

粘土/丁苯橡胶纳米复合材料 在半钢子午线轮胎气密层胶中的应用

张清玉^{1,2}, 徐建州¹

(1. 中策橡胶集团有限公司, 浙江 杭州 311607; 2. 哈尔滨工业大学航天学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 研究粘土/丁苯橡胶(SBR)纳米复合材料等量代替溴化丁基橡胶(BIIR)在半钢子午线轮胎气密层胶中的应用。结果表明: 粘土/SBR纳米复合材料制备的气密层胶交联密度大, 物理性能提高, 气密性明显改善; 在胎坯成型二段充气时炸胎率明显减小; 成品轮胎气压保持率大, 速度性能和耐久性能均符合企业标准要求。与BIIR气密层胶相比, 粘土/SBR纳米复合材料气密层胶成本较低, 密度较大, 厚度可以适当减小。

关键词: 丁苯橡胶; 粘土; 纳米复合材料; 溴化丁基橡胶; 气密层; 半钢子午线轮胎; 气密性

半钢子午线轮胎以质量小、散热性能和减震性能好、滚动阻力小、承载能力强的特点深受市场欢迎。半钢子午线轮胎多为无内胎轮胎, 其气密层的主要作用是保持胎压。气密层胶一般采用卤化丁基橡胶作为主体材料, 成本较高, 如果在气密层胶中并用部分天然橡胶(NR), 虽然可以降低成本, 但同时也会降低胶料气密性。

高秋英等^[1]用10份改性氯磺化聚乙烯橡胶(MCSM)代替溴化丁基橡胶(BIIR)用于全钢载重子午线轮胎气密层胶中, 胶料气密性较好, 但原材料成本仍较高。

采用粘土/丁苯橡胶(SBR)纳米复合材料不仅可以保证气密层胶的气密性, 还可以大幅降低原材料成本。研究表明^[2-4], 在橡胶中均匀分散的纳米层状硅酸盐能显著提高胶料物理性能, 使胶料具有良好的气密性、阻燃性和抗裂纹扩展性。乳液复合法制备的粘土/SBR纳米复合材料成本较低, 且易于工业化。

本工作用粘土/SBR纳米复合材料等量代替BIIR用于半钢子午线轮胎气密层胶中, 研究粘土/SBR复合材料气密层胶及成品轮胎的性能。

1 实验

1.1 主要原材料

粘土/SBR纳米复合材料, 吉林省四平市刘房子矿业有限公司产品; BIIR, 北京燕山胜利橡塑有限公司产品。

1.2 主要设备与仪器

F370型密炼机, 大连冰山橡塑有限公司产品; GK255型密炼机, 上海橡胶机械厂产品; C200E型硫化仪, 北京友深电子仪器有限公司产品; MV2000型门尼粘度计, 美国阿尔法科技有限公司产品; 50 t平板硫化机和XY-3F1120型三辊压延机及其联动装置, 广东湛江机械厂产品; UT-2620型电子拉力试验机, 台湾优肯科技股份有限公司产品; 轮胎耐久高速试验机, 天津久荣车轮技术有限公司产品。

1.3 配方

生产配方: BIIR, 100; 氧化锌80, 4; 硬脂酸, 2; 防老剂4020/RD, 3; 硫黄和促进剂TB710/CZ, 4.2; 其他, 2; 合计, 115.2。

试验配方: 粘土/SBR纳米复合材料等量替代BIIR, 其他同生产配方。

1.4 混炼工艺

胶料混炼分2段进行。一段混炼在F370型密炼机中进行,转子转速 $55\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶、炭黑和小料 $\xrightarrow{120\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 环保芳烃油 $\xrightarrow{155\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 排胶。二段混炼在GK255型密炼机中进行,转子转速 $30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:一段混炼胶和硫化体系 $\rightarrow$ 压压砣 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 提压砣 $\rightarrow$ 压压砣 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 提压砣 $\rightarrow$ 压压砣 $\xrightarrow{95\text{ s}}$ 提压砣 $\rightarrow$ 排胶。

1.5 性能测试

胶料物理性能和成品轮胎性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

胶料物理性能见表1。从表1可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方胶料($M_{\text{H}}-M_{\text{L}}$)较大,硫化速度较快,硬度、定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度较大,自粘性较好,透气率明显减小,但密度较大。试验配方气密层胶交联密度较大,说明与胎体胶的共硫化性较好,粘土对胶料无

表1 胶料物理性能

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML (1+4) 100 °C]	70	65
硫化仪数据 (143 °C)		
$M_{\text{L}}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	10.7	10.0
$M_{\text{H}}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	47.6	43.0
t_{10}/min	1.76	3.20
t_{90}/min	7.43	15.10
硫化胶性能 (143 °C × 60 min)		
邵尔A型硬度/度	74	65
300%定伸应力/MPa	8.5	7.9
拉伸强度/MPa	9.3	9.0
拉断伸长率/%	380	298
拉断永久变形/%	39	34
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	38	35
透气率 $\times 10^{17}/[\text{m}^2\cdot(\text{Pa}\cdot\text{s})^{-1}]$	2.43	4.31
粘合强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	123	97
密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.47	1.21

硫化延迟作用;但密度较大,会增大轮胎质量,导致燃油消耗量增大。

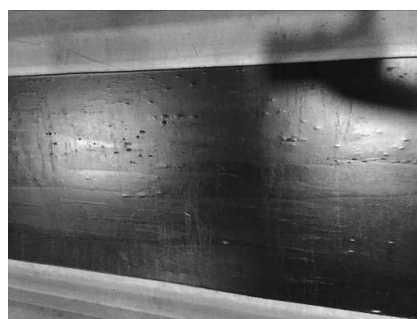
2.2 外观

胶料压延在三辊压延机上进行,挤出机螺杆转速 $25\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压延速度 $10\sim 30\text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$,冷却辊速 $10.5\text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$,冷却水压力 $\geq 0.2\text{ MPa}$,挤出温度 $75\sim 85\text{ }^{\circ}\text{C}$,卷取温度 $45\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。压延胶片厚度不大于 12 mm ,胶片停放 4 h 后,收缩率小于 1.5% 。

压延胶片外观见图1。从图1可以看出:与生产配方胶片相比,试验配方胶片表面更光亮,且无气泡、冷斑、熟胶和粘辊现象。



(a) 试验配方



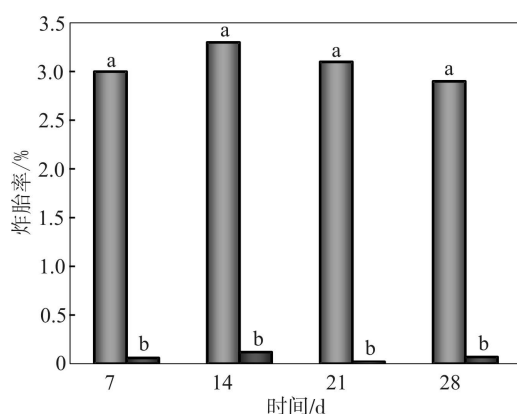
(b) 生产配方

图1 压延胶片外观

2.3 炸胎率

半钢子午线轮胎在胎坯成型二段充气时容易炸胎,因此常在胎坯接头部位加贴一层固定尺寸的气密层胶,该方法可以在一定程度上降低炸胎率,但炸胎率仍然较高。采用试验配方气密层胶的半钢子午线轮胎在胎坯接头部位加贴气密层胶,可以将炸胎率减小至 1% 以下。

胎坯成型二段充气时的炸胎率见图2。从图2可以看出,与生产轮胎相比,试验轮胎的炸胎率明显



a—生产轮胎；b—试验轮胎。

图2 胎坯成型二段充气时的炸胎率

减小。

2.4 成品轮胎性能

2.4.1 气压保持率

成品轮胎在25℃下放置20 d，达到内外温度平衡。轮胎初始气压220 kPa，每隔10 d自动记录轮胎气压。成品轮胎气压保持率见图3。其中2条试验轮胎的气密层胶厚度分别为2 mm（2[#]试验轮胎）和

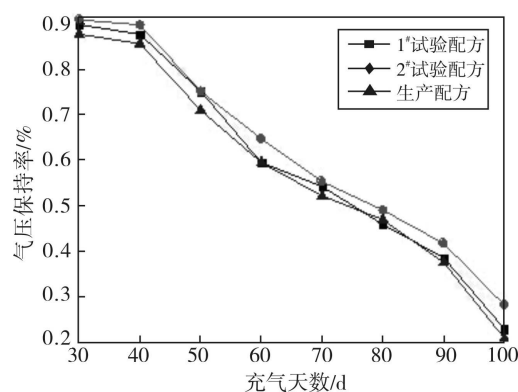


图3 成品轮胎气压保持率

1.2 mm（1[#]试验轮胎），生产轮胎的气密层胶厚度为2 mm。

从图3可以看出：与生产轮胎相比，1[#]和2[#]试验轮胎的气压保持率均较大；与2[#]试验轮胎相比，气密层胶厚度较小的1[#]试验轮胎气压保持率并未明显下降，说明适当减小气密层胶厚度对气密性影响不大。

2.4.2 速度性能

2[#]试验轮胎速度性能见表2。从表2可以看出：

表2 成品轮胎速度性能

项 目	试验阶段						
	1	2	3	4	5	6	7
试验速度/(km·h ⁻¹)	80	80	90	90	100	110	135
行驶时间/min	100	30	30	30	30	30	30

注：负荷3015 kg，充气压力830 kPa。

成品轮胎的最高速度可达135 km·h⁻¹，符合企业标准最高速度不低于120 km·h⁻¹的要求。

2.4.3 耐久性能

2[#]试验轮胎耐久性能见表3。从表3可以看出：成品轮胎累计行驶时间达到64 h，负荷率达到140%，试验结束时胎肩脱层，符合企业标准累计行驶时间不小于60 h的要求。

3 结论

（1）与BIIR气密层胶相比，粘土/SBR纳米复合材料气密层胶交联密度大，与胎体胶的共硫化性

表3 成品轮胎耐久性能

项 目	试验阶段				
	1	2	3	4	5
负荷率/%	65	85	100	110	140
行驶时间/h	15	23	13	10	3

注：行驶速度70 km·h⁻¹，负荷3550 kg，充气压力930 kPa，直到轮胎破坏为止。

较好，物理性能提高，气密性明显改善；但密度较大，会增大轮胎质量，导致燃油消耗量增大。

（2）与采用BIIR气密层胶的半钢子午线轮胎相比，采用BIIR粘土/SBR纳米复合材料替代BIIR的

气密层胶的半钢子午线轮胎胎坯成型二段充气时的炸胎率明显减小。

(3) 采用粘土/SBR纳米复合材料气密层胶的半钢子午线轮胎气压保持率大,减小气密层胶厚度对轮胎气压保持率影响不大。

(4) 采用粘土/SBR纳米复合材料气密层胶的半钢子午线轮胎速度性能和耐久性能均符合企业标准要求。

总的来看,与BIIR胶料相比,粘土/SBR纳米复合材料成本较低,用其作主体材料的气密层胶物理性能改善,气密性显著提高,但密度较大,厚度可以适当减小。

参考文献:

- [1] 高秋英, 罗建刚, 余萍, 等. 改性氯磺化聚乙烯橡胶/丁苯橡胶在轿车子午线轮胎气密层胶中的并用研究[J]. 轮胎工业, 2012, 32(6): 350-353.
- [2] 张立群, 王一中, 余鼎声. 粘土/橡胶纳米复合材料的制备方法[P]. 中国: CN 98101496, 1998-10-14.
- [3] Brendan Rodgers. 纳米复合材料在轮胎内衬层中的应用研究[J]. 朱虹, 译. 橡胶科技市场, 2007, 8(4): 10-14.
- [4] 张立群, 吴友平, 王益庆, 等. 橡胶的纳米增强及纳米复合技术[J]. 合成橡胶工业, 2000, 23(2): 71-77.

Application of Clay/SBR Nanocomposite in the Inner Liner of Semi-steel Radial Tire

Zhang Qingyu^{1,2}, Xu Jianzhou¹

(1. Zhongce Rubber Group Co., Ltd., Hangzhou 311607, China; 2. School of Astronautics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The clay SBR nanocomposites was applied in the inner liner of semi-steel radial tire by replacing an equal amount of BIIR. The experimental testing results showed that, with clay/SBR nanocomposites, the crosslinking density was higher, the physical properties and air tightness were improved, the tire burst defect was reduced significantly, the pressure retention of the finished tire was good, and the speed performance and endurance performance met the requirements of enterprise standards. Compared with BIIR, the cost of clay/SBR nanocomposites was lower. However, the density was higher, so the thickness of inner liner might be reduced accordingly.

Keywords: SBR; clay; nanocomposite; BIIR; inner liner; semi-steel radial tire; air tightness

信息·资讯

益阳橡机与青岛科技大学联合开发新型串联式双转子连续炼胶机

益阳橡胶塑料机械集团有限公司与青岛科技大学联合开发了新型串联式双转子连续炼胶机,并对该机进行了试验。与传统炼胶机相比,新型炼胶机具有混炼胶分散性好、能耗

低、自动化水平高、生产效率提高300%、可减少混炼段、减少设备投资等优势,是轮胎、橡胶制品、电线电缆等胶料混炼的升级设备。

李中宏