

高岭土在橡胶中的应用性能研究

陈林东

(茂名环星新材料股份有限公司, 广东 茂名 525024)

摘要:研究高岭土与炭黑N660、沉淀法白炭黑对天然橡胶(NR)补强性能的差异,并考察高岭土部分替代炭黑N660在子午线轮胎气密层胶中的应用。结果表明,高岭土对NR的补强作用优于未加偶联剂的沉淀法白炭黑,接近炭黑N660,其中改性高岭土对NR的补强效果优于普通高岭土;采用少量高岭土尤其是改性高岭土等量部分替代炭黑N660,气密层胶料拉伸强度提高,加工性能和其他物理性能变化不大。在橡胶配方中用高岭土部分替代炭黑具有可行性,可降低原材料成本,同时节能降耗。

关键词:高岭土;炭黑;白炭黑;天然橡胶;补强作用;轮胎;气密层

中图分类号:TQ330.38⁺²

文献标志码:B

文章编号:2095-5448(2019)05-0287-05

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.05.0287

为了降低原材料成本,提高竞争力,橡胶企业不断加大投入研究开发新材料或寻找替代材料。填料是橡胶行业重要的原材料之一。高岭土因其电绝缘性能优异、耐酸、耐火、易改性、成本低的特点而逐渐受到重视^[1-4]。

本工作采用天然橡胶(NR)基本配方研究了高岭土与炭黑N660、沉淀法白炭黑(以下简称白炭黑)的补强性能差异,并考察了高岭土在子午线轮胎气密层胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,SCR5,海南天然橡胶产业集团有限公司产品;溴化丁基橡胶(BIIR),美国埃克森美孚公司产品;普通高岭土和改性高岭土,茂名高岭科技有限公司产品;炭黑N660,青岛赢创化学有限公司产品;白炭黑,山东联科白炭黑有限公司产品。

1.2 配方

1.2.1 NR试验

基本配方为:NR 100,填料(变品种) 50,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂4020 1.0,硫黄 2.5,促进剂TBBS 1.0。

作者简介:陈林东(1981—),男,安徽天长人,茂名环星新材料股份有限公司工程师,学士,主要从事炭黑的开发和应用研究。

E-mail:1036707701@qq.com

1.2.2 轮胎应用试验

高岭土在子午线轮胎气密层胶中的应用试验配方见表1。

组 分	表1 应用试验配方					份
	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	
BIIR	80	80	80	80	80	
NR	20	20	20	20	20	
炭黑N660	62	42	42	32	32	
改性高岭土	0	20	0	30	0	
普通高岭土	0	0	20	0	30	
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
硫黄	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
其他	22.6	22.6	22.6	22.6	22.6	

1.3 主要设备和仪器

Φ160 mm开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;XSM-500型密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;EKT-2000S型无转子硫化仪,上海百贺仪器科技有限公司产品;GT-7080-S2型门尼粘度计,GT-AI-7000S型电子拉力机,GT-7012型DIN磨耗试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;HS100T-FIMO-907型硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;401A型老化试验箱,上海实验仪器厂有限公司产品;JSM-6700F型扫描电子显微镜(SEM),日本电子仪器公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 NR补强试验

胶料混炼在开炼机上进行,前辊初始温度为56℃,辊距为1.6 mm,混炼工艺为:NR包辊,塑炼2 min→加氧化锌、硬脂酸、促进剂TBBS、防老剂4020,充分混炼2 min→加填料,混炼5 min→加硫磺,混炼3 min→薄通→打三角包5次→辊距调为2 mm,下片,停放。

试样采用平板硫化机硫化。拉伸和撕裂性能测试试样的硫化条件为150℃/20 MPa× t_{90} 。回弹性和耐屈挠性能测试试样的硫化条件为150℃/10 MPa×(t_{90} +5 min)。

1.4.2 轮胎应用试验

NR先在开炼机上薄通塑炼10遍,冷却后与BIIR一起加入密炼机,密炼初始温度为65℃,转子转速为77 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶→压压砣,混炼1 min→提压砣→加氧化锌、硬脂酸、促进剂等→压压砣,混炼1 min→提压砣,加填料→缓慢压压砣,混炼3 min→排胶至开炼机,压片(辊距为3.5 mm,前辊温度为55℃),包辊1 min→左右割刀3次→加芳烃油,混炼2 min→加硫磺,混炼2 min→左右割刀3次→将辊距调到0.5 mm,薄通打三角包5次→将辊距调到2.5 mm,下片,停放。

试样采用平板硫化机硫化。拉伸和撕裂性能测试试样的硫化条件为165℃/20 MPa× t_{90} 。回弹性和耐屈挠性能测试试样的硫化条件为165℃/10 MPa×(t_{90} +5 min)。

1.5 性能测试

混炼胶自粘性的测定:将刚下片的混炼胶裁成两个长度为25 cm、宽度为20 mm、厚度为2 mm的胶片,在两个胶片的一端之间放置一张长25 cm、宽5 mm的纸条起隔离作用,将两个胶片重叠,胶片其他部分完全重合,将质量为2 055 g的模具放在胶片上压10 min,用电子拉力机测定试片的剥离力,以表征胶料的自粘性。

胶料其他性能均按照相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 不同填料补强NR胶料的性能

2.1.1 门尼粘度和硫化特性

不同填料补强NR混炼胶的门尼粘度和硫化特

性如表2所示。

表2 不同填料补强NR混炼胶的门尼粘度和硫化特性

项 目	填料			
	改性高岭土	普通高岭土	炭黑N660	白炭黑
门尼粘度[ML(1+4)				
100℃]	30	31	37	127
硫化仪数据(150℃)				
F_L /(dN·m)	0.47	0.40	0.75	5.19
F_{max} /(dN·m)	9.42	9.65	16.09	19.13
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	8.95	9.25	15.34	13.94
t_{s1} /min	8.38	8.65	4.93	0.78
t_{10} /min	8.05	8.36	5.18	1.21
t_{50} /min	12.13	12.78	7.85	15.40
t_{90} /min	20.45	22.26	13.56	45.31

从表2可以看出:添加改性高岭土或普通高岭土的胶料的门尼粘度与炭黑N660胶料相近;添加白炭黑的胶料的门尼粘度远远大于添加其他填料的胶料,加工性能较差。

从表2还可以看出:添加炭黑N660的胶料 $F_{max}-F_L$ 最大,添加普通高岭土和改性高岭土的胶料 $F_{max}-F_L$ 相近;添加高岭土的胶料焦烧时间较长,其次是添加炭黑N660的胶料,添加白炭黑的胶料焦烧时间最短,添加普通高岭土和改性高岭土的胶料焦烧时间相差不大;添加白炭黑胶料的正硫化时间远长于其他胶料,添加炭黑N660的胶料正硫化时间最短,添加普通高岭土和改性高岭土的胶料正硫化时间相近。

2.1.2 物理性能

不同填料补强NR硫化胶的物理性能如表3所示。

从表3可以看出:与其他3种填料相比,添加改

表3 不同填料补强NR硫化胶的物理性能

项 目	填料			
	改性高岭土	普通高岭土	炭黑N660	白炭黑
密度/(Mg·m ⁻³)	1.20	1.18	1.12	1.13
邵尔A型硬度/度	56	61	68	67
100%定伸应力/MPa	1.6	2.2	3.1	1.5
200%定伸应力/MPa	3.7	3.9	9.6	2.9
300%定伸应力/MPa	7.1	6.6	16.8	5.2
拉伸强度/MPa	25.5	22.7	23.7	14.1
拉伸伸长率/%	598	578	452	582
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	44	40	52	38
回弹值/%	67	67	67	48
DIN磨耗量/cm ³	0.19	0.22	0.13	0.24

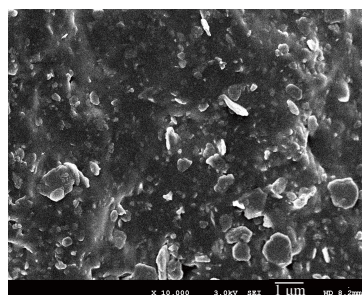
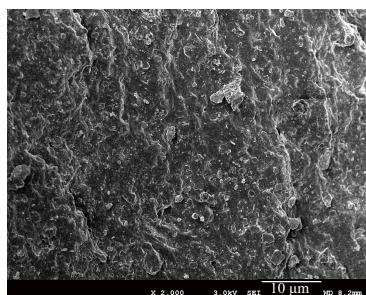
注:硫化条件为150℃× t_{90} 。

性高岭土的胶料密度较大,硬度较小,拉伸强度较高;添加炭黑N660的胶料硬度较大,定伸应力和撕裂强度显著提高,拉断伸长率较小,磨耗量较小;添加白炭黑的胶料定伸应力、拉伸强度、撕裂强度、回弹值明显偏低,磨耗量较大,这可能是由于白炭黑在橡胶中的分散性差造成的。

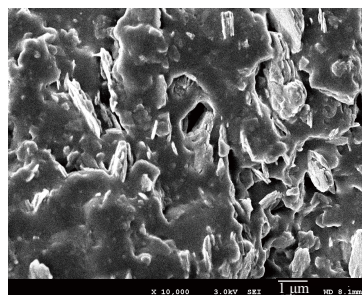
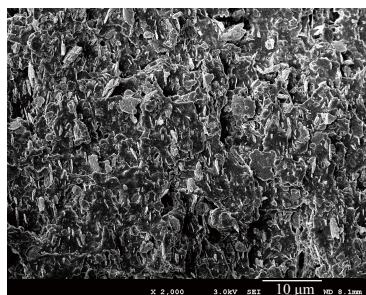
综上所述,炭黑N660对NR的补强效果最好,其次是改性高岭土,而普通高岭土和白炭黑的补强效果较差。

2.1.3 SEM分析

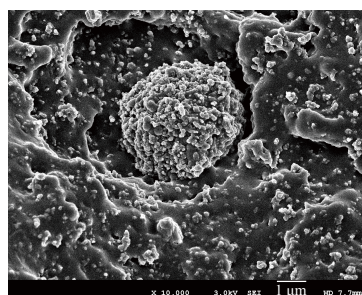
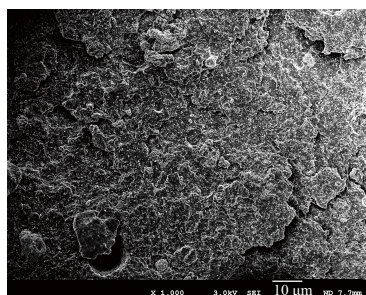
添加不同填料的NR硫化胶拉伸断面的SEM照片如图1所示。



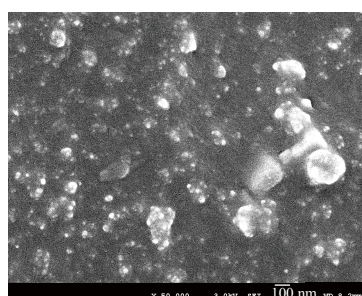
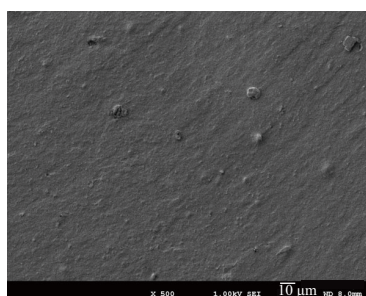
(a) 改性高岭土 (左图放大倍数为2 000,右图放大倍数为10 000)



(b) 普通高岭土 (左图放大倍数为2 000,右图放大倍数为10 000)



(c) 炭黑N660 (左图放大倍数为1 000,右图放大倍数为10 000)



(d) 白炭黑 (左图放大倍数为500,右图放大倍数为50 000)

图1 各填料NR硫化胶的拉伸断面的SEM照片

从图1(a)和(b)可以看出:添加普通高岭土或改性高岭土的硫化胶断面比较粗糙,有韧性断裂现象,两种高岭土在胶料中分布均匀;改性高岭土胶料更密实,孔洞较少,说明改性高岭土与橡胶之间结合较好;普通高岭土比改性高岭土粒径大,与橡胶的结合较差,有明显的缝隙和孔洞;改性高岭土取向程度比普通高岭土低得多。

从图1(c)可以看出:添加炭黑N660的硫化胶断面比较粗糙,韧性断裂现象明显,炭黑N660在胶料中分布均匀;炭黑N660表面有较高的活性,与橡胶相互作用较强,结合较好,因此炭黑N660的补强性能较好。

由图1(d)可以看出,添加白炭黑的硫化胶断面有大颗粒,在高放大倍数下可明显看到白炭黑粒子聚集,分散性较差,这也是白炭黑胶料强伸性能较差的原因。

2.2 高岭土在子午线轮胎气密层中的应用

2.2.1 混炼工艺性能

胶料的密炼机混炼能耗和排胶温度见表4。

表4 胶料混炼能耗及排胶温度

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
混炼能耗/kJ	70.68	63.78	63.59	60.69	59.62
排胶温度/℃	103.1	99.0	97.3	94.8	95.0

从表4可以看出,采用高岭土部分替代炭黑N660,胶料混炼能耗和排放温度随着高岭土用量增大而逐渐降低,这与高岭土的结构和低表面活性有关。改性高岭土与普通高岭土对混炼能耗及排胶温度的影响相近。

2.2.2 门尼粘度和门尼焦烧性能

胶料门尼粘度和门尼焦烧时间如表5所示。

表5 胶料的门尼粘度及门尼焦烧时间

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	46	40	39	36	35
门尼焦烧时间 t_5 (120 ℃)/min	26.3	25.6	26.1	25.5	25.8

从表5可以看出:采用高岭土部分替代炭黑N660,胶料门尼粘度随着高岭土用量增大而逐渐降低;胶料的门尼焦烧时间稍缩短,添加改性高岭土的胶料门尼焦烧时间与添加普通高岭土的胶料

相差不大。

2.2.3 自粘性

1[#]—5[#]配方胶料的最大剥离力分别为6.58, 6.49, 6.43, 5.19, 5.10 N。由此可见:采用高岭土部分替代炭黑N660,胶料自粘性随着高岭土用量增大而逐渐降低;添加普通高岭土的胶料粘性低于添加改性高岭土的胶料。

2.2.4 硫化特性

混炼胶的硫化特性如表6所示。

表6 混炼胶的硫化特性(165℃)

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
F_L /(dN·m)	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7
F_{max} /(dN·m)	4.3	4.0	3.8	3.8	3.5
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	3.5	3.3	3.1	3.1	2.8
t_{s1} /min	4.70	5.83	5.75	6.63	6.72
t_{10} /min	1.45	2.03	1.92	2.28	2.30
t_{50} /min	7.06	7.88	7.50	8.58	8.03
t_{90} /min	17.38	18.65	18.38	19.70	19.13

从表6可以看出:采用高岭土部分替代炭黑N660,胶料最大转矩随着高岭土用量增大而逐渐减小;焦烧时间和正硫化时间随着高岭土用量增大而逐渐延长;在相同用量下,与添加改性高岭土的胶料相比,添加普通高岭土的胶料的最大转矩较小,焦烧时间和正硫化时间相近。

2.2.5 物理性能

胶料的物理性能如表7所示。

表7 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
密度/(Mg·m ⁻³)	1.06	1.06	1.06	1.04	1.03
邵尔A型硬度/度	55	53	51	48	49
100%定伸应力/MPa	0.99	0.85	0.88	0.83	0.81
200%定伸应力/MPa	2.08	1.69	1.67	1.60	1.48
300%定伸应力/MPa	3.47	2.83	2.64	2.64	2.23
拉伸强度/MPa	9.6	10.9	10.1	11.6	9.9
拉断伸长率/%	790	860	844	873	930
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	36	32	29	31	27
回弹值/%	10	11	11	10	11
DIN磨耗量/cm ³	0.56	0.54	0.60	0.61	0.57
100℃×24h老化后					
邵尔A型硬度/度	53	50	49	46	46
300%定伸应力/MPa	2.40	1.81	1.89	2.65	2.64
拉伸强度/MPa	8.7	9.5	9.5	10.7	9.8
拉断伸长率/%	1 087	1 300	1 247	882	832

从表7可以看出,采用高岭土部分替代炭黑N660,随着高岭土用量增大,胶料的硬度、定伸应力、撕裂强度下降,拉断伸长率提高,拉伸强度总体呈增大趋势,回弹性、磨耗量、密度变化不大。综合来看,高岭土的补强效果不如炭黑N660,改性高岭土的补强效果优于普通高岭土。

从表7还可以看出:胶料老化后硬度、定伸应力、拉伸强度均降低,拉断伸长率增大,说明气密层胶料老化后变软,这是由于NR和BIIR中的异戊二烯单元热氧化断链引起的;添加普通高岭土的胶料耐老化性能略优于添加改性高岭土的胶料。

3 结论

(1)在选定的4种填料中,按NR胶料门尼粘度从高到低排序为白炭黑,炭黑N660,普通高岭土,改性高岭土;按胶料硫化速率由快到慢排序为炭黑N660,改性高岭土,普通高岭土,白炭黑;按胶料拉伸强度由高到低排序为改性高岭土,炭黑N660,普通高岭土,白炭黑。炭黑N660对NR的补强效果最佳,其次是高岭土,其中改性高岭土对NR的补强

效果优于普通高岭土,白炭黑由于在胶料中的分散性不佳而未达到理想的补强效果。

(2)采用高岭土部分替代炭黑N660用于子午线轮胎气密层胶料中,随着高岭土用量的增大,胶料的混炼能耗和排胶温度逐渐降低;混炼胶的门尼粘度和最大转矩减小,自粘性下降,硫化速率稍变慢;硫化胶的硬度、定伸应力、撕裂强度下降,拉断伸长率提高,拉伸强度总体呈增大趋势。采用少量高岭土尤其是改性高岭土等量替代炭黑N660,胶料的综合性能提高。

参考文献:

- [1] 郭荣华,赵煌.表面改性高岭土作为橡胶补强填料的研究[J].非金属矿,1995(3):42-44.
- [2] 唐冬秀,李晓湘.高岭土作橡胶填料的研究[J].湘潭矿业学院学报,1998(13):36-40.
- [3] 朱粉利,周汉文.高岭土在材料学方面的应用[J].矿产保护与利用,2004(2):23-26.
- [4] 方纪,管俊芳,叶瀚,等.改性高岭土/顺丁橡胶复合材料制备工艺研究[J].橡胶工业,2018,65(6):659-664.

收稿日期:2018-08-16

Study on Application Properties of Kaolin in Rubber

CHEN Lindong

(Maoming Roundstar Advanced Materials Co., Ltd, Maoming 525024, China)

Abstract: The reinforcement of natural rubber (NR) using kaolin was studied and compared with carbon black N660 and precipitated silica, and the application of kaolin in the inner liner compound of radial tire to replace part of carbon black N660 was investigated. The results showed that the reinforcing effect of kaolin on NR was better than that of precipitated silica without coupling agent, and was close to that of carbon black N660. The reinforcing effect of the modified kaolin on NR was better than that of the unmodified kaolin. Using a small amount of kaolin, especially modified kaolin, to replace part of carbon black N660 in equal amount, the tensile strength of the inner liner compound was improved, and the processability and other physical properties changed little. It was feasible to partly replace carbon black with kaolin in rubber formulation, which could reduce the cost of raw materials and energy consumption.

Key words: kaolin; carbon black; silica; natural rubber; reinforcing effect; tire; inner liner

启事 自投稿之日起30天内未收到编辑部录用通知的作者请与编辑部联系,确认未被录用或已收到未录用通知的作品方可投向其他刊物,切勿一稿多投,谢谢合作!