纳米粘土在半钢子午线轮胎胎侧胶中的应用

吉雷波[1],张华涛[2],曹　伟[1],华　振[1],孙　华[1]

(1. 枣庄市三兴高新材料有限公司,山东 枣庄　277319;2. 山东大工橡胶股份有限公司,山东 枣庄　277100)

摘要:研究纳米粘土在半钢子午线轮胎胎侧胶中的应用。结果表明:以一定量的纳米粘土替代炭黑N660,胶料的加工性能和硫化特性变化不大,硫化胶的拉断伸长率和撕裂强度明显增大;随着纳米粘土用量的增大,硫化胶的密度增大,定伸应力减小,耐屈挠疲劳性能提高;以纳米粘土等量替代炭黑N660,填料分散性稍好,成品轮胎的高速和耐久性能达到企业标准要求,胶料成本下降。

关键词:纳米粘土;半钢子午线轮胎;胎侧胶;耐屈挠疲劳性能;成本

中图分类号:TQ330.38^{+}3　　**文章编号**:1006-8171(2023)09-0545-04

文献标志码:A　　**DOI**:10.12135/j.issn.1006-8171.2023.09.0545

OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

作为炭黑生产原料的石油,是一种非可再生资源,且随着国家对环保要求的越发严格,“碳中和”“碳达峰”日期的日益临近,使得轮胎行业迫切需要以低能耗环保型非石油基材料来替代炭黑[1-2]等传统补强材料。

纳米粘土[3-7]是应用于工程塑料、橡胶等行业的新型补强剂,具有与炭黑或白炭黑相媲美的补强效果、较好的气体阻隔性和抗湿滑性能以及较低的滚动阻力。由于能源价格不断上涨,炭黑价格也一直上涨,而纳米粘土因原料来源广泛,成本较低且价格稳定,在橡胶制品中加入纳米粘土替代炭黑或白炭黑,可为轮胎企业大幅降低成本。

本工作主要研究纳米粘土替代炭黑在半钢子午线轮胎胎侧胶[8]中的应用。

1　实验

1.1　主要原材料

天然橡胶(NR),STR20,泰国产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石油独山子石化公司产品;炭黑N375和N660,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;纳米粘土Superfill SX6(简称SX6),枣庄市三兴高新材料有限公司产品;环保油V700,德国汉圣公司产品。

1.2　配方

配方如表1所示。

表1　配方　　份

组　分	试验配方				生产配方
	1#	2#	3#	4#	
炭黑N375	32	35	35	40	32
炭黑N660	20	15	10	0	20
SX6	5	5	10	15	0

注:配方其余组分及用量为NR　55,BR　45,环保油　12,小料(氧化锌、硬脂酸、防老剂4020、防老剂RD和微晶蜡)　10,不溶性硫黄HS-OT 20/促进剂TBBS/防焦剂CTP　2.9。

1.3　主要设备和仪器

X(S)M-1.5型密炼机、XK-160型开炼机和XLB-400-400型四立柱平板硫化机,青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品;SSM低温一步法炼胶生产线、XM270型密炼机和XK-660型全自动开炼机,大连橡胶塑料机械有限公司产品;MV3000型门尼粘度仪,德国Montech公司产品;Zwick Z3130型硬度计和Zwick Z010型拉力试验机,德国Zwick公司产品;RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4　混炼工艺

小配合试验胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在X(S)M-1.5型密炼机中进行,加料顺序为:生胶→硬脂酸等小料→炭黑→排胶,停放4 h;二段混

作者简介:吉雷波(1980—),男,山西沁水县人,枣庄市三兴高新材料有限公司高级工程师,硕士,主要从事纳米材料、复合材料的制备及应用研究工作。

E-mail:jlbjly@163.com

炼在XK-160型开炼机上进行，加料顺序为：一段混炼胶→硫黄、促进剂、防焦剂等→下片。

大配合试验胶料采用SSM低温一步法混炼工艺[9]，生胶和小料在XM270型密炼机中初步混炼后，排放到XK-660型全自动开炼机上，压制成片后分流给4组全自动开炼机，胶料在每组全自动开炼机上自动混炼，全过程为补充混炼、冷却、收取。

1.5 性能测试

胶料性能和成品轮胎性能均按相应的国家或企业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

纳米粘土是一种以天然含硅矿物材料为基础、化学法合成的具有纳米级粒径的水合硅酸铝粘土，其表面经过特殊改性，在各种橡胶中均具有良好的补强作用。与白炭黑/硅烷补强体系相比，纳米粘土用于轮胎胶料中不需额外加入硅烷偶联剂，因此无需为了完成硅烷化反应而必须达到较高的混炼温度，可以采取与炭黑补强胶料相同的混炼工艺。纳米粘土呈片层结构，且表面经过改性降低了表面能，因此加入胶料中易分散，且有助于其他填料如炭黑的分散。

纳米粘土的理化分析结果如表2所示。

表2 纳米粘土的理化分析结果

项 目	实测值	指标
外观	粉状	粉状
密度/($Mg \cdot m^{-3}$)	2.52	2.5～2.6
pH值(质量分数为10%的水溶液)	9.7	8～11
加热减量(105 ℃×2 h)/%	0.37	≤1.5
45 μm筛余物质量分数/%	0.01	≤0.02

从表2可以看出，纳米粘土的理化性能符合指标要求。

2.2 小配合试验

2.2.1 硫化特性

小配合试验胶料的硫化特性如表3所示。

从表3可以看出，与生产配方胶料相比，1#配方胶料的门尼粘度最大，t_5最短，2#—4#配方胶料的门尼粘度、t_5和硫化特性相当，说明这3种配方胶料的加工性能基本相当。表明以一定量的纳米粘土替代炭黑N660对胶料的加工性能和硫化特性影响不大。

表3 小配合试验胶料的硫化特性

项 目	试验配方				生产配方
	1#	2#	3#	4#	
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	47	46	43	45	43
门尼焦烧时间t_5(127 ℃)/min	28.5	29.8	31.7	31.7	31.4
硫化仪数据(150 ℃)					
F_L/(dN·m)	1.8	1.8	1.7	1.7	1.6
F_{max}/(dN·m)	12.4	11.7	11.1	10.7	11.3
t_{10}/min	6.9	7.1	7.5	7.3	7.1
t_{50}/min	9.0	9.0	9.6	9.6	9.2
t_{90}/min	12.7	12.5	13.3	13.1	13.4

2.2.2 物理性能

小配合试验硫化胶的物理性能如表4所示。

表4 小配合试验硫化胶的物理性能

项 目	试验配方				生产配方
	1#	2#	3#	4#	
炭黑分散等级	9	9	9	9	9
密度/($Mg \cdot m^{-3}$)	1.122	1.110	1.114	1.120	1.098
邵尔A型硬度/度	54	52	52	50	51
50%定伸应力/MPa	1.05	0.96	0.92	0.84	0.95
100%定伸应力/MPa	1.75	1.54	1.47	1.32	1.53
300%定伸应力/MPa	8.63	7.36	6.66	5.82	7.59
拉伸强度/MPa	20.95	21.93	21.28	21.83	21.75
拉断伸长率/%	605	661	668	693	636
拉断永久变形/%	16	16	16	18	16
撕裂强度/($kN \cdot m^{-1}$)	84	83	77	81	57
屈挠龟裂无裂口次数×10^{-4}	31	34	37	41	33

注：硫化条件为150 ℃×30 min。

从表4可以看出，与生产配方硫化胶相比，1#配方硫化胶的硬度和定伸应力最大，拉断伸长率最小，说明纳米粘土具有一定的补强作用，可以提高硫化胶的硬度和定伸应力，但由于1#配方胶料的含胶率减小，硫化胶的拉断伸长率减小，拉伸强度也有所降低。

从表4还可以看出：与生产配方硫化胶相比，2#—4#配方硫化胶的硬度和拉伸强度相当，拉断伸长率和撕裂强度明显增大；随着纳米粘土用量的增大，2#—4#配方硫化胶的定伸应力减小，密度增大，这是由于纳米粘土本身的密度较大所致。

耐屈挠疲劳性能是胎侧胶的关键性能指标。一般认为，胎侧胶屈挠龟裂超过30万次无裂口即满足使用要求。从表4可见，以纳米粘土等量替代

炭黑N660的胶料具有较好的耐屈挠疲劳性能，且随着纳米粘土用量的增大，胶料的耐屈挠疲劳性能提高。这是因为胎侧在轮胎滚动过程中，各部位发生定伸张变化。定伸张即定变形的胶料在相同配合体系下，模量较低的硫化胶具有较好的耐疲劳性能。表4中硫化胶的100%定伸应力与疲劳寿命呈负相关性就很好地验证了这个结论。

2.3　大配合试验

根据小配合试验结果，优选3#试验配方进行大配合试验，结果如表5和6所示。

表5　大配合试验胶料的硫化特性

项　　目	3#试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1＋4)100 ℃]	51	53
门尼焦烧时间t_5(127 ℃)/min	25.0	24.2
硫化仪数据(150 ℃)		
F_L/(dN·m)	2.0	2.0
F_{max}/(dN·m)	12.1	12.9
t_{10}/min	7.0	6.7
t_{50}/min	8.8	8.4
t_{90}/min	12.1	11.9

表6　大配合试验硫化胶的物理性能

项　　目	3#试验配方	生产配方
炭黑分散等级	4	6
密度/(Mg·m^{-3})	1.116	1.100
邵尔A型硬度/度	51	52
50%定伸应力/MPa	0.87	0.94
100%定伸应力/MPa	1.40	1.57
300%定伸应力/MPa	6.27	7.55
拉伸强度/MPa	20.82	19.85
拉断伸长率/%	681	599
拉断永久变形/%	18	12
撕裂强度/(kN·m^{-1})	77	42
屈挠龟裂无裂口次数×10^{-4}	37	32

注：同表4。

从表5可以看出，与生产配方胶料相比，3#试验配方胶料的加工性能和硫化特性基本相当。

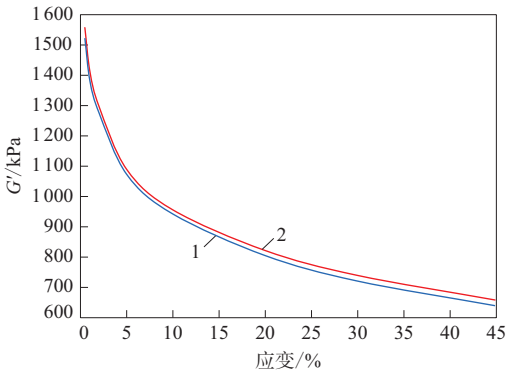
从表6可以看出：与生产配方硫化胶相比，3#试验配方硫化胶的硬度和拉伸强度相当，定伸应力减小，拉断伸长率和撕裂强度明显增大；由于添加了10份密度较大的纳米粘土，3#试验配方硫化胶与生产配方硫化胶的屈挠龟裂都超过了30万次无裂口。

2.4　填料分散性

采用RPA仪[10]对胶料的填料分散性进行测试，胶料的储能模量(G')如表7所示，$\Delta G'$为应变0.45%的G'($G_{0.45\%}'$)与应变45%的G'($G_{45\%}'$)之差；胶料的G'-应变曲线如图1所示。

表7　胶料的G'　　kPa

项　　目	3#试验配方	生产配方
$G_{0.45\%}'$	1 524.13	1 558.80
$G_{45\%}'$	640.49	659.28
$\Delta G'$	883.64	899.52



1—3#试验配方；2—生产配方。

图1　胶料的G'-应变曲线

填充橡胶的G'随着应变的增大而急剧下降的现象称为Payne效应，胶料的Payne效应越低，填料分散性越好。

从表7和图1可以看出，3#试验配方胶料的$\Delta G'$略小于生产配方胶料，说明其Payne效应略低，填料分散性稍好，但二者相差不大。

2.5　成品轮胎性能

采用3#试验配方胶料生产195/70R14 91H轿车子午线轮胎，并进行高速和耐久性能试验，结果如表8所示。

从表8可以看出，试验轮胎的高速性能和耐久性能均与生产轮胎相当，且均达到了企业标准要求。

2.6　成本对比

3#试验配方胶料与生产配方胶料的成本对比如表9所示。

从表9可以看出，与生产配方胶料相比，3#

表8 成品轮胎的室内性能

项 目	试验轮胎	生产轮胎
高速性能试验		
累计行驶时间/h	1.67	1.53
累计行驶里程/km	324.7	292.5
最高行驶速度/(km·h^{-1})	230	230
试验结束时轮胎状况	未损坏	未损坏
耐久性能试验		
累计行驶时间/h	44	44
累计行驶里程/km	5 313.8	5 309.2
试验结束时轮胎状况	未损坏	未损坏

表9 胶料的成本对比

项 目	3#试验配方	生产配方
质量成本/(元·kg^{-1})	10.27	10.53
体积成本/(元·dm^{-3})	11.39	11.53

试验配方胶料的质量成本降低0.26元·kg^{-1}，体积成本降低0.14元·dm^{-3}。目前炭黑价格基本在10 000元·t^{-1}以上，而纳米粘土价格基本在5 000元·t^{-1}以下。对于年产1 000万套的轮胎企业，采用3#试验配方胶料，即以纳米粘土等量替代炭黑N660，按照市场价格，每月可节约成本约10万元。

3 结论

在半钢子午线轮胎胎侧胶中以一定量的纳米粘土替代炭黑N660，对胶料的加工性能和硫化特性影响不大，硫化胶的硬度和拉伸强度变化不大，拉断伸长率和撕裂强度明显增大；随着纳米粘土用量的增大，硫化胶的密度稍有增大，定伸应力减小，耐屈挠疲劳性能提高。以纳米粘土等量替代炭黑N660，填料分散性稍好，成品轮胎的高速和耐久性能达到企业标准要求，胶料成本下降。

参考文献：

[1] 王梦蛟，龚怀耀，薛广智. 橡胶工业手册(修订版) 第二分册 配合剂[M]. 北京：化学工业出版社，1989.
[2] 宫亭亭. 炭黑的基本性质对NR的补强性研究[D]. 青岛：青岛科技大学，2020.
[3] 王仁平. 纳米粘土替代炭黑在丁苯橡胶中的应用[J]. 橡胶科技，2019，17(10)：575-578.
[4] 余志伟，葛金龙，周春为. 纳米粘土增韧环氧树脂的研究[J]. 塑料科技，2005(4)：5-7，15.
[5] 王娟娟，马晓燕，梁国正. 环氧树脂纳米粘土复合材料研究进展[J]. 绝缘材料，2003，36(6)：47-50.
[6] 谌志鹏，潘显智，易依林. 改性纳米粘土/天然胶乳复合材料的制备与性能研究[J]. 橡胶工业，2020，67(8)：580-583.
[7] 蒲侠，张兴华，周彦豪，等. 聚合物/纳米粘土插层复合材料的研究进展[J]. 工程塑料应用，2004，32(3)：67-70.
[8] 任夫云，张世鑫，张玉芬，等. 裂解炭黑在半钢子午线轮胎胎侧胶中的应用[J]. 轮胎工业，2020，40(3)：160-162.
[9] 李再琴，刘强，马三妮，等. 低温一次法混炼工艺在高结构炭黑胎面胶生产中的应用[J]. 轮胎工业，2018，38(1)：52-54.
[10] 鲁学峰，郝智，盛翔，等. 不同改性白炭黑填充天然橡胶的流变性能[J]. 高分子材料科学与工程，2017，33(2)：72-77.

收稿日期：2023-07-02

Application of Nano-clay in Sidewall Compound of Steel-belted Radial Tire

JI Leibo[1]，*ZHANG Huatao*[2]，*CAO Wei*[1]，*HUA Zhen*[1]，*SUN Hua*[1]

(1. Zaozhuang Sanxing Advanced Materials Co.，Ltd，Zaozhuang 277319，China；2. Shandong Dagong Rubber Co.，Ltd，Zaozhuang 277100，China)

Abstract：The application of nano-clay in the sidewall compound of steel-belted radial tires was studied. The results showed that by using a certain amount of nano-clay to replace the same amount of carbon black N660，the elongation at break and tear strength of the vulcanizate increased significantly，while the processability and vulcanization characteristics of the compound changed little. As the dosage of nano-clay increased，the density of the vulcanizate increased，the modulus decreased，and the flexural fatigue resistance was improved. In addition，the filler dispersion was slightly improved，the high speed performance and durability of the finished tire met the requirements of the enterprise standards，and the compound cost was reduced.

Keywords:nano-clay；steel-belted radial tire；sidewall compound；flexural fatigue resistance；cost