

产品应用

新型填料 Creat E1和 Creat E2在胎面胶中的应用

杨林泰, 周丽玲

(青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要 采用改性叶蜡石 Creat E1和 Creat E2部分取代炭黑作为胎面胶的补强填充剂, 研究了填料对胎面胶的硫化特性、物理性能以及耐热氧化性能的影响, 并与炭黑试样进行比较。结果表明 Creat E1和 Creat E2的加入可使混炼胶的门尼粘度降低, 焦烧时间延长, 硫化胶的压缩温升和动态压缩永久变形降低, 回弹值和耐热氧化性能提高。

关键词: 叶蜡石; 炭黑; 胎面胶

面对炭黑和白炭黑价格持续上涨, 人们的注意力逐步集中到用天然矿物作橡胶补强材料的研究上。这些材料价格较低, 应用范围越来越广, 在橡胶工业中的用量已达到和炭黑相当的程度。叶蜡石也是一种新型材料, 可以使橡胶获得优异的性能, 因此开始得到人们的重视。

叶蜡石是一种层状硅酸盐矿物, 一层氢氧铝石八面体层夹在两层硅氧四面体层之间, 组成 2:1 型层状结构。叶蜡石八面体中有 2/3 被 Al^{3+} 占据, 另 1/3 的八面体时空位, 故叶蜡石属二八面体型结构。叶蜡石主要是由岩浆喷出岩经热液作用变成的硅酸盐, 结构式: $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 化学成分含量为: 三氧化二铝 28.3%, 二氧化硅 66.7%, 水 5%。叶蜡石具有化学惰性、绝缘性、耐火性、耐强酸、遮盖性好、高熔点、吸油率高、含水量低、热膨胀率和收缩率小等特性。本工作研究了由宁波卡利特新材料有限公司开发的改性叶蜡石产品 Creat E1 和 Creat E2 在天然橡胶/丁苯橡胶胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 原材料

天然橡胶 (NR), 印尼 SIR20; 丁苯橡胶 (SBR), 吉林石化公司产品; 叶蜡石 Creat E1 和 Creat E2, 宁波卡利特新材料有限公司产品; 氧化锌, 莱茵化学有限公司产品; 炭黑 N330 山东鲁化有限公司产品; 促进剂 NOBS, 防老剂 RD 和硫

黄, 莱茵化学有限公司产品; 其它加工助剂均为市售工业级产品。

1.2 试验配方

基本配方: NR 70 SBR 30 硫黄 1.5 氧化锌 5 促进剂 NOBS 0.8, 硬脂酸 2 防老剂 RD 1, 防老剂 4020 1, 石蜡 1。

各配方补强填料: 1[#] 配方为炭黑, 用量 50 份; 2[#] 配方为叶蜡石/炭黑并用体系, 并用比 30/20; 3[#] 配方为 Creat E1/炭黑并用体系, 并用比 30/20; 4[#] 配方为 Creat E2/炭黑并用体系, 并用比 30/20。

1.3 试样制备

塑炼: 调整辊距到 1 mm, 薄通 8 次, 停放 8 h。

混炼过程: 调整辊距到 0.5 mm → 橡胶包辊 → 薄通 6 次 → 氧化锌、硬脂酸 → 混炼 1~2 min (左右 3/4 处割刀各 2 次) → 调大辊距到 1.5 mm 加炭黑 N330 (左右 3/4 处各割刀 2 次) 混炼 3 min → 加填料 (左右 3/4 处各割刀 2 次) 混炼 3 min → 促进剂 (左右 3/4 处各割刀 2 次) 混炼 3 min → 硫黄 (左右 3/4 处各割刀 2 次) → 薄通打三角包 6 次 (调整辊距到 0.5 mm) → 下片 (辊距为 2 mm), 停放。

硫化: 测定混炼胶的正硫化时间, 在硫化机上进行硫化。硫化试样停放过夜。

1.4 性能测试

使用高铁股份有限公司的 GT-M2000-A 型硫化仪确定硫化时间, 用台湾晔中股份有限公司的 EKT-2000 型门尼粘度仪确定门尼粘度, 使用深圳佳鑫科技有限公司的 XLE-25 型平板硫化机进行

硫化,使用高铁股份有限公司的 GT-7012-D型磨耗试验机测试磨耗性能,使用台湾晔中股份有限公司的 TS2000型万能拉力试验机测试拉伸性能。

2 结果与讨论

2 1 填料对胶料门尼粘度的影响

填料对胶料门尼粘度的影响见表 1。

表 1 填料对胶料门尼粘度的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
M _{起始粘度值}	42.66	32.66	39.05	38.33
[ML(1+4)100℃]	24.7	17.93	21.26	21.04

从表 1 可以看出,与加炭黑的胶料相比,加入 Creat E1、Creat E2 和叶蜡石后的胶料门尼粘度值分别降低 3.44、3.66 和 6.77。因为叶蜡石为层状硅酸盐,其片层结构分散在橡胶分子链之间,对分子链起到润滑作用,能够降低橡胶分子链之间的阻挠,使其相对滑动容易,所以增加了胶料的流动性,降低了胶料的门尼粘度。Creat E1 和 Creat E2 是经过改性的叶蜡石,与橡胶的结合能力增强,因此门尼粘度有所增加。

2 2 填料对胶料硫化特性的影响

填料对胶料硫化特性的影响见表 2。

表 2 填料对胶料硫化特性的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
M _L /(dN·m)	0.95	0.45	0.54	0.49
M _H /(dN·m)	11.37	10.16	10.87	10.49
M _H -M _L /(dN·m)	10.42	9.71	10.33	10.00
t ₁₀ /min	4.05	5.05	5.27	5.65
t ₉₀ /min	22.08	22.25	22.28	22.43
t ₉₀ -t ₁₀ /min	18.03	17.20	17.01	16.78

从表 2 可以看出,与使用炭黑补强胶料的最小扭矩相比,填充 Creat E1、Creat E2、叶蜡石的胶料最小扭矩分别减少 0.41、0.46、0.50 dN·m,说明叶蜡石填料可以减少弹性体基体受到的束缚,有助于提高混炼胶的流动性。从表 2 还可知,炭黑胶料的最大扭矩大于其他的 3 种胶料,这可能是由于叶蜡石、Creat E1、Creat E2 的加入降低胶料中形成的交联点数量,交联密度较小,即表现为硫化动力学曲线的最大扭矩值较低。

与填充炭黑的胶料相比,加入叶蜡石、Creat E1、Creat E2 的胶料其正硫化时间基本不变,焦烧

时间延长。可以看出,加入这三种填料改善了胶料的加工安全性。从表 2 还可以得出,叶蜡石、Creat E1、Creat E2 能够加快胶料的硫化速度,因此有利于提高胶料的硫化效率,节约资源。

2 3 填料对硫化胶物理性能的影响

填料对硫化胶物理性能的影响结果见表 3。

表 3 填料对硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
邵尔 A 型硬度/度	62	59	59	57
300%定伸应力/MPa	6.42	4.16	4.27	4.22
拉伸强度/MPa	21.97	19.95	21.87	21.15
拉断伸长率/%	751.36	802.98	762.63	748.53
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	65.16	45.55	51.43	58.52
回弹值/%	36	46	49	47
阿克隆磨耗量/cm ³	0.172	0.225	0.183	0.179
压缩升温/℃	19	13	12	10
动态压缩永久变形/%	6.2	4.5	2.9	3.5

由表 3 知,加入叶蜡石以后硫化胶的拉伸强度略低于填充炭黑的硫化胶,加入 Creat E1 和 Creat E2 胶料的拉伸强度与炭黑补强硫化胶的拉伸强度基本相同。这是因为同样体积下,叶蜡石的表面积小于炭黑,填料和弹性体的接触面积减小,导致弹性体与填料的结合减少,降低了填料的补强效果。Creat E1 和 Creat E2 是经过有机化改性的叶蜡石,增加了填料和弹性体的结合作用,加强了填料的补强作用。

从表 3 还可以看出,与炭黑补强硫化胶相比,加入叶蜡石后,硫化胶的 300%定伸应力、邵尔 A 型硬度、压缩升温 and 动态压缩永久变形都有所降低,拉断伸长率和回弹值则呈增大趋势。分析认为,叶蜡石的片层结构对橡胶分子起隔离作用,使得硫化胶的交联密度降低,分子链之间的交联点减少,作用力随之降低,在一定频率的交变应力作用下,分子链运动时受到的摩擦力减少,分子链的运动能力提高,分子链运动消耗的能量也会减少,产生的热量随之减少,硫化胶变得柔软而富有弹性,使用炭黑补强的胶料因为橡胶分子链损失了较多的能量,所以无法有效的恢复形变。与叶蜡石相比,Creat E1 和 Creat E2 片层上存在的活性点可以与橡胶分子产生吸附和交联,一定程度上提高橡胶的交联密度,因此胶料的 300%定伸应力有所增大。经过有机化改性的叶蜡石在弹性体

中分散更均匀,在交变应力下对大分子链的润滑作用越大,大分子链运动变得更加容易,从而避免损失更多的能量,温升和动态压缩永久变形进一步降低。

2 4 填料对硫化胶耐热氧老化性能的影响

填料对硫化胶老化性能的影响见表 4

表 4 填料对硫化胶 100℃×36 h
热氧老化后性能的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
拉伸强度保持率 /%	92.5	93.8	94.5	95.1
100%定伸应力保持率 /%	73.4	86.1	88.2	87.9
300%定伸应力保持率 /%	73.6	81.5	84.3	84.2

从表 4可以看出,与填充炭黑补强的胶料相比,叶蜡石、Creat E1 和 Creat E2 能够显著提高硫化胶的定伸应力保持率;而拉伸强度保持率略有提高。可以解释为,叶蜡石加入到胶料中,经硫化后叶蜡石微粒分散在交联网络中,较好地限制了橡胶大分子链的运动,且层状分布的叶蜡石有效阻隔了氧分子的侵入,使形成的复合材料在老化前后的性能都优于不加叶蜡石的体系。加入有机化改性的叶蜡石 (Creat E1 和 Creat E2),一是让叶蜡石片层可以更好地分散到橡胶基体,二是可

以使橡胶大分子链与叶蜡石土结合紧密,其分子运动被限制于叶蜡石片层之间,使整个复合体系形成交织紧密的网状结构,从而获得好的耐热氧老化性能。

3 结论

1. 加入叶蜡石能够降低胶料的门尼粘度,增加了胶料的流动性,经过有机化改性的叶蜡石可以增加胶料的粘度。

2 加入叶蜡石、Creat E1、Creat E2 可以延长胶料的焦烧时间增加橡胶加工安全性,节约能源。

3 Creat E1、Creat E2 即经过改性的叶蜡石,与炭黑相比,对胶料拉伸强度的补强作用相当。

4 加入叶蜡石降低了硫化胶的压缩温升和动态压缩永久变形,使用 Creat E1 和 Creat E2 硫化胶温升和动态压缩永久变形进一步降低。

5 加入叶蜡石后,硫化胶老化后的定伸应力保持率高;Creat E1 和 Creat E2 使硫化胶保持很好的拉伸强度和定伸应力,硫化胶获得很好的耐热氧老化性能。

参考文献:略

(上接第 17页)

8 我国汽车用橡胶制品发展建议与展望

汽车工业的高速发展,势必带动相关行业的不断进步,汽车用橡胶制品从橡胶工业中脱颖而出,发展成为独立的、专业化的制品行业。

当前国际橡胶制品工业的发展趋势,一是企业向大型化、集团化的规模经济发展,二是企业向专业化、集约化生产方向发展。国外特大型的橡胶制品企业年销售额高达 20 亿美元以上,而中国多数制品企业生产规模小,专业化程度低,很难参与国际市场竞争,也很难适应汽车工业发展要求。因此,现有企业迫切需要进行整顿、改组,促使大

部分企业向专业化、规模化方向发展,支持技术水平高、效益好、竞争力强的优秀企业按自愿、互利、互惠的原则,通过联合兼并和投资多元化方式参股,加速重组、改制,在发展中逐步形成跨地区、跨部门的橡胶制品集团公司,实现经济规模 and 专业化生产。

我们预期,不久的将来,中国汽车用橡胶制品行业中必定有跨入世界非轮胎橡胶制品 50 强的企业,我国汽车用橡胶工业也必然会迎来更大的发展。

参考文献:略

(完)

欢 迎 订 阅 《橡 胶 科 技 市 场 》

欢 迎 加 入 中 国 橡 胶 市 场 信 息 网