

改性高岭土在全钢子午线轮胎胎侧胶中的应用

吴明生, 邹玉荣

(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: 考察表面活化改性高岭土在全钢子午线轮胎胎侧胶中的应用。结果表明: 在全钢子午线轮胎胎侧胶中用改性高岭土替代部分炭黑N375, 胶料的门尼粘度下降, 流动性较好, 混炼能耗和排胶温度降低, 加工性能改善; 硬度、定伸应力、拉伸强度、撕裂强度有所减小; 压缩疲劳温升和永久变形下降, 耐屈挠疲劳性能改善; 生产成本降低。

关键词: 改性高岭土; 胎侧胶; 子午线轮胎

我国是高岭土资源大国, 但在高岭土高效利用和新材料开发方面亟待加强。目前, 高岭土主要用于造纸、涂料和陶瓷生产。部分高岭土矿石因氧化铁含量较高而呈红色, 必须要经过磁选或酸漂白处理才能用于造纸和陶瓷生产, 这无疑会增加成本, 提高污水处理的难度。而且, 近年来重质和轻质碳酸钙成功用于造纸行业并表现出优越的性能, 高岭土在造纸行业的应用受到了巨大的挑战, 因此拓展高岭土的应用领域非常重要。我国轮胎市场巨大, 但高岭土在轮胎中的应用较少, 主要原因在于高岭土是无机亲水材料, 与橡胶的相容性较差, 分散困难, 会影响胶料的物理性能。要使高岭土在轮胎中推广使用, 必须减小高岭土粒径并对其进行改性。

本工作研究表面活化改性高岭土在全钢子午线轮胎胎侧胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), 牌号SCR5, 海南天然橡胶产业集团有限公司产品; 顺丁橡胶(BR), 牌号9000, 中国石化北京燕山石化公司产品; 表面活化改性高岭土, 使用硬脂酸及硅烷类改性剂在特殊的搅拌设备中改性高岭土制得, 85%的粒子粒径小于2 μm , 北海高岭科技有限公司产品。

1.2 配方

试验配方采用某轮胎厂全钢子午线轮胎胎侧胶配方, 如表1所示。

表1 试验配方				份
组 分	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方
NR	45	45	45	45
BR	55	55	55	55
炭黑N375	47	42	37	32
改性高岭土	0	5	10	15
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5
其他	22.45	22.45	22.45	22.45

1.3 主要仪器与设备

$\Phi 160\text{ mm} \times 320\text{ mm}$ 开炼机, 上海双翼橡塑机械有限公司产品; XSM-500型橡塑试验密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; GT-7080-S2型门尼粘度仪、GT-M2000-A型无转子硫化仪、GT-AI-7000S型电子拉力机, 高铁检测仪器有限公司产品; XLB型平板硫化机, 青岛第三橡胶机械厂产品; HS100T-FIMO-907型硫化机, 佳鑫电子设备科技有限公司产品; 401A型老化试验箱, 上海实验仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料混炼分2段进行。一段混炼在密炼机中进

行,混炼工艺为:生胶 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 压砵 $\rightarrow$ 提砵 $\rightarrow$ 硬脂酸、氧化锌、防老剂等 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 压砵 $\rightarrow$ 提砵 $\rightarrow$ 高岭土和炭黑N375 $\xrightarrow{6\text{ min}}$ 缓慢压砵 $\rightarrow$ 排胶。二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶 $\rightarrow$ 硫磺 $\rightarrow$ 薄通 $\rightarrow$ 下片停放待用。

拉伸性能和老化性能试验试样硫化条件:温度151℃,时间($t_{c90}+2$)min,压力20MPa。回弹性、压缩屈挠、屈挠龟裂和磨耗试验试样硫化条件:温度151℃,时间($t_{c90}+5$)min,压力10MPa。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 混炼特性

胶料的混炼特性见表2。

表2 胶料的混炼特性

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方
排胶温度/℃	136.7	133.2	129.7	123.6
混炼能耗/kJ	83.72	79.96	75.92	72.92

从表2可以看出,用改性高岭土替代部分炭黑N375,随着改性高岭土用量增大,胶料的混炼能耗和排胶温度逐渐降低,这与高岭土的片层粒子结构和低表面活性有关。

2.2 硫化特性

胶料的硫化特性见表3。

从表3可以看出,用改性高岭土替代部分炭黑

表3 胶料的硫化特性

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	44	42	36	35
硫化仪数据(151℃)				
M_L /(dN·m)	1.49	1.50	1.22	1.14
M_H /(dN·m)	9.09	9.14	8.39	7.98
$M_H - M_L$ /(dN·m)	7.60	7.64	7.17	6.84
t_{s1} /min	8.85	8.12	9.25	9.45
t_{10} /min	8.23	7.47	8.47	8.53
t_{50} /min	12.18	11.62	12.63	12.92
t_{90} /min	19.82	19.35	20.27	20.58

N375后,胶料的 M_L , M_H 和 $M_H - M_L$ 下降, t_{90} 稍有延长;随着改性高岭土用量增大,胶料的门尼粘度逐渐降低,这是由于高岭土的粒径较炭黑大,比表面积小,表面活性基团少,对橡胶分子链的物理和化学吸附作用小,因而形成的结合橡胶少,胶料的流动变形能力随高岭土用量增大而增强。

2.3 物理性能

胶料的物理性能见表4。

表4 胶料的物理性能

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方
邵尔A型硬度/度	51	50	47	47
100%定伸应力/MPa	1.6	1.6	1.4	1.5
200%定伸应力/MPa	4.0	3.9	3.1	3.3
300%定伸应力/MPa	8.1	7.4	5.8	6.0
拉伸强度/MPa	20.0	19.5	19.0	19.3
拉断伸长率/%	584	566	633	589
拉断永久变形/%	26	21	29	25
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	76	72	51	49
回弹值/%	42	43	44	47
压缩屈挠试验 ¹⁾				
升温/℃	27.2	23.8	21.1	25.1
永久变形/%	7.2	7.0	7.0	7.1
屈挠次数 $\times 10^{-4}$				
1级龟裂	64	62	72	79
2级龟裂	115	190	190	190
3级龟裂	118	>190	>190	>190
4级龟裂	121	>190	>190	>190
5级龟裂	125	>190	>190	>190
6级龟裂	134	>190	>190	>190
100℃ $\times$ 24h老化后				
邵尔A型硬度/度	60	56	55	55
300%定伸应力/MPa	10.0	9.4	7.8	7.5
拉伸强度/MPa	20.0	19.4	18.5	18.0
拉断伸长率/%	485	512	558	540

注:1) 温度55℃, 负荷2MPa, 频率30Hz, 冲程(4.45 $\pm$ 0.03)mm。

从表4可以看出:用改性高岭土替代部分炭黑N375,胶料的硬度、定伸应力、拉伸强度、撕裂强度减小,拉断伸长率变化不大,回弹值有所增大,表明改性高岭土的补强效果不如炭黑,这与高岭土粒径大,比表面积小,表面活性低有关;压缩

疲劳温升和永久变形降低,这与高岭土片层粒子取向及补强效果弱、自由橡胶含量高有关;随着改性高岭土用量增大,胶料的耐屈挠疲劳性能趋于改善。

老化后胶料的拉伸强度、拉断伸长率减小,这是由NR的异戊二烯单元热氧化断链引起的;300%定伸应力和邵尔A型硬度增大,这是因为在老化过程中硫化体系继续参与橡胶的交联,且交联速度大于降解速度,交联密度增大,相邻交联点间分子链变短,缓冲变形的时间缩短。综合分析,用改性高岭土替代部分炭黑N375后,胶料的耐老化性能变化不大。

2.4 成本分析

粒径小于2 μm 的粒子达90%以上的改性高岭

土的每吨价格为3000~4000元,而炭黑N375的每吨价格为7000元,在胎侧胶中用改性高岭土替代部分炭黑N375可以降低轮胎生产成本。

3 结论

在全钢子午线轮胎胎侧胶中用改性高岭土替代部分炭黑N375,虽然胶料的硬度、定伸应力、拉伸强度、撕裂强度有所减小;但门尼粘度下降,流动性较好,混炼能耗和排胶温度降低,加工性能改善,压缩疲劳温升和永久变形下降,耐屈挠疲劳性能提高;生产成本降低。因此,改性高岭土可以少量用于子午线轮胎胎侧胶中。

Application of Modified Kaolin in the Sidewall Compounds of All-steel Radial Tire

Wu Mingsheng, Zou Yurong

(The Key Laboratory of Rubber-Plastics of Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology,
Qingdao 266042, China)

Abstract: The application of surfactant-modified kaolin in the sidewall compound of the all-steel radial tire was investigated. The results showed that, by using the modified Kaolin to replace part of carbon black N375, the processing properties of the sidewall compound were improved, as indicated by the reduced Mooney viscosity, better flow properties, lower energy consumption during mixing and lower discharge temperature. The hardness, modulus, tensile strength and tear strength of the vulcanizates decreased slightly, the heat buildup during dynamic compression and the permanent set were reduced, and the flex fatigue resistance was improved. In addition, the production cost was reduced.

Keywords: modified kaolin; sidewall; radial tire

信息·资讯

卡博特关闭马来西亚炭黑工厂

美国卡博特公司宣布关闭其在马来西亚的合资企业——卡博特马来西亚私人有限公司(CMSB)。设在马来西亚波德申的炭黑工厂将从2013年7月底停产。目前,CMSB的炭黑年产

能为8万t,卡博特公司持有51%的股权。设备效率低、原材料成本过高是卡博特决定关闭该厂的主要原因。

郭隽奎