

改性高岭土/纳米晶须对全钢载重子午线轮胎胎面胶动态性能的影响

吴明生¹, 燕飞², 孙克新³

(1. 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; 2. 茂名高岭科技有限公司, 广东 茂名 525026; 3. 青岛四维化工有限公司, 山东 青岛 266033)

摘要:研究改性高岭土/纳米晶须对全钢载重子午线轮胎胎面胶动态性能的影响。结果表明:与未改性高岭土/纳米晶须胶料相比,改性高岭土/纳米晶须胶料的生热较低,永久变形较大;改性高岭土在胶料中的分散性能明显比未改性高岭土好;随着纳米晶须用量增大,填料在胶料中的分散性能提高;纳米晶须用量较大时,胶料的滞后损失较小,滚动阻力较低。

关键词:纳米晶须;高岭土;改性;全钢载重子午线轮胎;胎面胶;动态性能;分散性能;滞后损失

中图分类号:U463.341⁺3;TQ330.38⁺3 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)02-23-05

随着橡胶工业的迅猛发展,人们开始寻求廉价填料以替代炭黑和白炭黑等传统填料^[1]。我国已探明的高岭土储量达到35亿t,是世界上最早利用高岭土资源的国家^[2-3]。在无机填料中,高岭土储量丰富,价格低廉,补强效果突出,但因矿物形成条件及开采加工方法的差异,高岭土表面性能差别很大,使其应用范围具有局限性^[4]。经偶联剂表面改性后的高岭土与橡胶之间的相容性改善^[5],但直接添加改性高岭土的轮胎胎面胶的抗撕裂性能和耐磨性能均达不到使用要求。纳米晶须在橡胶加工中具有优良的物理润滑作用,可使各种配合剂快速和均匀分散,从而改善胶料的加工性能,提高胶料质量。

本工作研究改性高岭土/纳米晶须对全钢载重子午线轮胎胎面胶动态性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SCR5,海南天然橡胶股份有限公司产品;水洗高岭土BHK11,北海高岭科技股份有限公司产品;炭黑N234,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;白炭黑175GR,罗地亚白炭黑有

限公司产品;硼酸酯偶联剂和纳米晶须SPE-100,青岛四维化工有限公司产品;偶联剂Si69-50(炭黑母粒,偶联剂Si69质量分数为0.5),国内某助剂厂产品。

高岭土BHK11的理化性能:白度 55~60,粒径小于2 μm的粒子质量分数 ≥0.8,105℃挥发分质量分数 ≤0.015,pH值 5~6,44 μm筛余物质量分数 ≤0.000 5,密度 2.5~2.6 Mg·m⁻³,SiO₂质量分数 0.46,Al₂O₃质量分数 0.35,Na₂O质量分数 ≤0.006,K₂O质量分数 ≤0.02,CaO质量分数 ≤0.002,MgO质量分数 ≤0.006,TiO₂质量分数 ≤0.002。

纳米晶须SPE-100的理化性能:吸油值 500±200 mL·kg⁻¹,150 μm筛余物质量分数 ≤0.01,105℃加热减量 ≤0.01,pH值 8.5~10.5。

1.2 配方

采用全钢载重子午线轮胎胎面胶考察(改性)高岭土的性能,为改善(改性)高岭土在胶料中的分散性能,将其与纳米晶须并用。试验配方为:NR 100,炭黑N234 38,(改性)高岭土/纳米晶须(并用比变量) 12,偶联剂Si69-50 6,硫黄 1,促进剂NS 1.25,其他 12.3。

1[#]配方的高岭土与纳米晶须并用比10/2,2[#]—5[#]配方的改性高岭土与纳米晶须并用比分别为

作者简介:吴明生(1970—),男,安徽潜山人,青岛科技大学副教授,博士,主要从事橡胶配方及加工工艺研究与教学工作。

11/1,10/2,9/3,8/4。

1.3 主要设备和仪器

XSM-500型密炼机,上海科创橡塑机械有限公司产品;S(X)160A型开炼机,上海轻工机械技术研究所产品;HS-100T-RTMO型平板硫化机,深圳佳鑫科技有限公司产品;GT-M2000-A型无转子硫化仪和GT-RH-2000型压缩疲劳温升实验机,高铁检测仪器有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;DMTS型动态力学分析仪,德国GABO公司产品;JSM-6700F型扫描式电子显微镜(SEM),日本JEOL电子仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 改性高岭土

将高岭土置入高速搅拌机内,温度升至80℃,加入硼酸酯偶联剂作为改性剂,搅拌20 min,停机,倒出改性高岭土,备用。改性剂质量为高岭土质量的0.02。

1.4.2 混炼

将NR在开炼机上塑炼5遍,制成NR塑炼胶。胶料分两段混炼。

一段混炼在密炼机中进行,密炼室初始温度为90℃,转子转速为77 r·min⁻¹,混炼工艺为:NR塑炼胶(40 s)→炭黑、(改性)高岭土和偶联剂(80 s)→小料(3 min)→排胶。

二段混炼在开炼机上进行,初始温度为60℃,辊距调至1.5 mm,混炼工艺为:一段混炼胶→包辊→左右3/4割刀各2次→混炼1 min→硫黄、促进剂和防焦剂→混炼均匀→左右3/4割刀各5次→混炼3 min→将辊距调至0.5 mm后薄通→打三角包5次→将辊距调至2 mm→包辊至无气泡→快速切割下片。

1.4.3 硫化

采用平板硫化机进行硫化。拉伸和动态力学性能试样的硫化条件为151℃/10 MPa×(t₉₀+2 min);压缩疲劳试验试样的硫化条件为151℃/10 MPa×(t₉₀+5 min)。

1.5 性能测试

硫化特性按GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试;压缩疲劳试验按GB/T 1687.3—2016《硫化橡胶 在屈挠试验

中温升和耐疲劳性能的测定 第3部分:压缩屈挠试验》进行测试,温度为55℃,频率为30 Hz,压力为1 MPa,冲程为4.45 mm。

2 结果与讨论

2.1 压缩疲劳性能

用压缩生热试验机测试的胶料压缩疲劳性能如表1所示。从表1可以看出,随着纳米晶须用量增大,胶料的生热逐渐降低,永久变形总体略有增大。与采用未改性高岭土的1[#]配方胶料相比,采用改性高岭土的3[#]配方胶料生热较低,但永久变形较大。

表1 胶料的压缩疲劳性能

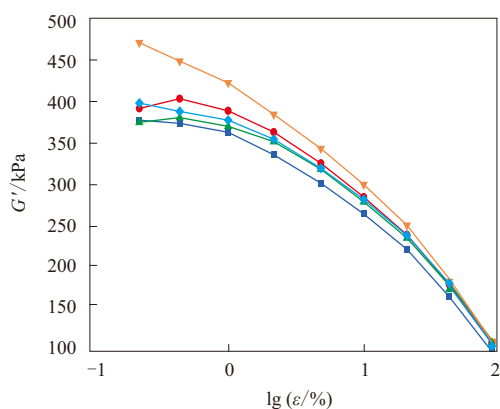
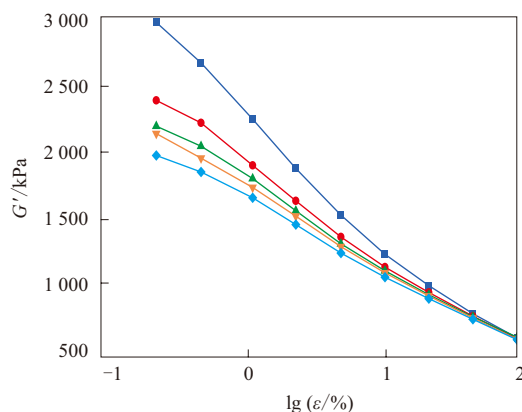
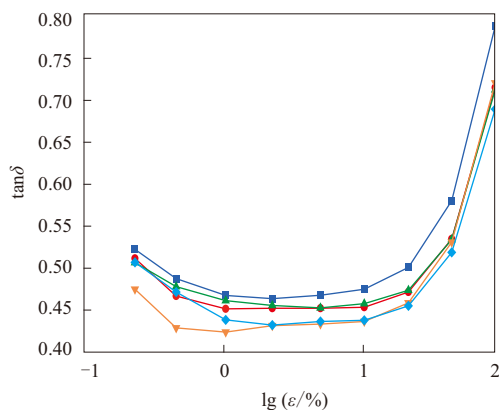
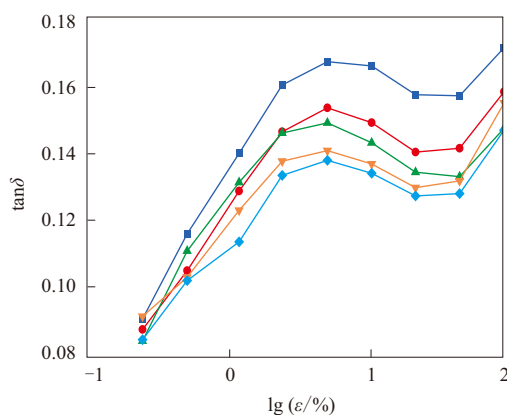
项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方	5 [#] 配方
疲劳温升/℃	19.4	18.7	18.6	18.4	18.0
永久变形/%	3.31	3.55	4.64	3.59	3.94

2.2 RPA2000橡胶加工分析仪测试分析

混炼胶的储能模量(G')和损耗因子(tanδ)与应变(ε)的关系见图1。从图1(a)可以看出:在低应变下,5种胶料的G'随着应变增大而小幅减小;在高应变下,G'随着应变增大明显减小;5种胶料中未改性高岭土胶料的G'最小;在改性高岭土胶料中,改性高岭土/纳米晶须并用比为10/2的3[#]配方胶料的G'最小,弹性最小,加工性能最好。

从图1(b)可以看出:在低应变下,填料网络未破坏,与未改性高岭土胶料相比,改性高岭土胶料的tanδ较小,填料网络较发达;随着应变增大,填料网络逐渐破坏,5种胶料的tanδ逐渐增大;在高应变下,填料分散性能变差,填料内摩擦力增大,与橡胶的相互作用变弱,胶料的tanδ越大,总的来看,随着纳米晶须用量增大,改性高岭土胶料的分散性能提高更明显。

硫化胶的G'和tanδ与应变的关系见图2。从图2(a)可以看出:在低应变下,5种胶料的G'随着应变增大而缓慢减小;在高应变下,G'迅速减小。在低应变下,胶料内部主要发生填料网络的变形和回复,因此G'减小不太明显;当应变增大到一定值之后,由于胶料固有的粘弹性使其内部网络结构的形成速度远小于被破坏的速度,因此G'急速减小,直到这种网络结构完全被破坏后趋于平稳。

(a) G' (a) G' (b) $\tan\delta$ (b) $\tan\delta$

■—1#配方; ●—2#配方; ▲—3#配方; ▼—4#配方; ◆—5#配方。

注同图1。

图1 混炼胶的 G' 和 $\tan\delta$ 与应变的关系

还可以看出,在相同应变下,纳米晶须用量越大,胶料的 G' 越小,最后趋于同一值,表明随着纳米晶须用量增大,填料网络作用逐渐减小,填料在橡胶中的分散性能变好。

从图2(b)可以看出,与未改性高岭土胶料相比,改性高岭土胶料的 $\tan\delta$ 较小。这是由于硼酸酯偶联剂改性高岭土后,降低了高岭土的表面极性,改善了高岭土在橡胶中的分散性能,从而减少了由填料之间摩擦引起的内耗;另一方面硼酸酯偶联剂与橡胶反应,抑制了橡胶分子链的相对滑移,从而减少了橡胶-橡胶以及橡胶-填料之间的内耗。还可以看出,随着纳米晶须用量增大,改性高岭土胶料的 $\tan\delta$ 逐渐减小,说明纳米晶须改善了填料的分散性能,使胶料的内耗降低。

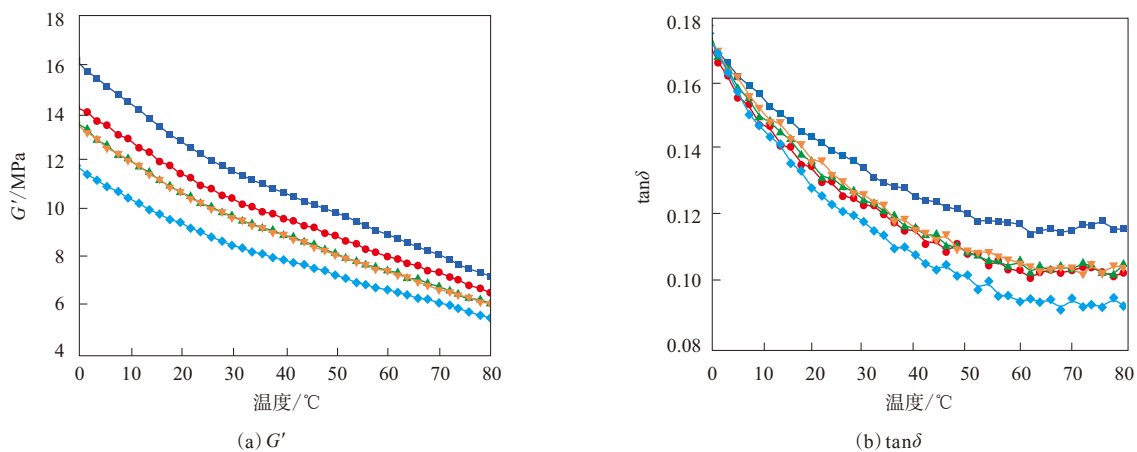
2.3 动态力学性能

硫化胶的动态力学性能曲线见图3。从图3可

图2 硫化胶的 G' 和 $\tan\delta$ 与应变的关系

以看出:与未改性高岭土胶料相比,改性高岭土胶料的 G' 和 $\tan\delta$ 均较小,且随着纳米晶须用量增大,胶料的 G' 和 $\tan\delta$ 呈减小趋势;在相同温度下,纳米晶须用量较小的2#—4#配方胶料的 $\tan\delta$ 相近,而纳米晶须用量最大的5#配方胶料 $\tan\delta$ 明显减小。这可能是由于当纳米晶须用量较小时,橡胶-填料相互作用较强,使胶料内部自由体积减小;当纳米晶须用量较大时,由于纳米晶须与橡胶发生微交联,使胶料交联程度增大,引起橡胶分子链以及链段的运动能力降低,胶料的滞后损失减小。

硫化胶60℃时的 $\tan\delta$ 见图4。从图4可以看出:与未改性高岭土胶料相比,改性高岭土胶料的 $\tan\delta$ 明显减小;纳米晶须用量增大,改性高岭土胶料的 $\tan\delta$ 呈减小趋势。60℃时的 $\tan\delta$ 可以表征胶料的滚动阻力,其值越小,胶料的滚动阻力越小,说明改性高岭土能明显降低胶料滚动阻力。纳米



注同图1。

图3 硫化胶的动态力学性能曲线

晶须对降低胶料滚动阻力也有一定作用,但在用量较小时作用并不明显。

2.4 硫化胶拉伸断面的SEM照片分析

硫化胶拉伸断面的SEM照片(放大5 000倍)见图5。从图5可以看出,采用未改性高岭土的胶料[图5(a)]中有明显的大聚集体,而采用改性高岭土的胶料[图5(c)]中未发现有明显的聚集体,说明改性高岭土在胶料中的分散性能明显比未改性高岭土好。从图5(b)~(e)还可以看出,随着纳米晶须用量增大,片层状的聚集体减少,这就说明纳米晶须的加入改善了改性高岭土在胶料中的分散性能。

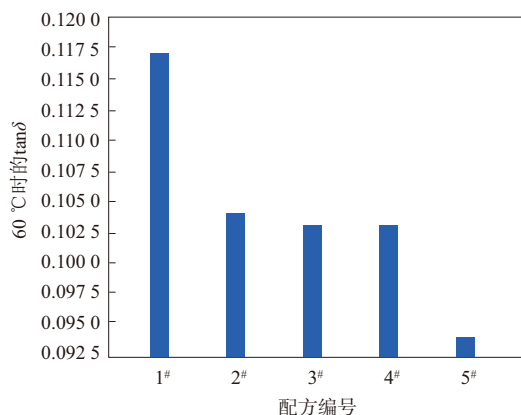


图4 硫化胶60 °C时的 $\tan\delta$

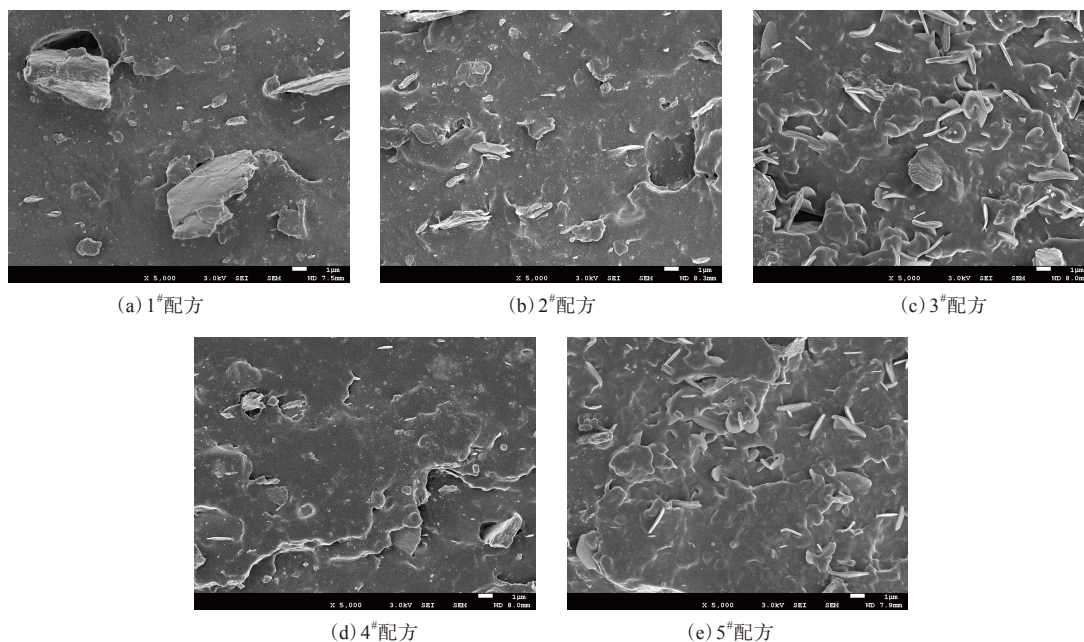


图5 硫化胶拉伸断面的SEM照片

3 结论

(1) 与未改性高岭土/纳米晶须胶料相比,改性高岭土/纳米晶须胶料的生热较低,但永久变形较大。

(2) 改性高岭土在胶料中的分散性能明显比未改性高岭土好;纳米晶须有利于改善填料在胶料中的分散性能,随着纳米晶须用量增大,填料在胶料中的分散性能提高。

(3) 纳米晶须用量较小时,橡胶-填料相互作用较强,胶料的滞后损失较大;纳米晶须用量较大时,纳米晶须与橡胶发生微交联,橡胶分子链运动能力降低,胶料的滞后损失减小。

(4) 纳米晶须有利于降低胶料的滚动阻力,但

在用量较小时作用并不明显。

参考文献:

- [1] Rattanasom N, Saowapark T, Deeprasertkul C. Reinforcement of Natural Rubber with Silica/Carbon Black Hybrid Filler[J]. Polymer Testing, 2007, 26(3): 369-377.
- [2] 吴小媛, 王文利. 我国高岭土市场现状及发展趋势[J]. 非金属矿, 2005, 28(4): 1-3.
- [3] 吴铁轮. 我国高岭土行业现状剖析与展望[J]. 非金属矿, 2002, 25(3): 8-10.
- [4] 丁生祥, 冯有利. 高岭土表面改性方法与应用[J]. 江苏建材, 2008(12): 30-31.
- [5] 叶舒展, 周彦豪, 陈福林. 高岭土表面改性研究进展[J]. 橡胶工业, 2004, 51(12): 759-765.

收稿日期: 2017-08-16

Effect of Modified Kaolin/Nanocrystalline Whiskers on Dynamic Properties of Tread Compound of TBR Tire

WU Mingsheng¹, YAN Fei², SUN Kexin³

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Maoming Kaolin Science and Technology Co., Ltd, Maoming 525026, China; 3. Qingdao Siwei Chemical Co., Ltd, Qingdao 266033, China)

Abstract: The effect of modified kaolin/nanocrystalline whiskers on the dynamic properties of the tread compound of TBR tire was studied. The results showed that with modified kaolin/nanocrystalline whisker, the heat build-up of the compound was lower and the permanent deformation was higher compared with the compound with unmodified kaolin/nanocrystalline whisker. The dispersion of modified kaolin in the compound was much better than that of unmodified kaolin. With the increase of the addition levels of nanocrystalline whisker, the filler dispersion was improved. When the addition levels of nanocrystalline whisker were high, the hysteresis loss and rolling resistance of the compound were low.

Key words: nanocrystalline whisker; kaolin; modification; TBR tire; tread compound; dynamic property; dispersion; hysteresis loss

柬埔寨天然橡胶出口增长36%

中图分类号: TQ332.1 文献标志码: D

2017年柬埔寨天然橡胶出口量达到19万t, 同比增长36%。

柬埔寨农业部橡胶总局表示, 柬埔寨天然橡胶出口量每年都在增长, 主要出口市场是越南、马来西亚、新加坡和中国。柬埔寨天然橡胶种植园面积已达到7 000 hm², 并且由于天然橡胶行业发

展乐观, 天然橡胶种植园面积还在不断增长。目前柬埔寨的橡胶加工厂屈指可数, 为了稳定天然橡胶价格, 柬埔寨政府希望多建一些橡胶加工厂, 并以此来促进就业。

柬埔寨橡胶出口商安玛迪集团表示, 由于本地缺乏知名的产品品牌, 呼吁政府建立机制以吸引来自越南、中国、泰国和韩国的更多投资者。

(艾迪)