

生物基纳米颗粒SL6096在工程机械轮胎胎面胶中的应用

丁树强^{1,2}

(1.青岛科技大学 高分子科学与工程学院,山东 青岛 266042;2.天津国际联合轮胎橡胶股份有限公司,天津 300452)

摘要:研究生物基纳米颗粒SL6096在工程机械轮胎胎面胶中的应用。结果表明,以5份生物基纳米颗粒SL6096等量替代抗撕裂树脂A可以赋予胶料更好的加工性能,提高胶料的物理性能,降低胶料生热,显著提高老化后胶料的撕裂强度,这对于工程机械轮胎胎面胶具有重要意义。

关键词:生物基;纳米颗粒;抗撕裂树脂;工程机械轮胎;胎面胶;撕裂强度

中图分类号:TQ330.38⁺7;TQ336.1⁺1 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)08-33-04

工程机械轮胎指用于公路、矿山、港口、电站等大型基础工程建设场地的工程机械及运输车辆的轮胎。由于载荷大并需要应对非常复杂的路况,工程机械轮胎在行驶过程中胎面形变大,因此对胎面胶性能有非常高的要求。

近年来,随着纳米材料的研究不断深入,利用纳米材料改善橡胶制品及轮胎的性能越来越受到重视。目前,碳纳米管和石墨烯等纳米材料在轮胎中的应用获得了广泛的关注^[1-2]。北京化工大学对利用粘土制备的纳米橡胶复合材料在工程机械轮胎胎面中的应用进行了研究^[3]。

然而,由于纳米材料具有非常大的比表面积,团聚现象非常严重,在橡胶基体中往往以聚集状态呈现,不能体现纳米材料本身的优异性能。因此,在橡胶中保持良好分散性的纳米材料才能真正适用于橡胶制品和轮胎领域。

为了适应轮胎工业对高性能轮胎功能材料的需求,华奇(中国)化工有限公司推出了新一代牌号为SL6096的生物基纳米颗粒。该材料以生物基为原料,粒径为10~50 nm,内部为高度交联的有机硬核,硬核具有极高强度,而其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、补强及分散性能,可以用在轮胎各部位胶料中。

本工作在工程机械轮胎胎面胶中添加生物基纳米颗粒SL6096,考察其对胶料加工及物理性能的影响,同时与市售抗撕裂树脂A进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),STR20,泰国同泰公司产品;生物基纳米颗粒SL6096(以下简称SL6096),华奇(中国)化工有限公司产品;中超耐磨炭黑,龙星化工股份有限公司产品;偶联剂X50S和白炭黑VN3,德国赢创德固赛公司产品。

1.2 试验配方

1[#]配方:NR 100,中超耐磨炭黑 40,白炭黑VN3 15,抗撕裂树脂A 5,偶联剂X50S 2.5,其他 14.5。

2[#]配方:SL6096等量替代抗撕裂树脂A,其他均同1[#]配方。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,广东湛江机械厂产品;BTM-2型密炼机,广州华工百川自控科技有限公司产品;600×600型平板硫化机,湖州宏侨橡胶机械有限公司产品;MV2000型门尼粘度仪和MDR2000型硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;拉力试验机,美国英斯特朗公司产品;DMA861e型动态性能测试仪,瑞士梅特勒-托利多公司产品。

作者简介:丁树强(1982—),男,山东滨州人,天津国际联合轮胎橡胶股份有限公司工程师,青岛科技大学在职硕士研究生,主要从事轮胎配方设计及工艺管理工作。

1.4 试样制备

胶料一段和二段混炼在密炼机中进行。一段混炼工艺为:生胶($60\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}/60\text{ s}$)→小料($60\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}/40\text{ s}$)→炭黑、白炭黑和硅烷偶联剂($60\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}/80\text{ s}$)→提压砑,清扫→压压砑($40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}/70\text{ s}$)→排胶,下片(在开炼机上进行),停放4 h。二段混炼工艺为:一段混炼胶($40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}/40\text{ s}$)→SL6096或抗撕裂树脂A和其他功能助剂($40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}/40\text{ s}$)→排胶,下片(在开炼机上进行),停放4 h。

终炼在开炼机上进行,混炼工艺为:二段混炼胶过辊3次→薄通3次→硫化剂和促进剂→左右割刀各3次→过辊3次→薄通5次→下片。

1.5 性能测试

胶料性能测试按照相应的国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 工艺性能

为更好显示SL6096的性能,采用可以有效改善胶料抗撕裂性能和在胶料加工过程中起到软化、增塑作用的抗撕裂树脂A作为参比样。

SL6096和抗撕裂树脂A对胶料门尼粘度和焦烧性能的影响如表1所示。从表1可以看出:使用SL6096可以对胶料起到较好的软化作用,降低胶料的加工能耗;胶料的门尼焦烧时间有所延长,加工安全性提高。

表1 SL6096和抗撕裂树脂A对胶料门尼粘度和焦烧性能的影响

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	49	47
门尼焦烧时间(127℃)/min		
t_5/min	16.05	18.72
t_{35}/min	21.02	23.88

2.2 硫化特性

SL6096和抗撕裂树脂A对胶料硫化性能的影响如表2所示。从表2可以看出,2[#]配方胶料的 $F_{\max}$ 大于1[#]配方胶料。 $F_{\max}$ 为充分硫化胶料的剪切模量,由于生物基纳米颗粒内核具有非常强的刚性,补强效果良好,因此使用SL6096的2[#]配方胶料的 $F_{\max}$ 大于1[#]配方胶料。与焦烧时间延长相一致的是,2[#]配方胶料的硫化速度略慢。

表2 SL6096和抗撕裂树脂A对胶料硫化特性(160℃)的影响

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.70	1.61
$F_{\max}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	13.17	14.23
$F_{\max}-F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	11.47	12.62
t_{10}/min	3.80	4.47
t_{50}/min	5.89	6.36
t_{90}/min	10.03	10.31

2.3 物理性能

SL6096和抗撕裂树脂A对胶料物理性能的影响如表3所示。从表3可以看出,与1[#]配方胶料相比,2[#]配方胶料老化前后具有较高的定伸应力和拉伸强度,同时具有较高的硬度,表明SL6096对胶料具有优异的补强作用,主要是由其独特的纳米结构及良好的分散性所致,这对轮胎的使用性能有重要意义。同时,2[#]配方胶料具有较大的拉断伸长率,表明SL6096不仅赋予胶料较高的强度,同时具有较好的弹性。

表3 SL6096和抗撕裂树脂A对胶料物理性能的影响

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方
邵尔A型硬度/度	69	71
10%定伸应力/MPa	0.91	1.01
30%定伸应力/MPa	1.59	1.76
100%定伸应力/MPa	2.63	2.82
300%定伸应力/MPa	11.60	11.81
拉伸强度/MPa	24.53	25.11
拉断伸长率/%	559	568
100℃×24 h热老化后		
邵尔A型硬度/度	74	76
10%定伸应力/MPa	1.1	1.4
30%定伸应力/MPa	2.3	2.7
100%定伸应力/MPa	4.2	4.8
300%定伸应力/MPa	14.9	16.2
拉伸强度/MPa	20.6	22.8
拉断伸长率/%	431	456

注:硫化条件为160℃×20 min。

2.4 抗撕裂性能

由于使用环境恶劣,工程机械轮胎胎面往往出现裂口,裂口快速扩展导致胎面崩花掉块,而这种物理破坏与胶料的抗撕裂性能有明显的相关性,因此提高胎面胶的抗撕裂性能对于工程机械轮胎的质量有重要意义^[4]。

对使用SL6096和抗撕裂树脂A的胶料抗撕裂性能进行对比试验,分别在老化前及老化24,48和72 h时测试胶料的抗撕裂强度,结果如图1所示。

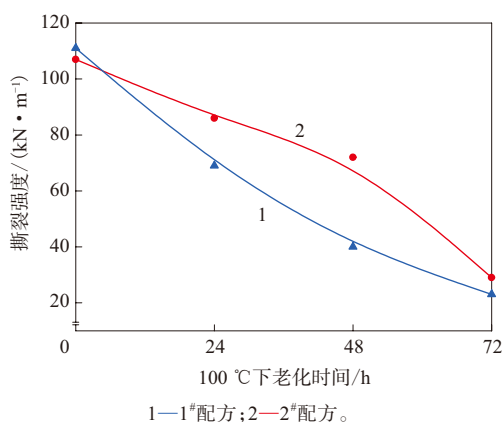


图1 SL6096和抗撕裂树脂A对胶料撕裂强度的影响

从图1可以看出:老化前1#配方和2#配方胶料的撕裂强度几乎是一致的;随着老化时间的延长,1#配方胶料的撕裂强度快速下降,而2#配方胶料在老化48 h前撕裂强度的下降明显较慢,撕裂强度保持性较好;当胶料老化到72 h时,由于橡胶的强度下降,1#配方和2#配方胶料的撕裂强度又接近。胎面在使用过程中是不断老化的,因此老化后胎面胶的撕裂强度对工程机械轮胎有重要意义,SL6096可以有效改善胎面胶使用过程中的抗撕裂性能。

2.5 动态力学性能

SL6096和抗撕裂树脂A对胶料(硫化胶)动态力学性能的影响如图2所示。

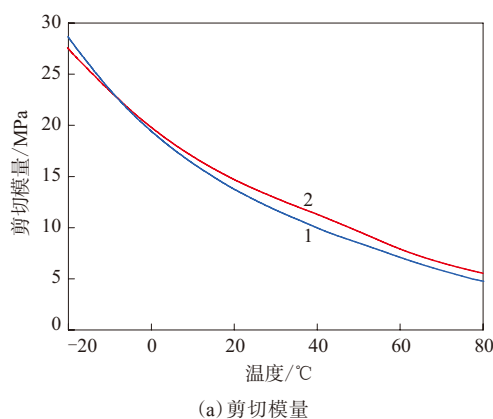
从图2(a)可以看出,在0~80 °C温度范围内,2#配方胶料具有较高的剪切模量,这与前面2#配方胶料的 $F_{\max}$ 较大是匹配的,表明SL6096对胶料的剪切模量有明显的贡献,起到了提高胶料强度的作用。

从图2(b)可以看出,2#配方胶料的损耗因子明显减小,表明其动态生热较低。对于工程机械轮胎而言,工作环境恶劣,低动态生热意味着更少的能量被转化为热量,对轮胎的性能保持有较大益处。

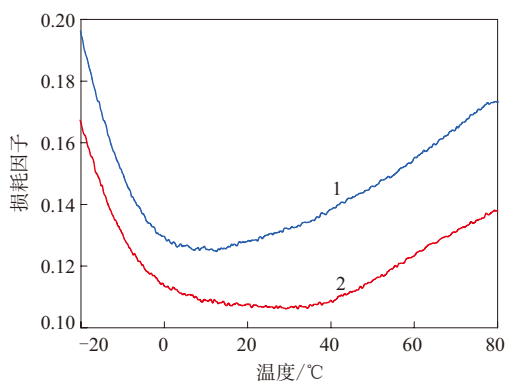
3 结论

在工程机械轮胎胎面胶中使用SL6096等量替代抗撕裂树脂A具有如下特点。

(1)使用SL6096的胶料具有较低的门尼粘度,有利于加工;胶料的焦烧时间有所延长,加工安全性更好;胶料的硫化速度略有减慢, $F_{\max}$ 较大。



(a) 剪切模量



(b) 损耗因子

注同图1。

图2 SL6096和抗撕裂树脂A对胶料动态性能的影响

(2)使用SL6096的胶料剪切模量较高,同时损耗因子较小,对于长期处于运动状态且较厚的胎面而言,可以降低动能向热能的转换,提高能量利用效率,降低行驶温升。

(3)使用SL6096的胶料具有较优异的物理性能,硬度、定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度同时获得提高,尤其是老化后的撕裂强度保持更好,这对于提高工程机械轮胎的使用性能有重要意义。

参考文献:

- [1] 王伟,于雅琳,李卫国,等.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] 何少剑,吴友平,贾清秀,等.工程机械轮胎胎面胶用黏土/炭黑/天然橡胶纳米复合材料的性能[J].合成橡胶工业,2009,32(3):215-218.
- [4] 范东育,俞彦芳,王瑞剑.抗撕裂树脂SL6903在工程机械轮胎胎面胶中的应用[J].橡塑资源利用,2016(3):17-22.

收稿日期:2017-05-08

Application of Bio-based Nanoparticle SL6096 in Tread Compound of OTR Tire

DING Shuqiang^{1,2}

(1. College of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Tianjin International Joint Tire & Rubber Co., Ltd, Tianjin 300452, China)

Abstract: The application of bio-based nanoparticle SL6096 in the tread compound of OTR tire was investigated. The results showed that the replacement of 5 phr anti-tear resin A with same amount of SL6096 could improve the processing property and physical properties of the compound, reduce the heat build-up and increase the tear strength of the compound after aging, which was of great significance for the development of tread compound of OTR tire.

Key words: bio-based; nanoparticle; anti-tear resin; OTR tire; tread compound; tear strength

绿色轮胎驱动白炭黑产能扩张

中图分类号:TQ336.1;TQ330.38*3 文献标志码:D

绿色轮胎(低滚动阻力轮胎)的白炭黑消耗量是普通轮胎的两倍。采用沉淀法白炭黑与硅烷偶联剂配合使用的轮胎滚动阻力大幅降低,燃油消耗量降低8%以上。近年来绿色轮胎产量快速增长。据行业研究咨询机构IHS Market公司报告,2018年低滚动阻力轮胎在全球轮胎市场的份额预计由2016年的34%增至45%;2013—2018年低滚动阻力轮胎用沉淀法白炭黑的消费量年均增长率为20%,而同期农药及化肥、弹性体、食品和医疗保健等其他领域的沉淀法白炭黑消费量年均增长率仅为5%左右。

随着低滚动阻力轮胎对白炭黑的需求增长,白炭黑制造商纷纷进行产能扩张,德国赢创工业集团、美国PPG工业公司和比利时索尔维公司相继宣布扩大其全球沉淀法白炭黑产能。赢创集团计划在美国南卡罗莱纳州兴建一座沉淀法白炭黑工厂,该工厂专门生产绿色轮胎用白炭黑,到2018年总投资将达1.2亿美元。此前,赢创集团扩增了其宾夕法尼亚州切斯特工厂的沉淀法白炭黑产能。PPG公司设在美国路易斯安那州查尔斯湖的工厂已将其沉淀法白炭黑产能扩大了1万t。索尔维公司正在对其伊利诺斯州芝加哥海茨工厂扩能,计

划新增1万t沉淀法白炭黑产能。

美国市场咨询机构Freedonia集团称,近年来,赢创集团、PPG公司和索尔维公司除了在美国频频进行白炭黑扩能外,在荷兰、波兰、泰国和巴西也有相应举措。尽管在欧洲和日本通过低滚动阻力轮胎提高燃油经济性的监管压力明显比在美国大,但是美国具有一些吸引白炭黑生产商的优势,如白炭黑生产能耗非常高,而美国能源成本较低,白炭黑生产企业可从中受益。另外,近期轮胎制造商对美国轮胎工厂进行了大量的扩能投资,白炭黑需求增大,2013—2018年美国沉淀法白炭黑年均增长率为3.8%。有分析人士称,未来沉淀法白炭黑产能扩张将加速,但5年之内沉淀法白炭黑市场供需平衡有望收紧。

在沉淀法白炭黑和绿色轮胎备受关注的同时,气相法白炭黑市场需求也在增长,只是增速不如沉淀法白炭黑。美国气相法白炭黑市场经过低迷期后有所回暖,需求渐增,气相法白炭黑生产商的产能利用率接近90%,引发了气相法白炭黑生产商扩增产能的冲动,但预计气相法白炭黑产能将暂时维持现状。目前,美国气相法白炭黑在弹性体等应用领域的消费量的年均增长率仅为1.1%,呈温和增长态势,与弹性体市场增长率基本一致。

(朱永康)

欢迎在《橡胶科技》《橡胶工业》《轮胎工业》上刊登广告