

纳米高岭土在矿用卡车轮胎中的应用

孙义高 艾博 姚翔 余刚

(中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院,北京 100083)

摘要 将纳米高岭土(NK)改性后应用于矿用卡车轮胎的胶料中,在天然橡胶与丁苯橡胶共混为基底条件下,探讨 NK 与炭黑、白炭黑的协同作用及其对传统矿用卡车轮胎胎面胶性能的影响。结果表明,添加 NK 之后,矿用卡车轮胎胎面胶的硬度基本保持不变,定伸应力、拉伸强度和扯断伸长率都略有提升,但撕裂强度下降,在 NK 用量为 15 份,老化后的条件下,矿用卡车轮胎胎面胶的硬度为 68H,300%定伸应力为 15.18MPa,拉伸强度为 19.56MPa,扯断伸长率为 398%,但撕裂强度为 48.00kN/m(未老化条件下),比没有添加 NK 的轮胎胎面胶下降 31.03%。添加 NK 后,打破了高填充量的炭黑、白炭黑对橡胶分子链的围困作用,胎面胶的动态生热减少。

关键词 纳米高岭土,橡胶,矿用卡车轮胎,力学性能,动态性能

Application of nanokaolin in the tire for mining truck

Sun Yigao Ai Bo Yao Xiang She Gang

(School of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining & Technology,
Beijing 100083)

Abstract Under the condition of natural rubber mixed with styrene-butadiene rubber as mixground, the nano-kaolin (NK) was modified and applied to the rubber material of mining truck. The synergistic effects of NK, carbon black and white carbon black on the performance of traditional tires were discussed. After adding NK, the results showed that the hardness of tire tread glue was basically unchanged. The modulus, tensile strength and elongation at break all increased slightly, but the tear strength decreased. After filling 15 NK, the hardness of tread rubber of mining truck tires was 68H, 300% modulus was 15.18MPa, the tensile strength was 19.56MPa and the elongation at break was 398% under the conditions of aging. But the tear strength was 48.00kN/m (under non-aging conditions), it was 31.03% lower than tyre tread rubber without NK. After adding NK, it broke the trapping effect on the high filled carbon black and silica to the rubber molecular chain. Meanwhile, the loss modulus and lag factor were also significantly reduced, with the dynamic heat generation decreased.

Key words nano-kaolin, rubber, mining truck tire, mechanical property, dynamic property

矿用卡车行驶速度较慢,但路面较为粗糙、尖锐,车胎载重高,生热较大,严苛的行驶环境会造成矿用卡车轮胎发生切割、掉块,小块的胎面橡胶发生剥落或撕裂。因此,矿用卡车轮胎需要优异的胎面耐磨耗、较高的耐撕裂性、低生热和低滚动阻抗性能,并同时满足较高的翻修次数要求^[1-5]。为满足这些要求,通常采用天然橡胶与丁苯橡胶共用为基底、炭黑与白炭黑共用为填料,来制备矿用卡车轮胎的胎面胶。粘土因其天然纳米属性,在补强聚合物方面具有优秀的潜力,在各种橡胶制品中的应用由来已久^[6-16]。粘土因其丰富的储量、低廉的价格,有望成为昂贵传统填料的替代品。本研究将沿用这一

基本配方,采用 80 份天然橡胶与 20 份丁苯橡胶共混为基底,在填充 40 份炭黑与 20 份白炭黑的基础上,继续添加少量改性纳米高岭土(NK),探讨板状高岭土与球状的炭黑、白炭黑的填料协同效应,及其对传统矿用卡车轮胎胎面胶的性能优化。

1 实验部分

1.1 原料与设备

NK,上海麒祥化工有限公司;天然橡胶、丁苯橡胶 1502,中国石化齐鲁石油化工公司;氧化锌、硬脂酸、防老剂 4020、防老剂 RD、臭氧防护蜡,江苏圣奥化学科技有限公司;环烷油 V700、Si69、硫磺、促进

基金项目:国家自然科学基金(41602171);北京市自然科学基金(8164062);北京市科技新星计划(2015B081)

作者简介:孙义高(1992-),男,硕士,主要研究方向为矿产资源综合利用。

剂 NS、促进剂 DPG、促进剂 CTP,山东阳谷华泰化工股份有限公司;炭黑、白炭黑,濮阳市卡博特有限公司。

开炼机(XK-160 型)、平板硫化机(XLB-350×350 型),上海齐才有限公司;门尼粘度计(MZ-4016B 型),江苏明珠试验机械有限公司;硫化仪(EZMFR-100 型),上海诺甲仪器仪表有限公司;电子拉力仪(TCS-2000 型),高铁科技股份有限公司;动态热机械性能分析仪(DMA242 型),德国耐驰公司。

1.2 样品的制备

称取天然橡胶 80 份(质量分数,下同)、丁苯橡胶 1502 20 份采用开炼机(XK-160 型,上海齐才有限公司)塑化之后,依次加入氧化锌 3.75 份、硬脂酸 2 份、防老剂 4020 2 份、防老剂 RD 2 份、臭氧防护蜡 3 份、环烷油 V700 9 份、Si69 1 份、硫磺 1.875 份、促进剂 NS 1.5 份、促进剂 DPG 0.5 份、促进剂 CTP 0.1 份、炭黑 40 份、白炭黑 20 份和高岭土(变量),混炼均匀后,在开炼机上需要打 3 次三角包,薄通 3 次后出片,放置 6h 后,测试硫化性能,采用平板硫化机(XLB-350×350 型,上海齐才有限公司)模压成型,硫化工艺为 15MPa,90min,硫化成型后,即制得矿用卡车轮胎胎面胶,放置 12h 后测试性能。

1.3 样品的测试

采用门尼黏度计(MZ-4016B 型,江苏明珠试验机械有限公司)对样品的门尼黏度及焦烧进行测试。采用硫化仪(EZMFR-100 型,上海诺甲仪器仪表有限公司)测试样品的硫化性能。采用电子拉力仪(TCS-2000 型,高铁科技股份有限公司)对样品的静态机械性能进行测试。采用动态热机械性能分析仪(DMA242 型,德国耐驰公司)对样品的力学性能进

行测试,温度扫描采用拉伸模式,测试频率 10Hz,静态应变幅度为 5%,动态应变幅度为 0.25%,升温速率 3℃/min,应力应变扫描采用拉伸模式,测试频率 2Hz,测试温度为 60℃,应变扫描范围为 0.1%~30%。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

15 份 NK 用量的矿用卡车轮胎胎面胶的 SEM 图见图 1。从图可以看出,较高填充份数的炭黑、白炭黑会在基体中形成聚结体,对橡胶基体具有较好的圈闭作用,形成丰富的包容胶,在添加 15 份板状 NK 填料条件下,在混炼过程中会起到搅动作用,打破炭黑、白炭黑的圈闭作用,造成复合材料中包容胶的体积分数降低,圈闭胶经释放转变成自由态的橡胶,降低了胎面胶的动态生热及滞后效应,有助于延长其使用寿命。

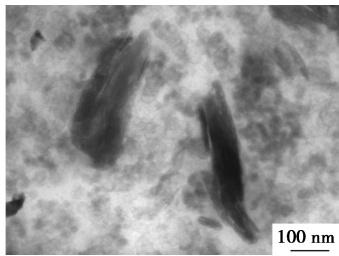


图 1 15 份 NK 用量的矿用卡车轮胎胎面胶的 SEM 图

2.2 力学性能分析

不同 NK 用量的矿用卡车轮胎胎面胶的力学性能见表 1。从表 1 可知,随着 NK 用量的增大,矿用卡车轮胎胎面胶的硬度基本保持不变,定伸应力、拉伸强度和扯断伸长率都略有提升,但撕裂强度迅速恶化,在 NK 用量为 15 份,老化后的条件下,矿用卡

表 1 不同 NK 用量的矿用卡车轮胎胎面胶的力学性能^①

NK 用量/份	0		5		10		15	
	老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后
硬度/H	64	68	64	68	63	68	63	68
50%定伸应力/MPa	1.53	1.84	1.56	1.95	1.55	2.06	1.57	2.04
100%定伸应力/MPa	2.75	3.74	2.82	3.89	2.89	4.18	2.95	4.28
200%定伸应力/MPa	6.98	9.10	7.13	9.50	7.35	9.86	7.44	9.98
300%定伸应力/MPa	12.38	14.59	12.42	14.89	12.39	14.96	12.41	15.18
拉伸强度/MPa	22.96	20.32	23.17	20.11	23.67	19.89	23.55	19.56
扯断伸长率/%	481	421	489	413	497	402	502	398
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	69.60	—	62.15	—	55.68	—	48.00	—

注:①老化条件为 105℃,老化 48h。

车轮胎胎面胶的硬度为 68H, 300% 定伸应力为 15.18MPa, 拉伸强度为 19.56MPa, 扯断伸长率为 398%, 但撕裂强度为 48.00kN/m(未老化条件下), 比没有添加 NK 的轮胎胎面胶下降 31.03% 之多。与球形的炭黑、白炭黑填料相比, 板状的 NK 具有更好的圈闭作用, 可以较好地限制橡胶分子链的运动, 限制在某一小范围内, 因此矿用卡车轮胎胎面胶的定伸应力得到提高, 但在与白炭黑共用的条件下, 尽管都经过良好改性, 但两者同为有机表面, NK-白炭黑的填料界面结合依然较弱。因此, 在撕裂过程中, 裂纹极易在 NK-白炭黑结合界面扩展, 造成复合材料的撕裂强度迅速恶化。

2.3 动态力学性能分析

丁苯橡胶与天然橡胶具有良好的混溶性, 混合后的橡胶体系交联网络结构均匀, 生热低^[17-18]。矿用卡车轮胎胎面胶动态性能随温度变化曲线见图 2。从图可以看出, 随着温度升高, 原先在平衡位置的高分子链段加强热运动, 橡胶大分子得以恢复柔而长的状态, 在拉伸过程中更容易实现折叠-拉直-折叠的循环转化, 链段之间的摩擦也降低, 因此矿用卡车轮胎胎面胶的储能模量、损耗模量和滞后因子均随温度升高呈逐渐下降态势, 在 60℃ 条件下, 矿用卡车轮胎胎面胶的储能模量为 10.4MPa, 损耗模量为 0.14MPa, 滞后因子为 0.115。这是因为保持原有 20 份炭黑、40 份白炭黑用量不变的条件下, 添加 15 份 NK 后, 胎面胶中的橡胶体积份数降低, 橡

胶制品逐渐由柔性转向刚性, 因此拉伸强度有所增大; 同时, 高填充份数的炭黑、白炭黑会在基体中形成聚结体, 对橡胶基体具有较好的圈闭作用, 形成丰富的包容胶; 由于 NK 为板状形态, 在混炼过程会起到搅动作用, 打破炭黑、白炭黑的圈闭作用, 造成矿用卡车轮胎胎面胶中包容胶的体积分数降低, 在动态拉伸的过程中降低了材料中的储能模量, 另外圈闭胶经释放转变成自由态的橡胶, 导致矿用卡车轮胎胎面胶的损耗模量和滞后因子也有所降低, 降低了动态生热及滞后效应, 有助于延长矿用卡车轮胎胎面胶的使用寿命。

矿用卡车轮胎胎面胶动态性能随应变变化曲线见图 3。从图可以看出, 随着应变的增大, 填充 15 份 NK 之后, 矿用卡车轮胎胎面胶的储能模量、损耗模量比只填充炭黑、白炭黑的原胎面胶(见图中 NK-0)低, 并均呈逐渐下降态势, 但滞后因子虽也呈缓慢下降态势却要比原胎面胶高, 在应变 20% 条件下, 矿用卡车轮胎胎面胶的储能模量为 1.2MPa, 损耗模量为 0.032MPa, 滞后因子为 0.16。这主要因添加板状 NK 后破坏了高填充炭黑、白炭黑形成的包容胶体系, 原有的包容胶释放出来转变成自由态, 同样参与动态应变, 在循环应变过程中, 随着填料网络的不断打散重组, 填料与填料之间形成的包容胶被释放出来, 原先固结的包容胶也参与形变, 导致矿用卡车轮胎胎面胶的储能模量、损耗模量和滞后因子下降, 这是典型的 payne 效应, 在损失少量的储能

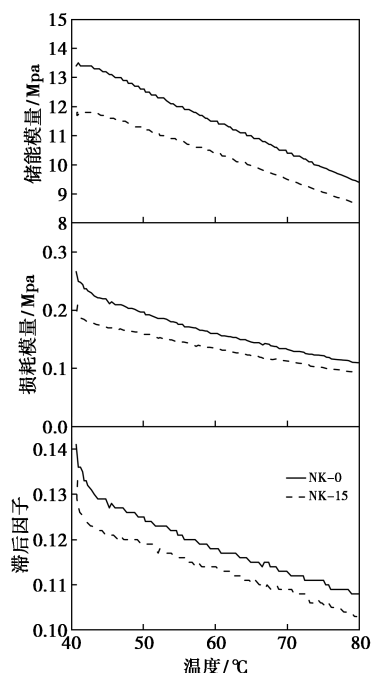


图 2 矿用卡车轮胎胎面胶动态性能随温度变化曲线图

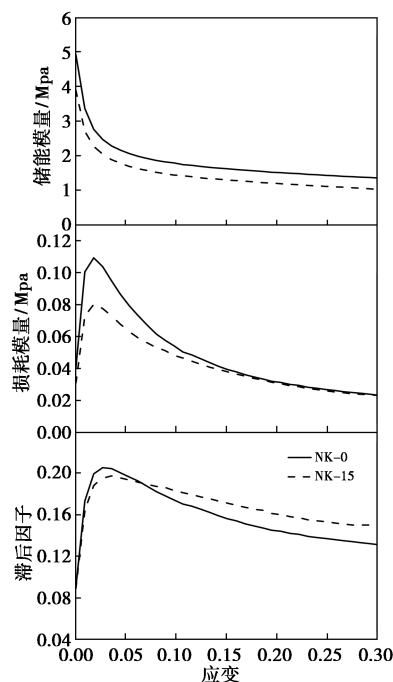


图 3 矿用卡车轮胎胎面胶动态性能随应变变化曲线图

模量的代价下,矿用卡车轮胎胎面胶的损耗模量却有显著改善,同时在小应变范围内,矿用卡车轮胎胎面胶的滞后因子也有不同程度的改善。

3 结论

以天然橡胶与丁苯橡胶共混为基底的条件下,添加 NK,成功制得矿用卡车轮胎胎面胶,探究 NK 与炭黑、白炭黑的协同作用及改善矿用卡车轮胎胎面胶的力学性能。添加 NK 之后,矿用卡车轮胎胎面胶的硬度基本保持不变,定伸应力、拉伸强度和扯断伸长率都略有提升,但撕裂强度下降,在 NK 用量为 15 份,老化后的条件下,矿用卡车轮胎胎面胶的硬度为 68H,300%定伸应力为 15.18MPa,拉伸强度为 19.56MPa,扯断伸长率为 398%,但撕裂强度为 48.00kN/m(未老化条件下),比没有添加 NK 的轮胎胎面胶下降 31.03%。添加 15 份 NK 条件下,打破了高填充炭黑、白炭黑对橡胶分子链的圈闭作用,部分包容胶释放出来,虽然矿用卡车轮胎胎面胶的储能模量、损耗模量和滞后因子略有所下降,但削弱了胎面胶的动态生热现象,有助于延长矿用卡车轮胎胎面胶的使用寿命。

参考文献

- [1] 郑仙群.全球大型矿用工程轮胎需求与供给分析及中国巨型工程轮胎制造商的对策[J].中国橡胶,2008,24(8):25-29.
- [2] 丁震,王铁军,孟峰,等.巨型矿用轮胎全寿命管理研究[J].中国煤炭,2014(z1):125-129.
- [3] 阎岩,赵红.浅析提高矿用汽车轮胎使用寿命的途径[J].黄金,2006,27(3):31-34.
- [4] 程玉军.矿用车辆轮胎的磨损分析与维护措施[J].机电产品开发与创新,2013,26(4):62-63.
- [5] 焦继海.矿用轮胎的损坏与对策[J].矿山机械,1989(5):31-33.
- [6] Varghese S, Karger-Kocsis J. Melt-compounded natural rubber nanocomposites with pristine and organophilic layered silicates of natural and synthetic origin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91(2): 813-819.
- [7] Teh P L, Mohd Ishak Z A, Hashim A S, et al. On the potential of organoclay with respect to conventional fillers (carbon black, silica) for epoxidized natural rubber compatibilized natural rubber vulcanizates[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 94(6): 2438-2445.
- [8] Bala P, Samantaray B K, Srivastava S K, et al. Organomodified montmorillonite as filler in natural and synthetic rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(6): 3583-3592.
- [9] Alex R, Nah C. Preparation and characterization of organo-clay-rubber nanocomposites via a new route with skim natural rubber latex[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(4): 3277-3285.
- [10] Valsecchi R, Viganò M, Levi M, et al. Dynamic mechanical and rheological behavior of fluoroelastomer-organoclay nanocomposites obtained from different preparation methods[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(5): 4484-4487.
- [11] Privalko V P, Ponomarenko S M, Privalko E G, et al. Thermoelectricity and stress relaxation behavior of polychloroprene/organoclay nanocomposites[J]. European Polymer Journal, 2005, 41(12): 3042-3050.
- [12] Sridhar V, Tripathy D K. Barrier properties of chlorobutyl nanoclay composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(6): 3630-3637.
- [13] Burnside S D, Giannelis E P. Nanostructure and properties of polysiloxane-layered silicate nanocomposites[J]. Journal of Polymer Science Part B (Polymer Physics), 2000, 38(12): 1595-1604.
- [14] Gatos K G, Thomann R, Karger-Kocsis J. Characteristics of ethylene propylene diene monomer rubber/organoclay nanocomposites resulting from different processing conditions and formulations[J]. Polymer International, 2004, 53(8): 1191-1197.
- [15] Chang Y, Yang Y, Ryu S, et al. Preparation and properties of EPDM/organomontmorillonite hybrid nanocomposites[J]. Polymer International, 2002, 51(4): 319-324.
- [16] Acharya H, Pramanik M, Srivastava S K, et al. Synthesis and evaluation of high-performance ethylene-propylene-diene terpolymer/organoclay nanoscale composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93(5): 2429-2436.
- [17] 徐文总,郝文涛,马德柱,等.丁苯橡胶/天然橡胶复合体系动态力学性能[J].应用化学,2001,18(1):44-47.
- [18] 马德柱,郝文涛,徐文总,等.不同链化学结构丁苯橡胶与天然橡胶相容性研究[J].高分子学报,2001(2):153-156.

收稿日期:2017-05-12

修稿日期:2018-06-29