

矿物填料 TAURIT 在轮胎胶料中的应用研究

胡 浩, 齐 琳, 牟守勇, 陈志宏
(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:介绍哈萨克斯坦矿物填料 TAURIT 的理化性质,考察其在轮胎胎面胶、胎侧胶、气密层胶中的应用。结果表明,在不改变原配方的基础上,适当添加廉价的矿物填料 TAURIT,胶料的混炼效率得到提高,胎面胶的耐磨性能有所改善,气密层胶在含胶率降低的情况下气密性仍保持较好,胶料其余性能相当。

关键词:矿物填料 TAURIT; 轮胎; 胎面胶; 胎侧胶; 气密层

矿物填料 TAURIT(中文名称塔兀立特)是哈萨克斯坦考克苏矿业有限公司推出的新型无污染填料。矿物填料 TAURIT 为均相复合材料,其主要成分包括石墨形式的碳、硅酸盐和其他化学微量元素,以及少量有机物质和水。矿物填料 TAURIT 由哈萨克斯坦富产的天然矿物经特殊工艺加工而成,属无定形碳类,经济环保,目前俄罗斯和哈萨克斯坦轮胎和橡胶制品企业广泛使用此填料。

根据物理化学性能和结构参数特点,可将矿物填料 TAURIT 归为半补强填充剂或加工助剂,它在轮胎胶料中的应用还有进一步扩展。本工作将矿物填料 TAURIT 分别应用于轮胎胎面胶、胎侧胶、气密层胶中,对胶料基本性能进行了综合分析评价。

1 理化性能分析

矿物填料 TAURIT 的主要成分包括二氧化硅、碳、其他微量化学元素,以及少量有机物质和水。基本结构是长达 20 nm 的空心球,在空心球之间还存在空洞,有机物质促进碳和矿物的连接,使其成为附着力极强的填料。其理化分析结果见表 1。

2 实验

2.1 原材料

溴化丁基橡胶BIIR2222,埃克森公司产品;

表 1 矿物填料 TAURIT 的理化分析结果指标

项 目	指 标
外观	深灰色至黑色细粉末
粒径分布	
0~10 μm 颗粒含量/%	84
10~20 μm 颗粒含量/%	16
碳含量/%	5~12
二氧化硅含量/%	70~80
比表面积 BET/(m ² ·g ⁻¹)	24~38
吸收率/(mL·(100 g) ⁻¹)	35~50
平均粒径(D ₅₀)/μm	12
20 μm 以下颗粒含量/%	97~99
加热减量(105 ℃×2 h)/%	1.0
水 pH 值	7~8.5
堆积密度/(kg·m ⁻³)	500~600
单位质量/(g·cm ⁻³)	2.5
穿孔损失率/%	8~14

增粘树脂,上海彤悦化工有限公司产品;固体硅烷偶联剂 Si69 (50%),常州五洲化工有限公司产品;均匀剂 40MS,德国 Schill-Seilacher 公司产品;矿物填料 TAURIT,哈萨克斯坦考克苏矿业有限公司产品;其他均为橡胶工业通用材料。

2.2 配方

采用轮胎胎面胶、胎侧胶、气密层胶 3 种典型的胶料配方对矿物填料 TAURIT 的基本应用性能进行全面考察。对比配方未添加矿物填料 TAURIT,试验配方在不改变原配方的基础上分别添加 2~10 份矿物填料 TAURIT。

2.2.1 胎面胶配方

对比配方 T-0:天然橡胶 100,硬脂酸 1,氧化锌 4,炭黑 38,白炭黑 15,硫黄 1.8,其他 13.5,合计 173.3。

试验配方 T-2:天然橡胶 100,硬脂酸 1,氧化锌 4,炭黑 38,白炭黑 15,硫黄 1.8,矿物填料 TAURIT 2,其他 13.5,合计 175.3。

2.2.2 胎侧胶配方

对比配方 W-0:天然橡胶 50,顺丁橡胶 50,硬脂酸 1,氧化锌 4,炭黑 50,增粘树脂 3,硫黄 1.2,其他 10.1,合计 169.3。

试验配方 W-5:天然橡胶 50,顺丁橡胶 50,硬脂酸 1,氧化锌 4,炭黑 50,增粘树脂 3,硫黄 1.2,矿物填料 TAURIT 5,其他 10.1,合计 174.3。

2.2.3 气密层胶配方

对比配方 I-0:溴化丁基橡胶 100,硬脂酸 2,氧化锌 3,炭黑 60,硫黄 0.5,均匀剂 40MS 5,其他 2,合计 172.5。

试验配方 I-10:溴化丁基橡胶 100,硬脂酸 2,氧化锌 3,炭黑 60,硫黄 0.5,均匀剂 40MS 5,矿物填料 TAURIT 10,其他 2,合计 182.5。

2.3 主要设备和仪器

1.57 L 密炼机,英国法雷尔公司产品; XK-160A 开炼机,上海橡胶机械厂产品; 100TQLB 平板硫化机,浙江湖州和孚橡胶厂产品; M200E 型橡胶门尼粘度仪、C2000E 型橡胶无转子硫化仪和 T2000E 型拉力机,北京市友深电子仪器有限公司产品; 仿 E115 型橡胶冲击弹性实验仪,天津材料试验机厂产品; MH-74 型阿克隆磨耗试验机,上海中艺机器厂产品; 自动化气密性测试仪器,北京化工大学产品。

2.4 混炼工艺

密炼机预热至 80℃,转子转速 80 r·min⁻¹。

一段密炼:生胶→小料→炭黑→油→排胶。

二段开炼:一段混炼胶→硫黄、促进剂→薄通 5 次→下片。

2.5 性能测试

所有性能均按相应国家标准测试。

3 结果与讨论

3.1 矿物填料 TAURIT 在胎面胶中的应用

3.1.1 混炼特性

矿物填料 TAURIT 对胎面胶混炼特性的影响见表 2。该试验可以考察胶料在混炼过程中,不同加料段密炼机电流值的变化,反映炼胶过程中所耗功率的变化,从而表征矿物填料 TAURIT 对混炼性能的影响。

表 2 矿物填料 TAURIT 对胎面胶混炼特性的影响

项 目	T-0 配方	T-2 配方
一段密炼性能		
生胶捏炼电流值/A	9	9
加小料电流值/A	10	9
加炭黑电流值/A	20	19
加油电流值/A	16	15
排胶温度/℃	152	148
排胶结团性	好	好
二段开炼性能		
压片后胶片外观	光滑	光滑
包辊性	好	好

从表 2 可以看出,在胎面胶配方中,与未加入矿物填料 TAURIT 的 T-0 配方胶料相比,加入 2 份矿物填料 TAURIT 的 T-2 配方胶料在一段密炼时电流值稍小,混炼功率稍低。此外,加入小料后密炼机起负荷速度较快,有效混炼时间可缩短 0.5~1.0 min。在二段开炼过程中,胶料对开炼机包辊良好,无起兜或破碎现象。同时 2 种胶料的吃粉速度及开炼后的胶片外观也无明显差异,均较好。

矿物填料 TAURIT 在混炼中呈现出操作助剂的特性,较低的混炼能耗可以缩短混炼周期,提高混炼生产效率,有助于填料在胶料中混入和分散。这从 T-2 配方胶料在混炼过程中的电流值稍低、起负荷时间明显加快得到证实。

3.1.2 应用性能

矿物填料 TAURIT 对胎面胶物理性能的影响见表 3。

由表 3 可以看出,在胎面胶中,与 T-0 配方胶料相比,加入 2 份矿物填料 TAURIT 的 T-2 配方胶料门尼粘度稍高,门尼松弛面积稍大,但差异不

表 3 矿物填料 TAURIT 对胎面胶物理性能的影响		
项 目	T-0 配方	T-2 配方
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	66	70
门尼松弛数据		
α	-0.5045	-0.4921
t_{70}/s	7	7
t_{80}/s	11	10
截距 K	61.5	65.3
面积 A	1206.4	1334.5
门尼焦烧时间(120 ℃)		
t_5/min	28	31
t_{35}/min	35	39
$\Delta t_{30}/\text{min}$	7	8
硫化仪数据(145 ℃)		
$M_L/(\text{N} \cdot \text{m})$	0.850	0.840
$M_H/(\text{N} \cdot \text{m})$	1.965	1.830
t_{10}/min	7.05	8.08
t_{50}/min	8.98	10.12
t_{90}/min	12.32	13.72
$(t_{90}-t_{10})/\text{min}$	5.27	5.64
硫化胶性能(145 ℃×20 min)		
邵尔 A 型硬度/度	64	65
300%定伸应力/MPa	11.6	11.1
500%定伸应力/MPa	22.3	21.8
拉伸强度/MPa	27.1	27.3
拉断伸长率/%	600	607
拉断永久变形/%	26	31
回弹值/%	56	54
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	109	106
密度/(Mg·m ⁻³)	1.13	1.13
阿克隆磨耗量/cm ³	0.289	0.263

大;门尼焦烧时间稍长,加工安全性能有所提高; t_{10} 较长,胶料流动更充分,充模时间更长;正硫化时间略有延长。硫化胶硬度、定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和密度均相当,拉断永久变形略有增加,撕裂性能、回弹性能无显著差异,磨耗量减小。

3.1.3 小结

从试验数据可以看出,在不改变原胎面胶配方的基础上加入 2 份矿物填料 TAURIT,可有效提高胶料混炼效率;对混炼胶的加工性能、加工安全性能、硫化性能均没有负面影响,对焦烧安全性能有所改善;对硫化胶的物理性能影响不大,硫化胶耐磨性能提高。

3.2 矿物填料 TAURIT 在胎侧胶中的应用

3.2.1 混炼特性

矿物填料 TAURIT 对胎侧胶混炼特性的影响见表 4。

表 4 矿物填料 TAURIT 对胎侧胶混炼特性的影响		
项 目	W-0 配方	W-5 配方
一段密炼性能		
生胶捏炼电流值/A	10	10
加小料电流值/A	9	7
加炭黑电流值/A	20	19
加油电流值/A	16	15
排胶温度/℃	145	147
排胶结团性	好	好
二段开炼性能		
压片后胶片外观	光滑	光滑
包辊性	好	好

在胎侧胶配方中,与未加入矿物填料 TAURIT 的 W-0 配方胶料相比,加入 5 份矿物填料 TAURIT 的 W-5 配方胶料混炼时电流值稍低,起负荷较快,有效混炼时间可缩短 1.0~1.5 min。可见,矿物填料 TAURIT 有助于提高胎侧胶混炼阶段的生产效率。

3.2.2 应用性能

矿物填料 TAURIT 对胎侧胶物理性能的影响见表 5。在胎侧胶配方中,与未加入矿物填料 TAURIT 的 W-0 配方胶料相比,加入 5 份矿物填料 TAURIT 的 W-5 配方胶料混炼胶门尼粘度、门尼松弛面积相近,加工性能差异不大;门尼焦烧时间相近,加工安全性能相当;最小转矩较小,流动性较好; t_{10} 稍长,充模更充分;硫化速度接近;硫化胶硬度相当,300%定伸应力、500%定伸应力明显提高,拉伸强度、拉断伸长率略有降低,撕裂强度无显著差异。

3.2.3 小结

从试验数据可以看出,在不改变原胎侧胶配方的基础上加入 5 份矿物填料 TAURIT,可有效提高胶料混炼效率;对混炼胶的加工性能、加工安全性能、硫化性能均没有负面影响;对硫化胶的物理性能影响不大,使定伸应力略有改善。

表 5 矿物填料 TAURIT 对胎侧胶物理性能的影响

项 目	W-0 配方	W-5 配方
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	52	53
门尼松弛数据		
α	-0.5542	-0.5549
t_{70}/s	7	7
t_{80}/s	11	10
截距 K	48.7	50.3
面积 A	813.9	838.5
门尼焦烧时间(120 ℃)		
t_5/min	39	37
t_{35}/min	44	43
$\Delta t_{30}/min$	5	6
硫化仪数据(145 ℃)		
$M_L/(N \cdot m)$	0.830	0.760
$M_H/(N \cdot m)$	1.715	1.495
t_{10}/min	8.37	8.65
t_{50}/min	10.38	10.48
t_{90}/min	14.32	14.40
$(t_{90} - t_{10})/min$	5.95	5.75
硫化胶性能(145 ℃×20 min)		
邵尔 A 型硬度/度	56	56
300%定伸应力/MPa	5.5	6.0
500%定伸应力/MPa	11.7	12.6
拉伸强度/MPa	20.2	19.3
拉断伸长率/%	755	705
拉断永久变形/%	18	19
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	89	85

3.3 矿物填料 TAURIT 在气密层胶中的应用

3.3.1 混炼特性

矿物填料 TAURIT 对气密层胶混炼特性的影响见表 6。在气密层胶配方中,与未加入矿物填料 TAURIT 的 I-0 配方胶料相比,加入 10 份矿物填料 TAURIT 的 I-0 配方胶料混炼时电流值稍低,密炼机起负荷较快,有效混炼时间比 I-0 配方胶料可缩短 1.0~1.5 min。可见矿物填料 TAURIT 有助于提高气密层胶的混炼效率。

3.3.2 应用性能

矿物填料 TAURIT 对气密层胶物理性能的影响见表 7。

在气密层胶配方中,与未加入矿物填料 TAURIT 的 I-0 配方胶料相比,加入 10 份矿物填料 TAURIT 的 I-10 配方胶料加工性能略好,硫化速度稍慢,硫化胶硬度、300%定伸应力、

表 6 矿物填料 TAURIT 对气密层胶混炼特性的影响

项 目	I-0 配方	I-10 配方
一段密炼性能		
生胶捏炼电流值/A	8	7
加小料电流值/A	7	6
加炭黑电流值/A	15	14
排胶温度/℃	138	136
排胶结团性	好	好
二段开炼性能		
压片后胶片外观	光滑	光滑
包辊性	好	好

表 7 矿物填料 TAURIT 对气密层胶物理性能的影响

项 目	I-0 配方	I-10 配方
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	70	69
门尼松弛数据		
α	-0.6433	-0.6558
t_{70}/s	6	6
t_{80}/s	9	9
截距 K	65.4	65.2
面积 A	828.73	795.58
门尼焦烧时间(120 ℃)		
t_5/min	65	56
t_{35}/min	104	102
$\Delta t_{30}/min$	39	56
硫化仪数据(145 ℃)		
$M_L/(N \cdot m)$	0.540	0.520
$M_H/(N \cdot m)$	1.240	1.240
t_{10}/min	6.42	5.78
t_{50}/min	17.30	16.92
t_{90}/min	39.68	41.08
$(t_{90} - t_{10})/min$	33.26	35.30
硫化胶性能(150 ℃×45 min)		
邵尔 A 型硬度/度	55	57
300%定伸应力/MPa	4.53	4.53
500%定伸应力/MPa	7.46	7.18
拉伸强度/MPa	9.83	9.28
拉断伸长率/%	734	724
拉断永久变形/%	21	25
气密性		
透气系数×10 ¹⁷ /(m ² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)	0.917	1.058
相关因数	0.99872	0.99926

500%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和拉断永久变形差异不大。由于含胶率降低了 3.2%,透气系

数略大,但差异很小,总的来看二者气密性都较好。

3.3.3 小结

从试验数据可以看出,在不改变原气密层胶配方的基础上加入 10 份矿物填料 TAURIT,可有效提高胶料混炼效率;混炼胶加工性能稍好,焦烧时间略短,硫化速度稍慢;对硫化胶的物理性能影响不大;在含胶率降低的情况下气密性仍保持较好水平。

4 结论

(1)与炭黑、白炭黑等传统填料相比,矿物填料 TAURIT 天然环保,具有价格优势。

(2)在不改变胎面胶、胎侧胶、气密层胶原配方的基础上,加入 2~10 份矿物填料 TAURIT,可有效提高胶料混炼效率。

(3)在胎面胶、胎侧胶配方中,矿物填料 TAURIT 的加入,对混炼胶的加工性能、加工安全性能、硫化性能,硫化胶的物理性能均没有负面影响。

(4)加入矿物填料 TAURIT,胎面胶的耐磨性能适当提高,气密层胶在含胶率降低的情况下气密性仍保持较好。总的看来,矿物填料 TAURIT 在胎面胶和气密层胶中的应用有很大的发展空间。

预计 2010 年第 4 季度泰国橡胶出口量减小 10%

自 2010 年 10 月 1 日起泰国提高橡胶出口关税,橡胶价格会受此影响而走高,每吨可能上涨 100 美元。

按照新税收制度,出口税将和交易价格相关,如果橡胶出口价格在每千克 80~100 泰铢,橡胶出口关税为每千克 3 泰铢;如果价格低于上述水平,则出口关税为每千克 2 泰铢;但如果价格超过 100 泰铢,则出口关税为每千克 5 泰铢。而之前的橡胶出口关税固定为每千克 1.4 泰铢。据称,实行新出口关税政策带来的收入将用于组建一个基金,以便在橡胶价格大幅下滑的时候干预市场并为农户提供扶持措施。

泰国是全球最大的橡胶生产国和出口国,2009 年出口橡胶 270 万 t。从 2010 年年初以来已出口橡胶 160 万 t,高于 2009 年同期的 150 万 t。由于天气条件恶劣,预期 2010 年泰国橡胶出口量仍为 270 万 t 左右。随着泰国橡胶价格走高,可能会导致泰国橡胶竞争力下降,估计部分买家将转向印尼和马来西亚橡胶市场。目前 10 月船期的泰国 RSS3 等级橡胶 FOB 价约为每吨 3550 美元,STR20 等级橡胶报价约为 3480 美元。而印尼 SIR20 和马来西亚 SMR20 等级橡胶目前报价分别在每吨 3330 美元和 3430 美元左右。

贸易商称,预计 2010 年第 4 季度泰国橡胶出

口量会大幅下滑,因为买家在 9 月之前已尽量采购国货,以避免支付更高的税负。而泰国橡胶出口商未来怎样调整售价来抵消出口成本增加的影响还是未知数。泰国南部一大型出口商表示,由于新税制存在不确定性,该厂已经停止供应 10 月船期以后的橡胶。

泰国乳胶协会称,估计在第 4 季度泰国橡胶出口量至少减小 10%,而通常每年的这个时候正是橡胶出口的旺季。泰国橡胶出口量减小将影响全球橡胶供应量。

预计 2011 年泰国橡胶产量将增至 330 万 t,高于 2010 年的 300 万 t。此外,2011 年泰国橡胶树种植面积还将增加 12.8 万 hm^2 ,这些橡胶树将在 2017 年出产胶乳。泰国乳胶协会称,泰国政府应该支持国内汽车和轮胎行业,加大投资,增大橡胶用量,以便抵消出口量缩减的影响。宇虹

▲2009~2010 财年,缅甸橡胶出口量同比增长 1 倍,达到 7.8 万 t,创汇 1.35 亿美元。而上一财年橡胶出口量 3.9 万 t,货值 7300 万美元。缅甸橡胶 90%通过边境销往中国,主要产自缅甸克伦邦、孟邦和德林达依省。其它出口目的地还有印度、马来西亚、斯里兰卡、韩国和越南等。

朱永康