后胎侧的支撑作用极为重要;1[#]配方胶料的 $\tan\delta$ 明显小于2[#]配方胶料。在轮胎行驶过程中,支撑胶与胎侧一起运动,不断发生形变,同时支撑胶需要足够的强度才能起到支撑作



注同图1。

图2 老化前胶料的动态力学性能



注同图1。

图3 100 °C×24 h老化后胶料的动态力学性能

用,因此支撑胶往往较厚。在这种情况下,形变导致的生热在胶料中积累,对胶料性能产生不利影响。因此,支撑胶的 $\tan\delta$ 小意味着生热低,这对支撑胶乃至整胎的性能极为重要。

3 结论

对纳米颗粒SL6096与树脂SL1801在跑气保用轮胎胎侧支撑胶中的对比研究结论如下。

(1)在胎侧支撑胶中加入纳米颗粒SL6096,胶料的门尼粘度较低,加工性能较好,有利于较厚胎侧支撑胶的挤出成型;胶料的焦烧时间略有缩短,硫化时间延长。

(2)在胎侧支撑胶中加入纳米颗粒SL6096,胶料的硬度、定伸应力、撕裂强度和拉断伸长率较高。

(3)在胎侧支撑胶中加入纳米颗粒SL6096,胶料 G' 较大, $\tan\delta$ 较小,这对于长期处于运动状态且较厚的支撑胶意义重大。

参考文献:

- [1] 于雅琳,李卫国,陈建军. 碳纳米管在白炭黑补强半钢子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2016,36(7):419-423.
- [2] 杨宏辉. 石墨烯材料带来轮胎技术新变革[J]. 中国橡胶,2016,32(19):4-6.
- [3] 殷小波,曹德明. 石墨烯对载重轮胎胎面胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2014,37(4):312-314.
- [4] 吴友平,张立群. 高性能轮胎用橡胶纳米复合材料的制备与性能[J]. 科学通报,2016(31):3371-3378.
- [5] 邓海燕. 安全轮胎与橡胶机械业(上)[J]. 橡塑技术与装备,2005,31(6):11-15.

收稿日期:2017-05-22

Application of Bio-based Nanoparticle SL6096 in Sidewall Support Compound of Run Flat Tire

LI Hongwei^{1,2}, ZHANG Cheng^{1,2}, ZHANG Jie^{1,2}, DONG Dong²

(1. Beijing Red Avenue Innova Co., Ltd, Beijing 100176, China; 2. Red Avenue Group Co., Ltd, Shanghai 200120, China)

Abstract: The application of bio-based nanoparticle SL6096 (referred to as nanoparticle SL6096) in the sidewall support compound of run flat tire was studied. The results showed that with the addition of nanoparticle SL6096, the Mooney viscosity of the compound was lower than the compound with p-tert-octyl phenol formaldehyde resin, the scorch time was slightly shorter, the hardness, modulus, elongation at break and tear strength were higher, the shear modulus was larger, and the loss factor was smaller, which was of great importance to the thick sidewall support compound under long-term movement state.

Key words: bio-base; nanoparticle; run flat tire; sidewall; support compound; dynamic mechanical properties