

研究与应用

丁苯橡胶/蒙脱土纳米复合材料 在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用

宋国君¹, 张洪林², 王振太³

(1. 青岛大学, 山东 青岛 266071; 2. 中国石化股份有限公司齐鲁分公司橡胶厂, 山东 淄博 255438;

3. 青岛黄海橡胶集团有限责任公司, 山东 青岛 266041)

摘要: 对在中试装置上制备的丁苯橡胶(SBR)/蒙脱土(MMT)纳米复合材料——乳液共沉胶在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用进行研究。结果表明 SBR/MMT 乳液共沉胶是一种插层型纳米复合材料; 与 SBR 纯胶相比, 其拉伸强度、撕裂强度、回弹性等相当, 耐磨性能大幅度提高, 可以替代 SBR 及部分炭黑用于半钢子午线轮胎胎面胶中。

关键词: 丁苯橡胶; 纳米蒙脱土; 乳液共沉胶; 纳米复合材料; 子午线轮胎; 胎面胶

绝大多数橡胶制品必须加入炭黑或白炭黑补强才能达到使用要求, 但是用炭黑或白炭黑补强存在以下缺点: (1) 加工污染性大; (2) 加工时间长, 混炼能耗高; (3) 制品色调单一; (4) 一些性能仍然欠缺, 如硬度过高, 易燃, 耐透气性能差等; (5) 炭黑生产依赖于石油, 其资源逐渐减少。

蒙脱土(MMT)是一种原料来源十分丰富的天然无机材料, 经有效的有机化插层处理后, 就可得到纳米 MMT。研究表明, 作为一种新型补强剂, 由于 MMT 片层显著的纳米效应, 使得 MMT 在橡胶基体中界面作用力较强, 通过将 MMT 的无机物刚性、尺寸稳定性、热稳定性等与橡胶的弹性、可加工性结合, 可制备出具有特殊性能的新型橡胶材料。

目前, 国内外制备橡胶/MMT 纳米复合材料的主要方法有: (1) 单体原位反应插层法; (2) 液体橡胶反应插层法; (3) 熔体插层法; (4) 溶液插层法; (5) 乳液插层法。本课题采用乳液插层(乳液共沉)的方法, 在不改变丁苯橡胶(SBR)现有工业化生产工艺和装备的前提下, 制备出了 SBR/MMT 纳米复合材料——乳液共沉胶, 并成功地进行了中试。

本课题采用标准配方对中试生产的不同 MMT 含量的乳液共沉胶 SBR1502A, SBR1502B,

SBR1502C 与纯胶 SBR1502 对比, 进行了基本性能测试, 同时采用目前工厂中常用的轮胎胎面胶和内胎胶配方, 对本试验制备的 SBR/MMT 乳液共沉胶替代其中的 SBR1502 进行了应用试验, 并对成品轮胎进行了检测。

1 实验

1.1 原料

SBR1502 及其胶乳(固含量为 22%), 中国石化股份有限公司齐鲁分公司橡胶厂产品; 纳米有机改性蒙脱土, 青岛大学高分子材料研究所产品; 其它配合剂均为市售品。

1.2 SBR/MMT 乳液共沉胶的制备

按一定比例将 MMT 加入水中再与 SBR1502 胶乳混合搅拌一定时间后, 调节 pH 值, 加入氯化钠破乳, 最后加絮凝剂共沉出胶, 干燥即制得 SBR/MMT 乳液共沉胶。

1.3 性能测试

1. 透射电镜观察: 硫化试样用环氧树脂包埋, 由超薄切片机切片, 在日本 JEOL 公司生产的 JEM-1200EX 型透射电镜上观察, 加速电压为 160 kV。

2. 压缩永久变形测试: 压缩率为 25%, 限位器高度为 9.38 mm, 70 °C 下压缩 24 h, 常温恢复 30 min。

3. 老化性能测试: 将裁好的试样放置于鼓风干燥箱中, 70℃下老化 24 h 后测试其性能。

4. 阿克隆磨耗量测试: 将试样粘在胶辊上, 先预转 600 r, 称质量 (M_0); 转动 3 416 r (1.61 km), 称质量 (M_1); 磨耗量 = $(M_0 - M_1) / \rho$, ρ 为密度。

5. 强伸性能测试: 按 GB/T 528 和 GB/T 530 在上海市德杰仪器设备有限公司生产的 DXLL-50000 型电子拉力试验机上分别测试试样的拉伸性能和撕裂强度, 拉伸速度为 500 mm · min⁻¹。

6. DMTA 测试: 采用 Rheometric Scientific DMTA V 型动态热分析仪, 测试频率为 10 Hz, 温度为 -100 ~ 60℃, 升温速率为 3 K · min⁻¹, 加载方式为拉伸。

2 结果与讨论

2.1 SBR/ MMT 乳液共沉胶微观结构分析

图 1 为 SBR/ MMT 乳液共沉胶的透射电镜照片。图中浅亮色区域为 SBR 基体, 而分布在其中的“细线”为有机 MMT 片层。

由图 1 可知, MMT 片层厚 30 ~ 40 nm, 长 100 ~ 500 nm, MMT 片层比较均匀的分布在橡胶基体中, 没有明显的相分离现象, 说明 MMT 与 SBR 橡胶的相容性较好。图中显示 MMT 片层被明显撑开, 橡胶大分子链插层到蒙脱土层间, 分析认为制得了一种插层型纳米复合材料。

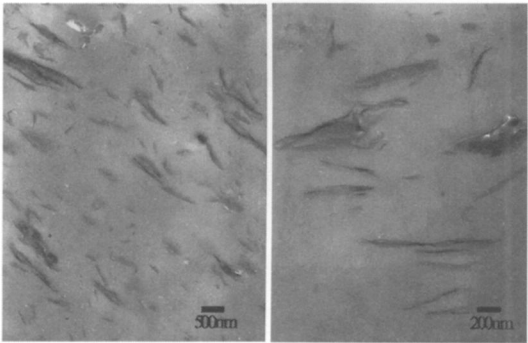
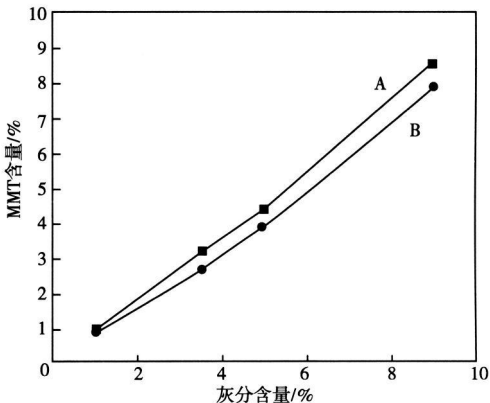


图 1 SBR/ MMT 乳液共沉胶透射电镜照片

2.2 SBR/ MMT 乳液共沉胶基本性能

2.2.1 灰分含量

用热失重分析仪分别对充入蒙脱土含量 2.5%, 4%, 8% 的共沉胶 SBR1502A, SBR1502B, SBR1502C 以及 SBR1502 的灰分含量进行了测



A—理论值曲线; B—实测值曲线。

图 2 共沉胶灰分含量实测值与理论值对比试, 并与理论值进行对比, 结果如图 2 所示。

由图 2 可知, SBR/ MMT 乳液共沉胶灰分含量的实际测量值与理论值十分接近, 这说明绝大部分 MMT 已经共沉到 SBR 中, 结合透射电镜分析认为, MMT 与 SBR1502 橡胶大分子链之间具有较强的结合力, MMT 与 SBR1502 的亲水性良好。

2.2.2 标准配方胶料性能

将 SBR/ MMT 乳液共沉胶视为 SBR 纯胶, 根据 SBR1502 的标准检验配方对胶料的强伸性能、磨耗性能、回弹性能等进行了测试, 结果如表 1 所示。

由表 1 可知, 采用标准配方时, SBR/ MMT 乳液共沉胶的邵尔 A 型硬度、拉伸强度、撕裂强度、回弹值与 SBR1502 基本相当, 拉断伸长率和拉断永久变形有所增大; 阿克隆磨耗量较 SBR1502

表 1 标准配方胶料的性能

项 目	SBR1502	SBR1502A	SBR1502B	SBR1502C
MMT 填充量(理/论)份	0	2.5	4.0	8.0
邵尔 A 型硬度/度	73	71	71	73
300%定伸应力/MPa	24.7	23.0	23.2	23.0
拉伸强度/MPa	25.7	26.0	25.8	25.9
拉断伸长率/%	316	330	335	340
拉断永久变形/%	5	7	7	7
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	44	41	42	43
回弹值/%	23	22	25	23
压缩永久变形/%	50	56	50	60
阿克隆磨耗量/cm ³	0.40	0.24	0.17	0.18

大幅度降低, SBR/MMT 乳液共沉胶的耐磨性能较 SBR1502 有较大的提高。分析认为, MMT 片层具有较大的形状因数和比表面积, 橡胶大分子链插到 MMT 层间, MMT 片层对橡胶大分子链有较强的限制作用。将乳液共沉胶视为纯胶时虽然降低了胶料中 SBR 的含量, 但是 MMT 的高补强作用使得乳液共沉胶的基本性能与纯胶相近。同时, 加入 MMT 在一定程度上可以降低材料受力时裂纹的产生, 降低其摩擦因数, 因此乳液共沉胶的耐磨性能有较大的提高。

2.3 SBR/MMT 乳液共沉胶替代 SBR1502 用于胎面胶的研究

2.3.1 基础试验

按照某公司胎面胶的基本配方, 用乳液共沉胶 SBR1502A, SBR1502B, SBR1502C 分别代替其中的 SBR1502, 其各项性能的变化如表 2 所示。

表 2 胎面胶的性能

项 目	SBR1502	SBR1502A	SBR1502B	SBR1502C
邵尔 A 型硬度/度	65	65	61	65
300%定伸应力/MPa	14.5	11.9	10.6	10.9
拉伸强度/MPa	20.1	20.4	20.2	18.3
拉断伸长率/%	460	525	585	500
拉断永久变形/%	15	15	16	10
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	48	47	52	53
回弹值/%	22	23	24	23
压缩永久变形/%	36	30	39	40
阿克隆磨耗量/cm ³	0.62	0.23	0.24	0.46

由表 2 可知, 在胎面胶中, 用乳液共沉胶代替 SBR1502 时, 胎面胶的拉断伸长率有较大的提高, 300%定伸应力下降, 压缩永久变形有所增大, 但耐磨性能显著提高, 其他性能基本相当, 且各项指标均达到轮胎胎面胶行业标准, 说明 SBR/MMT 乳液共沉胶可以替代 SBR1502 应用于轮胎工业。

2.3.2 应用研究

青岛黄海橡胶集团有限责任公司对 SBR/MMT 乳液共沉胶代替 SBR1502 在半钢子午线轮胎胎面胶中应用进行了工业化试验。

试验分别用乳液共沉胶 SBR1502A 代替 SBR1502, SBR1502C 代替 SBR1502 及部分炭黑,

结果如下。

2.3.2.1 小配合试验

按照常规配方, 在 6 英寸双辊炼胶机上进行混炼胶的制备, 胶料基本性能见表 3。从表 3 可以看出, 与 1[#] 生产配方胶料相比, 2[#] 和 3[#] 试验配方胶料的物理性能总体相当, 只是硬度略有降低, 撕裂强度提高。分析认为, MMT 可以吸附硫化剂, 延迟硫化, 降低交联密度, 因此采用乳液共沉胶时胶料有一定的延迟硫化现象。但是 MMT 具有较好的补强作用, 其填充量小时乳液共沉胶胎面胶具有较好的物理性能, 在乳液共沉胶中的 MMT 较多时, MMT 替代配方中的部分炭黑, 胎面胶的物理性能也较好, 即 SBR/MMT 乳液共沉胶可以应用于轮胎胎面。

2.3.2.2 大配合试验

采用 150 L 密炼机进行车间大料的制备, 其混炼胶基本性能试验结果见表 4。由表 4 可见, 1[#], 2[#] 和 3[#] 配方胶料的性能相似, 大配合试验结果与小配合试验结果相符, 胶料性能均达到生产标准的要求, 分析认为 SBR/MMT 乳液共沉胶应用于轮胎工业化生产是可行的。

2.3.2.3 样胎制备

根据实验室小配合及车间大料的试验结果, 进行了 2 种 SBR/MMT 乳液共沉胶的样胎试制, 以确认其工艺通过性。

2[#] 试验配方样胎(用 SBR1502A 代替 SBR1502) 为 165/70R13—79T 轮胎, 3[#] 试验配方样胎(用 SBR1502C 代替 SBR1502) 为 165/70R13—83S 轮胎。

通过对 2 种试验胶料三复合挤出胎冠工序的跟踪, 发现 2 种试验胶料挤出性能稳定, 半成品尺寸保持性能良好, 整体工艺性能与 SBR1502 胶料相似, 但 SBR/MMT 乳液共沉胶较 SBR1502 易于加工。

2.3.2.4 成品轮胎性能

分别对使用 2[#] 和 3[#] 试验配方生产的轮胎进行高速性能、耐久性能试验, 结果见表 5。由表 5 可知, 采用 2 种乳液共沉胶生产的成品轮胎的高速性能和耐久性能均与生产配方轮胎相当, 均超过或达到了相应的国家标准要求。

表 3 小配合试验结果

	1 #生产配方(SBR1502)		2 #试验配方(SBR1502A)		3 #试验配方(SBR1502C)	
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	61		58		59	
门尼焦烧时间(138 °C)						
t_5/min	14.70		15.92		15.45	
t_{35}/min	17.57		19.48		19.15	
硫化仪数据(165 °C)						
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2.18		2.31		2.02	
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	13.20		12.20		12.17	
t_{s1}/min	2.77		2.87		3.12	
t_{s2}/min	3.35		3.70		3.77	
t_{10}/min	2.87		2.83		3.12	
t_{50}/min	4.50		4.85		4.92	
t_{90}/min	7.35		7.88		7.95	
密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.15		1.15		1.15	
硫化时间(160 °C)/min	15	30	15	30	15	30
邵尔 A 型硬度/度	67	68	64	65	65	66
300%定伸应力/M Pa	11.2	11.9	9.9	10.2	10.7	10.9
拉伸强度/M Pa	19.0	18.8	18.8	19.6	17.8	18.7
拉断伸长率/%	486	471	519	523	474	484
拉断永久变形/%	16	14	17	15	16	15
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	66	66	68	67	76	72
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.16		0.15		0.16	
回弹值/%	25		26		25	
疲劳 10 万次后						
拉断伸长率/%	422	421	477	436	458	464
拉伸强度/M Pa	18.7	18.9	20.2	19.0	19.5	20.0
100 °C× 48 h 老化后性能						
邵尔 A 型硬度/度	72	72	70	70	70	70
300%定伸应力/M Pa	—	16.8	16.4	15.5	—	16.1
拉伸强度/M Pa	17.3	17.1	17.4	17.5	17.5	16.6
拉断伸长率/%	286	308	321	346	293	307
拉断永久变形/%	7	8	9	10	10	9
屈挠割口增长长度(160 °C× 30 min)/mm						
3 000 r	8.2		6.2		7.1	
4 500 r	9.5		7.6		8.5	
7 500 r	11.7		9.7		10.8	
12 000 r	13.8		11.8		12.9	
18 000 r	15.9		13.7		14.6	
27 000 r	17.6		15.8		16.5	
50 000 r	20.6		18.9		19.3	

由上述可知,以 SBR1502A 或 SBR1502B 代替 SBR1502 和以 SBR1502C 代替 SBR1502 及部分炭黑在半钢子午线轮胎胎面配方中应用效果良好,胶料的物理性能、加工性能及成品轮胎性能均能满足生产要求。

3 结论

1.用丁苯橡胶和 MMT 制备了一种插层型纳米复合材料——乳液共沉胶,乳液共沉胶中 MMT 与胶粒结合较好,乳液共沉胶SBR1502A,

表 4 大配合试验结果

项 目	1 [#] 生产配方(SBR1502)		2 [#] 试验配方(SBR1502A)		3 [#] 试验配方(SBR1502C)	
门尼粘度 ML(1+4)100℃	49		55		55	
门尼焦烧时间(138℃)						
t_5/min	13.62		12.00		13.07	
t_{35}/min	16.12		14.67		15.98	
硫化仪数据(165℃)						
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2.16		2.31		2.02	
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	10.58		10.94		10.77	
t_{s1}/min	2.68		2.40		2.60	
t_{s2}/min	3.38		3.17		3.33	
t_{10}/min	2.52		2.25		2.47	
t_{50}/min	4.50		4.35		4.53	
t_{90}/min	7.97		7.70		7.78	
密度/(g·cm ⁻³)	1.14		1.15		1.15	
硫化时间(160℃)/min	15	30	15	30	15	30
邵尔 A 型硬度/度	62	64	68	67	66	67
300%定伸应力/M Pa	7.4	8.3	8.9	8.6	8.6	8.2
拉伸强度/M Pa	20.5	19.7	19.8	20.0	19.9	19.5
拉断伸长率/%	647	602	608	623	614	616
拉断永久变形/%	22	19	23	23	23	21
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	80	80	82	79	80	82
阿克隆磨耗量/cm ³	0.18	0.20	0.17	0.20	0.20	0.20
回弹值/%	26		22		24	
疲劳 10 万次后						
拉断伸长率/%	583		549		571	
拉伸强度/M Pa	19.5		19.1		19.7	
100℃×48 h 老化后性能						
邵尔 A 型硬度/度	72		74		74	
300%定伸应力/M Pa	11.3		12.5		12.4	
拉伸强度/M Pa	18.8		17.9		19.0	
拉断伸长率/%	489		458		469	
拉断永久变形/%	15		16		16	
屈挠割口增长长度(160℃×30 min)/mm						
3 000 r	4.9		4.7		6.1	
4 500 r	6.2		5.8		7.6	
7 500 r	8.7		7.6		10.1	
12 000 r	11.5		10.2		12.9	
18 000 r	13.8		12.4		15.6	
27 000 r	16.1		14.9		17.8	
50 000 r	19.1		18.2		20.7	

表 5 成品轮胎性能

项 目	165/70R13-79T (SBR1502A)	165/70R13-83S (SBR1502C)
高速性能试验		
速度(10 min)/(km·h ⁻¹)	200	190
结束时轮胎状况	未损坏	未损坏
高速性能国家标准		
速度(10 min)/(km·h ⁻¹)	190	180
结束时轮胎状况	未损坏	未损坏
耐久性能试验		
时间/h	120	120
结束时轮胎状况	未损坏	未损坏
耐久性能国家标准		
时间/h	34	34
结束时轮胎状况	未损坏	未损坏

SBR1502B, SBR1502C 的拉伸强度、撕裂强度、邵尔 A 型硬度和回弹性等与 SBR1502 基本相当, 拉断伸长率和拉断永久变形有所增大, 耐磨性能大幅度提高, 这 3 种共沉胶可以替代 SBR1502。

2. 以 SBR1502A 或 SBR1502B 代替 SBR1502 和以 SBR1502C 代替 SBR1502 及部分炭黑在半钢子午线轮胎胎面配方中应用, 效果良好, 胶料的物理性能、加工性能及成品轮胎性能均能满足生产要求。

参考文献: 略