

产品应用

纳米复合材料在轮胎内衬层中的应用研究

Brendan Rodgers 等著

摘 要: 近年轮胎内衬层配方技术进展很小。本工作将纳米复合材料应用在轮胎内衬层, 研究如何降低内衬层透气性, 以及配方组分和性能参数的制定对以纳米复合材料为基础的内衬层性能的影响。实验证明使用纳米复合材料, 除了能够满足总体的目标性能要求, 气密性显著提高, 因而内衬层厚度可以减小, 轮胎重量减轻, 生产效率提高, 节约能源, 而且在轮胎的耐久性、轮胎运转温度、滚动阻力等方面有明显的优势。

关键词: 纳米复合材料; 溴化丁基橡胶; 内衬层; 进展; 气密性

最近 10 多年, 轮胎性能有了巨大的改进。胎面的耐磨性及牵引性明显改善, 滚动阻力降低, 耐久性提高, 使开发更高质量的产品成为可能。除了在轮胎设计上发生了一些改变, 并引入了新型增强材料, 主要还是归功于白炭黑胎面胶、功能化的偶联溶聚丁苯橡胶的应用以及胶料老化性能和抗硫化返原性能的提高。

卤化丁基橡胶内衬层的应用给子午线轮胎带来了许多方面的好处。内衬层胶料采用卤化丁基橡胶有利于提高气密性, 改善内衬层与胎体的粘合, 提高轮胎的耐久性。与斜交轮胎的内胎和垫带以及早期的子午线轮胎应用普通丁基橡胶为代表的第二代技术相比, 第二代技术表现出大幅的进步。但是自从引入卤化丁基橡胶以来, 轮胎内衬层配方中的组分和构成比并没有发生太大的变化。随着轮胎其他部件的改进, 内衬层性能参数的提高也有了更大的空间, 如气密性和轮胎胎体耐久性, 这对商用轮胎尤其重要。基于纳米复合材料和其他新材料的内衬层的厚度可以调整, 降低透气性, 以提高轮胎胎体耐久性。基于溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物与表面改性硅酸盐的纳米复合材料可以降低透气性, 这是普通的卤化丁基橡胶和填料体系无法达到的, 而利用这种纳米复合材料需要重新制定配方并修改工艺规程。

使用纳米复合材料是本文的重点内容, 不需要额外投资, 可以利用现有的生产加工设备, 配方也可选用常规原料。本工作中的纳米复合材料以异丁烯橡胶及粘土为基础, 粘土片厚度为 1mm, 但

是宽度可以超过 50nm。这种粘土经过表面活性剂处理, 常常简称为纳米粘土, 在聚合物基中能明显形成纳米级分散。纳米粘土在轮胎胶料中有几种用途。举例来说, 在胎面胶中加入少量纳米粘土可以提高储能模量, 最佳的储能模量可以提高胎面的耐磨性, 更重要的是能提高胎面磨耗的均一性。提高胎肩的硬度可以使轮胎在使用中胎趾部位均匀承受负荷, 同样可以提高耐磨性能并增加轮胎的最大行驶里程, 同时不会损伤其他性能比如滞后性能和撕裂强度。纳米粘土也可以添加到钢丝圈胶或者三角胶以及相关的附属部件中提高胎圈部位的强度, 从而形成到胎侧的一个刚度梯度, 减少帘布层端点或其他刚性部件的应力集中现象。应力集中最小化将减少胎侧爆裂的危险。

有报道称, 内衬层的气密性提高, 可以提高轮胎的使用寿命、提高耐久性和降低轮胎温度, 从而改善轮胎的滚动阻力。本文主要讨论如何降低内衬层透气性, 以及配方和性能参数的制定对以纳米复合材料为基础的内衬层性能的影响。着重从以下几个方面开展研究: 目前轮胎行业内衬层胶料的基本性能测试; 鉴定内衬层胶料必须达到的特性; 纳米复合材料内衬层的特性。

1 实验方法

溴化丁基橡胶 (BIIR) 轮胎内衬层胶料的基本配方见表 1 以测定基本性能。研究中选用溴化丁基橡胶 2222 和溴化丁基橡胶 2255, 其门尼

粘度 ML(1+8)分别为 32和 46。虽然两者可以互换使用,但是 2255仍是研究的重点,因为它是较大型轮胎如重型载重汽车轮胎内衬层的首选聚合物。采用较高粘度溴化丁基橡胶的内衬层胶料有良好的生胶强度,便于加工,而且可以改善耐帘线刺穿性能。

Stuktol 40MS通常用在内衬层中以改善加工性能、胶料的粘合性能以及抗疲劳性能。酚醛增粘树脂一般常用 SP-1068 也可以用 E scorez 1102 作为替代品,而不需要对配方进行任何调整。硫化体系中使用氧化锌、硬脂酸、促进剂 MBTS(二硫化苯并噻唑)和硫黄。

表 1 轮胎内衬层胶料实验配方

组分	份数	组分	份数
溴化丁基橡胶	100	硬脂酸	1.0
炭黑 N660	60.0	氧化锌	1.0
环烷油	8.0	促进剂 MBTS	1.25
Stuktol 40MS	7.0	硫黄	0.5
酚醛增粘树脂	4.0	-	-

按照 ASTM D1646检测门尼粘度和门尼焦烧性能。用 MDR流变仪测定胶料的硫化特性。按照 ASTM D412和 D624中的方法测定样品的拉伸强度和撕裂强度。硫化温度为 160℃,硫化时间为在 t_0 的基础上增加 2min。渗透性用标准 2/61 氧气传输速率测试仪测量,试验温度为 40℃或 60℃。结果表示为渗透率(permeation coefficient,单位为 $\text{ml} \times \text{mm} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{天})^{-1}$)或者渗透性系数(permeability coefficient,单位为 $\text{ml} \times \text{mm} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{天} \cdot \text{mmHg})^{-1}$)。胶料的透气性以与参比胶料的相对值表征,表 1 中所示的配方胶料的基准值按 100计,其 40℃的名义渗透率为 $200 \sim 220 \text{ml} \times \text{mm} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{天})^{-1}$ 。

2 结果

自从 1981年引入溴化丁基橡胶以来,轮胎内衬层胶料配方的组成变化很小。尽管轮胎内衬层胶料的配方已经很明确,在本工作中确定纳米复合材料内衬层应该满足的基本性质还是有必要的。

2.1 溴化丁基橡胶内衬层胶料的基本性能测试

轮胎的内衬层胶料一般会含有天然橡胶,以改善加工性能和提高内衬层与胎体的粘合。使用表 1列出的配方,改变天然橡胶含量,从 0份、10

份到 40份不等,制备 5批胶料来说明其对内衬层胶料性能的影响。结果列于表 2

表 2 NR含量对 BIR 内衬层胶料的性能影响

配方编号	1	2	3	4	5
溴化丁基橡胶	60.0	70.0	80.0	90.0	100.0
天然橡胶	40.0	30.0	20.0	10.0	-
炭黑 N660	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
环烷油	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
Stuktol 40MS	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
酚醛增粘树脂	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
氧化锌	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
促进剂 MBTS	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
硫黄	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
门尼粘度 ML(1+4) 100℃	56.0	57.0	50.0	-	51.0
门尼焦烧 (125℃)					
Mv	22.0	17.0	22.0	23.0	22.9
$t_5 \text{ min}$	13.0	23.0	25.0	18.0	34.0
硫化仪 (160℃)					
$t_{10} \text{ min}$	2.2	2.6	2.5	2.8	2.2
$t_{90} \text{ min}$	16.9	14.0	14.6	16.1	12.8
硫化速率	0.5	0.4	0.4	0.4	0.5
$M_H - M_L / (\text{N} \cdot \text{m})$	4.1	3.3	3.8	4.5	3.5
拉伸强度 MPa	11.8	10.2	10.4	10.0	9.6
拉断伸长率 %	676	768	745	796	837
300%定伸应力 MPa	3.8	3.1	3.9	3.3	3.3
撕裂强度 $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	57.9	55.6	54.2	50.6	53.8
渗透系数 $[\text{ml} \times \text{mm} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{天} \cdot \text{mmHg})^{-1}]$	1.74	1.35	1.20	0.92	0.78
比值	223	173	154	118	100

随着天然橡胶含量降低,胶料的门尼粘度 ML(1+4) 100℃下降,对 125℃的门尼焦烧最小粘度 Mv几乎没有影响;焦烧时间增加,硫化时间 t_0 仅受到轻微的影响;流变仪测量的扭矩变化 ($M_H - M_L$)不受影响,硫化速率不变。而天然橡胶含量增加到 30份时,硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率、300%定伸应力和撕裂强度下降幅度都很小;渗透系数随天然橡胶含量的降低而迅速下降,当天然橡胶含量从 40份降到 10份时,渗透系数从 1.740减小到 0.92 $\text{ml} \times \text{mm} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{天} \cdot \text{mmHg})^{-1}$ 。

2.2 不同等级溴化丁基橡胶和氯化丁基橡胶的对比

标称门尼粘度为 32的溴化丁基橡胶 2222被更高粘度的溴化丁基橡胶或氯化丁基橡胶所代替时,结果见表 3。4种胶的渗透系数波动幅度不大。2~5号胶料的硫化特性、拉伸强度和撕裂强度也在预期的范围内。如果考虑天然橡胶对渗透性的影响,卤化丁基橡胶具有绝对的优势。但对

于本工作所选择的卤化丁基弹性体商品等级,天然橡胶对气密性的影响很小。这些胶料最大的区别就是门尼粘度,它随着弹性体本身粘度的增加而增加。例如,溴化丁基橡胶 2222(标称粘度 32)被重型载重汽车轮胎内衬层常用的溴化丁基橡胶 2255(标称粘度 46)代替,胶料的门尼粘度从 56增大到 64

表 3 溴化丁基橡胶和氯化丁基橡胶的性能比较				
配方编号	6	7	8	9
B IIR 2222	100 0	—	—	—
B IIR 2235	—	100 0	—	—
B IIR 2255	—	—	100 0	—
C IIR 1066	—	—	—	100. 0
炭黑 N660	60. 0	60 0	60 0	60. 0
环烷油	8. 0	8 0	8 0	8. 0
Stuktol 40M S	7. 0	7 0	7 0	7. 0
酚醛增粘树脂	4. 0	4 0	4 0	4. 0
硬脂酸	2. 0	2 0	2 0	2. 0
氧化镁	0. 15	0. 15	0. 15	0. 15
氧化锌	1. 00	3. 00	1. 00	1. 00
MBTS	1. 20	1. 50	1. 20	1. 50
硫黄	0. 50	0. 50	0. 50	0. 50
标称粘度 M L(1+4) 125℃	32. 0	39 0	46 0	38. 0
门尼粘度 M L(1+4) 100℃	56. 0	59 3	63 6	55. 1
门尼焦烧 125℃				
M v	22. 9	25. 1	28. 6	30. 8
t ₅ /m in	34. 0	22. 3	24. 6	35. 7
硫化仪 (160℃)				
t ₁₀ /m in	2. 2	1. 7	2. 0	1. 7
t ₉₀ /m in	12. 8	13. 3	11. 9	8. 9
硫化速率	0. 5	0. 5	0. 6	0. 9
M _H -M _L /dN· m	3. 5	3. 7	3. 5	3. 6
拉伸强度 M Pa	9. 6	11. 1	10. 1	9. 4
拉断伸长率 %	837	827	784	950
300%定伸应力 M Pa	3. 3	3. 2	3. 7	2. 6
撕裂强度 (kN· m ⁻¹)	53. 8	56. 0	59. 4	48. 7
渗透系数 [m l×mm· (m ² ·天·mmHg) ⁻¹]	0. 744	0. 703	0. 710	0. 706

2 3 轮胎内衬层性能

以载重汽车轮胎为例,内衬层物理机械性能降低不能超出一定的范围。举例来说,如果胶料的 300%定伸应力太高而拉断伸长率很低,轮胎内衬层的耐疲劳性就会很差。如果胶料的硬度太大,内衬层就可能破裂。另一方面,如果拉伸强度太低,内衬层的耐久性就可能不足,抗撕裂性能很差,轮胎就不可能再二次翻新,导致胎体使用寿命缩短。我们分析了不同厂家的 42条载重轮胎的内衬层,将胶料的拉伸强度和硬度制成表格,总结后列于表 4

表 4 载重轮胎内衬层的性能							
轮胎厂商	A	B	C	D	E	F	平均值
分析轮胎 条	8	5	4	8	11	6	
拉伸强度 M Pa	9. 81	8. 73	11. 60	9. 71	11. 68	9. 47	10. 17
拉断伸长率 %	681	736	533	748	734	663	683
300%定伸应力 M Pa	4. 23	3. 17	6. 36	3. 33	3. 70	4. 21	4. 17
邵尔 A型硬度 度	58	59	64	58	56	58	58. 8

由此可以定义出一套纳米复合材料内衬层应该达到的目标性能。因此,无论使用哪种聚合物,内衬层胶料的拉伸强度、拉断伸长率和 300%定伸应力应该分别达到 10M Pa、700%和 4 0M Pa的数量级。分析表 2中 1~5号胶料的数据,拉伸强度高(大于 11. 5M Pa)而拉断伸长率低于 650%的胶料天然橡胶含量较高,更容易渗透,因而可能会被淘汰。

分析表 2和表 3中 1~9号配方天然橡胶和其他卤化丁基橡胶对内衬层性能的影响,拉伸强度、拉断伸长率和 300%定伸应力也分别在 10M Pa、745%~800%和 3. 1~3. 9M Pa的范围内。这些结果有助于对纳米复合材料内衬层相对于传统卤化丁基橡胶胶料在轮胎中的表现进行评估。

2 4 纳米复合材料内衬层

聚合物-填料纳米复合材料内衬层胶料也采用表 1的配方,结果列于表 5。

表 5 B IIR和纳米复合材料载重轮胎内衬层的性能比较		
配方编号	10	11
B IIR2255	100 0	—
纳米复合材料	—	100. 0
炭黑 N660	60 0	60. 0
环烷油	8 0	3. 5
Stuktol 40M S	7 0	7. 0
SP 1068	4 0	4. 0
硬脂酸	1 0	1. 0
氧化锌	1. 00	1. 00
促进剂 M BT S	1. 25	1. 25
硫黄	0. 50	0. 50
门尼粘度 M L(1+4) 100℃	65. 3	70. 3
硫化仪 (160℃)		
t ₁₀ /m in	1. 31	1. 36
t ₉₀ /m in	10. 13	15. 79
硫化速率峰值 (dNm· m in ⁻¹)	0. 78	0. 43
(M _H -M _L) /dN· m	2. 98	3. 16
拉伸强度 M Pa	11. 63	10. 33
拉断伸长率 %	742	836
撕裂强度 (kN· m ⁻¹)	59. 1	58. 4
渗透率 [m l×mm· (m ² ·天) ⁻¹]	198	121
比值	100	61

从表5中可以看出,由于制备纳米复合材料时加入了表面活性剂和其他添加剂,环烷油的含量有所降低,配方没有其他变化。有一些结果值得注意:

1. 含有溴化丁基橡胶2255的轮胎内衬层胶料的门尼粘度值为65。用纳米复合材料代替溴化丁基橡胶,胶料的粘度增加到70。这可能是由于纳米复合材料的表面活性剂和聚合物主链的官能团之间存在相互作用。一般认为这种作用很弱,在胶料混炼阶段加入塑炼步骤就可以轻易将其破坏。

2. 使用纳米复合材料,胶料的硫化时间 t_{90} 从10min增加到15min。胶料中添加硅酸盐或白炭黑时也会发生这种变化。对此,通过改变硬脂酸的含量可以很容易调整硫化时间。

3. 胶料拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度都处在前一步工作所确定的数值范围以内,因而不必担心胶料的耐久性。

特别要指出的是使用纳米复合材料,渗透性显著下降,比值为61。而溴化丁基橡胶参比胶料的数值为100。含10份或20份天然橡胶的胶料的比值分别为118和154。溴化丁基橡胶参比胶料和纳米复合材料内衬层之间的这种差别通过传统的配合方法是无法获得的。此外,胶料其他的性能要求也可满足。

2.5 纳米复合内衬层轮胎的评估

为了比较并评估纳米复合材料用在轮胎内衬层的性能,选择载重子午线轮胎UR188进行实验。该轮胎规格为275/80R22.5,胎面具有条状花纹,是美国长途运输车轮胎中具有代表性的规格。负荷级别-H。共110条中型载重汽车子午线轮胎,其中一半使用溴化丁基橡胶2222内衬层,另外一半使用纳米复合材料内衬层,以表5中的配方为基础。对轮胎成品进行目测检查和切割分析,检测轮胎的均匀性,包括平衡、跳动、锥度和强迫震动。所有轮胎都用X光进行扫描,用激光技术检测内分离。

由于纳米复合胶料提高了气密性,内衬层的厚度可以减少35%,其带来的好处有:

1. 纳米复合内衬层厚度降低,轮胎重量平均减轻1kg以上;
2. 用X光检测纳米复合内衬层轮胎的质量,

帘布钢丝间距等参数未受到损害,胎体部件也没有发生内分离;

3. 溴化丁基橡胶内衬层和纳米复合内衬层两者的接头牢固性和粘合力相当;

4. 如果要保持内衬层挤出生产线产出率相同,生产纳米复合材料内衬层时,挤出机的转速要降低40%,因而能节约能源;

5. 纳米复合内衬层的厚度减少,轮胎的硫化时间可缩短2%;

6. 对轮胎进行均匀性、充气压力保持和耐久性试验。两组轮胎的均匀性例如平衡、跳动、强迫震动和锥度相当。尽管内衬层厚度有所减小,纳米复合内衬层轮胎94天时的平均保压率(用损耗百分数表示)要优于溴化丁基橡胶内衬层轮胎,见图1。这与轮胎的耐久性直接相关。

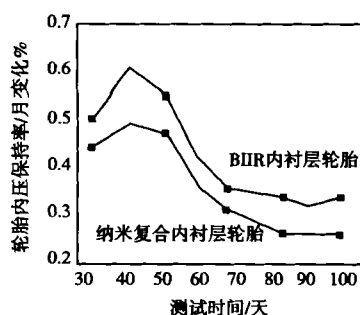


图1 轮胎充气保压性能(IPR)对比

用FMVSS 119进行简单的动态性能试验来评估轮胎的耐久性。轮胎以每小时50km的速度运转,实验一直持续进行,每8h轮胎负荷增加10%,直到轮胎无法承载为止。每次增加负荷时测量胎面中线和胎肩的温度。结果如下:

1. 在47h的时候,探针测得的纳米复合内衬层轮胎的运转温度比溴化丁基橡胶内衬层轮胎要低13℃;

2. 将对照轮胎定为100。溴化丁基橡胶内衬层轮胎和纳米复合材料内衬层轮胎的试验持续时间与它的相对比值分别为100和125。最大行驶里程分别为100和123(比值越高越好),破坏负荷分别为100和116。

从耐久性数据可以推断,使用纳米复合材料内衬层的载重汽车轮胎有可再翻新的潜力。而且,纳米复合内衬层的优势还有很多,例如对轮胎滚动阻力、实际使用寿命、胎面磨损和行驶里程的影响都值得进行更多的研究。

3 讨论与总结

有人曾经回顾过载重汽车轮胎内衬层技术和卤化丁基橡胶的作用, 重点强调了内衬层的组成对保压性 (IPR)、胎体内压 (ICP), 以及与胎体的粘合和抗疲劳性能的重要性。然而, 自二十世纪 80 年代以来内衬层的配合技术没有大的进展。本工作的焦点是使用纳米复合材料作为轮胎内衬层的基础, 这种技术对轿车、轻型载重汽车、重型载重汽车、农业机具和大型越野车辆使用的一系列轮胎都适用。

- 将研究工作得出的结果总结如下:
1. 天然橡胶含量降低会提高气密性, 因而会改善轮胎的保压性并降低胎体内压;
 2. 轮胎的内衬层胶料必须要达到一系列的性能以保证足够长的使用寿命 (见表 6 纳米复合材料的数据也列于其中, 便于参考)。
 3. 通过表 5 中纳米复合材料与溴化丁基橡胶的对比, 表明使用纳米复合材料不仅能够达到总的目标性能要求, 还可以显著提高气密性 (见表 6)。

表 6 纳米复合内衬层性能

	最小 目标值	最大 目标值	纳米 复合胶料
门尼粘度 ML(1+4) 100℃	50. 0	70. 0	70. 0
拉伸强度 MPa	9. 0	11. 0	10. 3
拉断伸长率 %	700	900	836
撕裂强度 (kN· m ⁻¹)	50. 0	-	58. 0
渗透率 (40℃) [m L×mm· (m ² · 天) ⁻¹]	-	220. 0	120. 0
渗透系数 (40℃) [m L×mm (m ² · 天· mmHg) ⁻¹]	-	0. 270	0. 160

通过降低内衬层中天然橡胶的含量, 或者用纳米复合材料代替卤化丁基橡胶, 都可以提高气密性, 但是使用含有纳米粘土的丁基橡胶或卤化丁基橡胶, 性能无法达到同一水平 (见图 2 以含溴化丁基橡胶 100 份的配方的渗透率定为 100 作为比较的基准)。

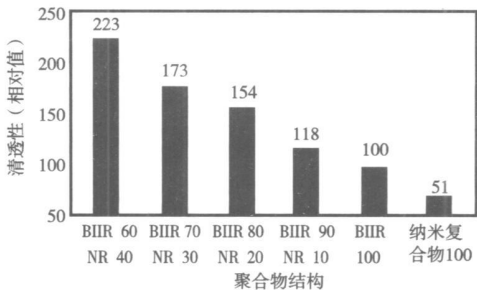


图 2 聚合物构成对渗透性的影响

本工作中的内衬层性能呈数量级提高, 表明进一步提升轮胎的性能还大有空间。正如前文所述, 渗透率降低导致轮胎保压性 (IPR) 增加, 许多情况下, 会同时提高胎体内压 (ICP), 与轮胎动态耐久性存在有利的关联。另外, 气密性提高, 轮胎的内衬层厚度可以减小, 对轮胎的运行温度有利, 轮胎的重量也随之下落, 工厂混炼设备的使用率和内衬层胶料压延或挤出的生产效率提高, 节省硫化时间, 其他的配合方法是不可能达到这种效果的。今后的研发方向是努力提高轮胎的产量, 同时改善最终产品的品质, 本文的工作为进一步的研究奠定了基础。

(天津职业大学 朱虹编译自 “ rubberworld”, June 2006)

《橡胶行业信息集萃 – 2006》征订启事

为了方便橡胶行业的广大技术人员和管理人员查询、收集、保存、掌握并有效利用 2006 年国内外橡胶行业及其相关行业的信息, 洞悉国内外行业发展状况, 了解国内外信息动态, 经过对 2006 年橡胶及相关行业信息的搜集和整理, 现已形成了一套丰富、完整的橡胶信息数据库并汇集成册。该书主要从轮胎、橡胶制品、橡胶原材料 (胶料、助剂、骨架材料)、橡胶加工装备、会议展览、相关行业几方面分类, 汇总 4 万余条信息。覆盖面大, 信息量多, 共 420 余页。数量有限, 欢迎踊

跃订购。

银行汇款: 收款单位: 北京橡胶工业研究设计院; 开户银行: 北京市工商银行永定路支行; 账号: 0200004909008803916

邮局汇款: 邮编: 100039; 地址: 北京市海淀区阜石路甲 19 号; 单位: 北京橡胶工业研究设计院信息中心;

联系人: 许宝珍

联系电话: 010 – 51338143 68220893

传真: 010 – 68220894