

纳米粘土在全丁苯橡胶工程机械轮胎胎面胶中的应用

吴晓辉¹, 郭明², 段练¹, 朱海涛², 王锋², 张立群¹

(1. 北京化工大学 先进弹性体材料研究中心, 北京 100029; 2. 风神轮胎股份有限公司, 河南 焦作 454003)

摘要:研究纳米粘土在全丁苯橡胶(SBR)工程机械轮胎胎面胶中的应用。结果表明, 由于粘土具有独特的片层结构, 并且长径比较大, 在基体中纳米分散, 因此其独特的补强效应使其可以明显提高全 SBR 胶料的抗切割性能, 同时使定伸应力稍下降、拉断伸长率提高、撕裂强度增大、疲劳裂纹增长速度变缓。轮胎成品道路试验表明, 采用纳米粘土制造的工程机械轮胎胎面胶抗切割性能优异, 使用寿命明显提高。

关键词:纳米粘土; 丁苯橡胶; 工程机械轮胎; 胎面胶; 抗切割

中图分类号: TQ330.38+3; TQ336.1+1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2015)11-0665-05

工程机械轮胎主要用于井下、矿山等恶劣路面环境下作业的铲运车、自卸车等。由于作业路面条件苛刻, 轮胎胎面容易出现崩花掉块现象, 从而影响其使用寿命。天然橡胶(NR)由于独特的拉伸结晶性能使其在抵抗裂纹产生和增长方面具有优势, 并且具有优良的加工性能, 因此一直是胎面胶的首选材料。但是, NR 的拉伸结晶有局限性, 例如高温和变形量较小时都不能结晶^[1], 并且价格昂贵且不稳定, 因此研究和开发新的胶种替代 NR 成为发展趋势。

丁苯橡胶(SBR)由于柔顺性较差, 在变形中可以吸收大量的能量, 因此抗切割性能较好, 故先后开发出 NR/SBR 并用抗切割胎面胶及全 SBR 抗切割胎面胶等。这些新配合体系虽然丰富了抗切割胎面胶的种类和应用范围, 但仍然不能满足苛刻环境的要求, 因此需要引入新材料。

纳米粘土作为不同于炭黑和白炭黑的新型填料, 由于独特片层结构的优势, 越来越受到研究者的重视。利用北京化工大学独创的乳液复合法^[2-3], 可以实现粘土在橡胶基体中的纳米分散, 与炭黑并用产生协同补强效应, 从而明显提高 NR 体系^[4]和 SBR 体系^[5-6]的抗切割性能。

本工作在风神轮胎股份有限公司的全 SBR 工程机械轮胎抗切割胎面胶的基础上引入纳米粘土, 研究其应用效果, 以期对纳米粘土这种新材料的应用提供理论支持和技术指导。

1 实验

1.1 主要原材料

SBR 和相关助剂, 由风神轮胎股份有限公司提供; 纳米粘土, 由北京化工大学提供。

1.2 试验配方

生产配方: SBR 100, 炭黑 60, 石蜡油 适量, 辛基树脂 适量, 硫黄、促进剂和其他 31.6。

试验配方: 在生产配方的基础上, 分别添加 1, 3 和 5 份纳米粘土, 石蜡油适量减少, 辛基树脂适量增加, 其他不变。

1.3 试样制备

粘土/SBR 纳米复合材料通过北京化工大学独创的“粘土晶层水分散体/橡胶乳液共混凝胶纳米复合技术”制备, 其成分为 100 份 SBR 纳米复合 80 份纳米粘土; 然后在 SBR 基体中将粘土用量稀释至所需值, 即粘土用量为 1, 3 和 5 份时, 分别需要 2.25, 6.75 和 11.25 份复合材料。

小配合胶料混炼分两段进行。一段混炼在 1.57 L 本伯里密炼机中进行, 转子转速为 55 $r \cdot \min^{-1}$, 混炼工艺为: 生胶 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 提压砗 $\rightarrow$ 炭黑、

作者简介: 吴晓辉(1983—), 男, 河北石家庄人, 北京化工大学工程师, 博士, 主要从事新型弹性体增强理论和材料方面的研究。

小料 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 提压砣/压压砣 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 排胶。二段混炼在开炼机上进行,一段混炼胶加硫黄和促进剂,充分混炼后排胶。

1.4 性能测试

1.4.1 抗切割性能

抗切割性能采用北京万汇一方科技发展有限公司的 RCC-I 型橡胶动态切割试验机进行测试。测试条件:试样转动速度 $720\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,切割频率 2 Hz ,切割时间 20 min 。切割质量损失=切割前质量-切割后质量。

1.4.2 压缩疲劳性能

压缩疲劳性能采用北京万汇一方科技有限公司的固特里奇压缩疲劳试验机按照 GB/T 1687—1993 进行测试。测试条件:冲程 4.45 mm ,恒温室温度 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$,预热时间 30 min ,试验时间 25 min 。

1.4.3 屈挠疲劳性能

屈挠疲劳性能采用北京环峰化工机械实验厂的 XP-16 型德墨西亚屈挠试验机按照 GB/T 13934—2006 进行测试。每个配方准备 3 个试样,将试样固定在试验机上,下夹持器的往复频率为 $(300\pm 10)\text{ 次}\cdot\text{min}^{-1}$,适量次数后停机检查,记录屈挠裂纹的长度,取 3 个试样的平均值作为试验值。疲劳裂纹增长速度=疲劳前后裂纹长度差/疲劳次数。

1.4.4 动态力学性能

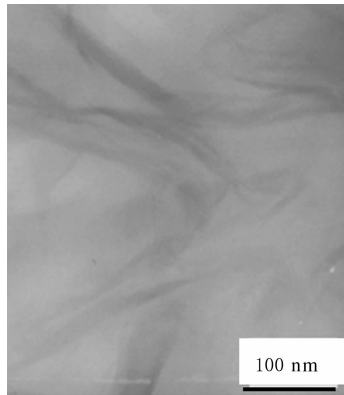
采用美国阿尔法科技有限公司的 RPA2000 型橡胶加工分析(RPA)仪进行应变扫描。混炼胶测试条件:频率 10 Hz ,温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,应变范围 $0.28\%\sim 400\%$;硫化胶测试条件:频率 10 Hz ,温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,应变范围 $0.28\%\sim 40\%$ 。

其他性能均按相应的国家标准进行测试。

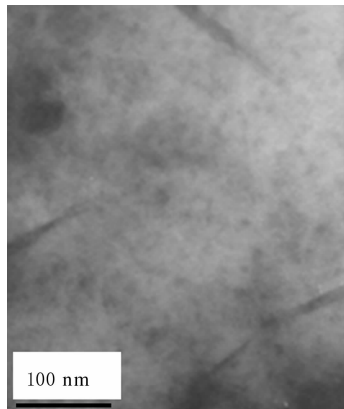
2 结果与讨论

2.1 微观结构

纳米复合材料的透射电镜照片如图 1 所示。图 1 中白底是 SBR 基体,黑点是炭黑,黑线是粘土片层。从图 1 可以看出,无论是否复合炭黑,粘土都是以纳米片层结构均匀地分散在基体中,片层长度为 $300\sim 500\text{ nm}$,厚度从几纳米到 50 nm ,



(a)粘土/SBR



(b)粘土/炭黑/SBR

图 1 透射电镜照片(粘土用量 3 份)

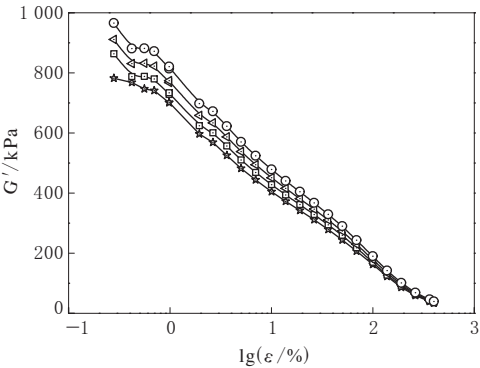
具有非常大的长径比和比表面积。

粘土与炭黑并用可以发挥更好的协同补强效果^[7],这是由于在强剪切作用下,炭黑可以进入粘土片层之间的空隙,粘土片层在炭黑粒子之间发挥桥梁作用,更好地协同补强。这一方面可以从图 1 的微观结构中发现,另一方面可以体现在填料的网络结构上。粘土和炭黑均具有形成填料网络的能力,因此可以通过 Payne 效应分析炭黑和粘土共同提高胶料中填料网络的强度和数量。

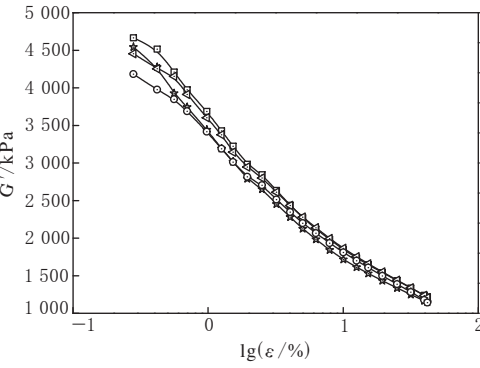
混炼胶和硫化胶的剪切储能模量(G')与应变(ϵ)之间的关系如图 2 所示。

从图 2 可以发现,粘土/炭黑并用体系构建网络结构的能力均大于纯炭黑体系。粘土与炭黑并用提高了填料网络的强度,使混炼胶挺性较好,挤出膨胀率较小。

另外,在高应变下,剪切储能模量迅速减小,表现出良好的触变性能。



(a)混炼胶



(b)硫化胶

粘土用量/份:★—0;□—1;△—3;○—5。
图 2 粘土/炭黑并用体系的剪切储能模量与应变的关系曲线

2.2 硫化特性

少量纳米粘土对炭黑补强 SBR 体系硫化特性的影响如表 1 所示。从表 1 可以看出,少量纳米粘土补强体系的最小转矩均略高于纯炭黑补强体系,这表明具有一定长径比的片层结构的粘土能够提高混炼胶的粘度。然而,添加粘土体系的转矩差略低于纯炭黑补强体系,这是由于粘土对硫化促进剂具有一定的吸附作用^[8],因此降低了复合材料的交联密度。

表 1 混炼胶的硫化特性

项 目	粘土用量/份			
	0	1	3	5
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.9	2.0	2.0	2.0
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	15.9	15.9	15.1	14.8
$\Delta M/(\text{dN} \cdot \text{m})$	14.0	13.9	13.1	12.8
t_{10}/min	5.52	6.24	6.47	6.41
t_{50}/min	10.49	11.27	11.55	11.47
t_{90}/min	26.06	27.18	28.23	28.55

2.3 物理性能和耐磨性能

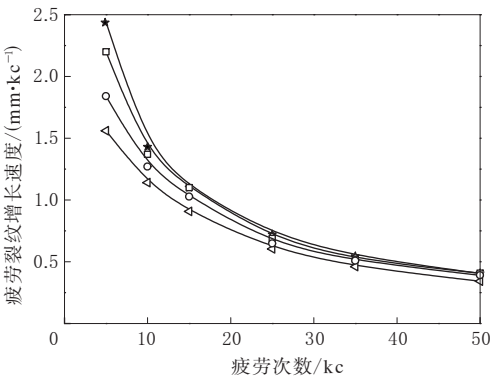
硫化胶的物理性能和耐磨性能如表 2 所示。从表 2 可以看出,与未用粘土的配方相比,粘土配方硫化胶的定伸应力稍低,拉断伸长率提高,撕裂强度增大,这非常有利于提高抗切割性能。拉伸强度和阿克隆磨耗性能持平。

表 2 硫化胶的物理性能和耐磨性能

项 目	粘土用量/份			
	0	1	3	5
邵尔 A 型硬度/度	65	65	63	63
100%定伸应力/MPa	2.2	2.2	2.1	2.0
300%定伸应力/MPa	9.5	9.3	8.6	8.6
拉伸强度/MPa	20.6	20.4	20.2	20.1
拉断伸长率/%	553	566	589	590
拉断永久变形/%	18	20	22	23
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	63	64	72	67
回弹值/%	22	22	22	22
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.08	0.08	0.09	0.10

2.4 耐屈挠疲劳性能

在反复屈挠的作用下,硫化胶表面的某一区域会因应力集中而产生龟裂。如果这部分表面有一个裂口,就会引发其在垂直于应力的方向上扩展。本试验为测定复合材料抗裂纹增长性能,在试样上做了一个长 2.7 mm、深 2.4 mm 的人工割口,以便引发裂纹的增长,试验结果如图 3 所示。



注同图 2。

图 3 硫化胶的耐屈挠疲劳性能

从图 3 可以看出,粘土复合材料的屈挠疲劳裂纹增长速度明显变慢。如前所述,粘土具有远大于炭黑的形状系数,在屈挠裂纹增长的过程中,其在循环应力的作用下可以沿应力方向取向,且可以使初级裂纹沿其边缘分裂,从而起到劈分裂

纹的作用,因此加入粘土后复合材料的抗屈挠裂纹增长性能显著增强。

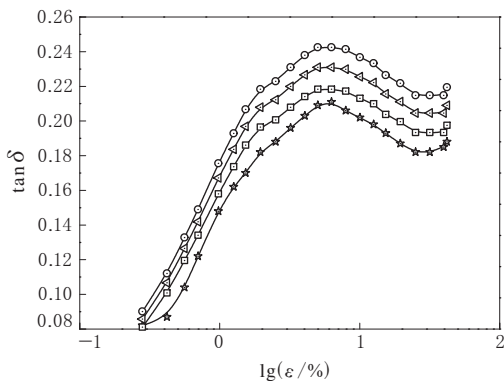
2.5 抗切割性能

材料的抗切割性能与轮胎胎面的抗崩花掉块性能密切相关,都反映碰到尖锐物体时抵抗破坏的能力。粘土用量为 0,1,3 和 5 份时,复合材料的切割质量损失分别为 2.12,1.96,1.82 和 1.89 g,相应的切割指数分别为 100,92,85 和 89。由此可见,粘土补强胶料的切割损失较小,切割指数较低,说明粘土可以提高抗切割性能。

2.6 固特里奇生热性能

粘土用量为 0,1,3 和 5 份时,复合材料的压缩温升分别为 40.6,42.6,44.4 和 45.3 °C,相应的压缩永久变形分别为 4.1%,4.3%,5.3% 和 5.6%。由此可见,粘土补强胶料的生热稍高,压缩永久变形稍大,但全 SBR 工程机械轮胎的运行速度较低,生热不高,因此粘土复合材料能够满足性能需求。

粘土复合材料生热较高是由于其填料网络结构较强导致的。橡胶材料的生热主要来源于分子链间、填料间以及高分子链与填料之间的摩擦。粘土填料的网络结构较强,造成损耗因子($\tan\delta$)较高,生热自然较大。硫化胶的 $\tan\delta$ 随应变的变化曲线如图 4 所示。



注同图 2。

图 4 硫化胶的损耗因子随应变的变化曲线

2.7 成品试验

采用 3 份粘土的试验配方制造工程机械轮胎。在制造过程中,各工艺正常,说明纳米粘土可以在全 SBR 工程机械轮胎抗切割胎面胶中应用。

路试结果表明,经过纳米粘土补强的全 SBR 胎面胶的抗切割性能明显改善,使用寿命提高。

3 结论

通过乳液复合法制备的能够在橡胶基体纳米分散的粘土可以明显提高胎面胶的抗切割性能,同时疲劳裂纹增长速度变慢,定伸应力稍低,拉断伸长率提高,撕裂强度增大,耐老化和拉伸疲劳性能提高,从而延长工程机械轮胎的使用寿命。在轮胎制造过程中,纳米粘土的引入并不会对工艺产生影响,工艺完全可以不做调整即可使用。

参考文献:

- [1] Gent A N, Zhang L Q. Strain-induced Crystallization and Strength of Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2002,75(5):923-934.
- [2] Wu Y P, Wang Y Q, Zhang H F, et al. Rubber-Pristine Clay Nanocomposites Prepared by Co-coagulating Rubber Latex and Clay Aqueous Suspension[J]. Composites Science and Technology, 2005,65(7-8):1195-1202.
- [3] 吴友平,张立群,王益庆,等. 层状硅酸盐/橡胶纳米复合材料的结构、性能、工业化及其在轮胎工业中的应用[J]. 橡胶工业, 2008,55(12):709-715.
- [4] Wu X H, Wang Y Q, Zhang L Q. Improved Crack Growth Resistance and Its Molecular Origin of Natural Rubber/Carbon Black by Nanodispersed Clay[J]. Polymer Engineering & Science, 2012,52(5):1027-1036.
- [5] Ma J H, Wang Y X, Zhang L Q, et al. Improvement of Cutting and Chipping Resistance of Carbon Black-filled Styrene Butadiene Rubber by Addition of Nano-dispersed Clay[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012,125(5):3484-3489.
- [6] Wu Y P, Zhao W, Zhang L Q. Improvement of Flex-fatigue Life of Carbon Black Filled Styrene-Butadiene Rubber by Addition of Nanodispersed Clay[J]. Macromol. Mater. Eng., 2006,291: 944-949.
- [7] 贾清秀,向平,杨军,等. 粘土/炭黑/NR 纳米复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业, 2006,53(1):5-9.
- [8] Chakraborty S, Kar S, Dasgupta S, et al. Effect of Treatment of Bis (3-triethoxysilyl propyl) Tetra Sulfane on Physical Property of in situ Sodium Activated and Organ Modified Bentonite Clay-SBR Rubber Nano-composite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010,116(3):1660-1670.

Application of Nano-clay in SBR Tread for Off-The-Road Tire

WU Xiao-hui¹, GUO Ming², DUAN Lian¹, ZHU Hai-tao², WANG Feng², ZHANG Li-qun¹

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Aeolus Tyre Co. Ltd, Jiaozuo 454003, China)

Abstract: The application of nano-clay in SBR tread for off-the-road tire was investigated. The results showed that, the clay could be nano-dispersed in the matrix due to its unique lamellar structure and large aspect ratio. The addition of nano-clay could increase the cutting and chipping resistance of SBR compound by its unique reinforcement effect. Moreover, the modulus decreased, the elongation at break and tear strength increased, and the crack growth was slowed down. It was found through the test of the finished tire that the cutting and chipping resistance of the tread for off-the-road tire by the addition of nano-dispersed clay was excellent, and the tire service life was extended significantly.

Key words: nano-clay; SBR; off-the-road tire; tread compound; cutting and chipping resistance

橡胶行业智能转型须先补课

中图分类号: TQ330.5 文献标志码: D

橡胶行业要想实现智能转型的“4.0”,就必须先补课“2.0”和“3.0”。不具备数字化、信息化基础的跟风,只能事倍功半甚至适得其反。在 2015 年 8 月 19—21 日于沈阳举办的轮胎橡胶行业“以机代人”智能生产主题峰会上,与会专家这样表示。

中国橡胶工业协会会长邓雅俐指出,智能制造是制造业未来发展的主要趋势,加快与新一代信息技术的融合也是企业未来发展竞争的制高点,但橡胶行业实施智能转型不可能一蹴而就,不是所有企业现在都要“4.0”。新建项目应该是高起点,改造项目和中小企业重点是补课“2.0”和“3.0”。而补课之前要转变思维模式,以装备更新来带动技术创新、工艺创新、管理创新,改变过去依赖低成本劳动力的发展模式。

橡胶行业智能制造的基础条件相差很大,个别企业已经具备智能制造的雏形,而有的企业却还没有完全实现信息化,个别环节甚至还在完全依赖人工体力劳动。据中国橡胶工业协会名誉会长范仁德介绍,目前橡胶行业智能制造总体水平比较低,信息化(如 ERP/PLM 等软件)覆盖率和企业覆盖率均在 30%左右,而且各个平台之间无缝衔接效果较差。同时,橡胶企业

运用互联网的意识 and 能力还不足,而互联网企业对传统产业的理解不够深入,需要双方密切合作。

桦林佳通轮胎有限公司总经理孙怀建认为,生产线自动化和信息化相结合是智能制造的基础。只有在这个基础上,产品从原材料投入、制造过程到产品出厂的每个环节才能像人脑一样精准识别、纠错和控制,从而使每件产品都按照预先设定的标准和要求被制造出来。

VMI(烟台)机械有限公司副总裁戚晓辉等与会专家表示,智能化的过程是渐进的,需分阶段稳步推进。

邓雅俐表示,工业机器人是典型的数字化、网络化、智能化设备。企业可以“以机代人”作为突破口,针对劳动密集的环节、质量需要提升的环节、生产过程危险的环节、产能出现瓶颈的环节等重点环节先行实施“以机代人”,提高企业生产效率和产品质量稳定性,实现节能减排。

与会专家还提醒,“以机代人”的过程中,自动化设备使用的大量软件可能会产生各种衔接问题,虽然单个自动化生产线上可能看不出运行问题,但在信息集中收集、传输并接受中央控制的时候可能产生严重问题。橡胶企业在这方面大多不专业,应寻求外部服务,不能囫圇吞枣。

(摘自《中国化工报》,2015-08-24)