

纳米高岭土在矿用卡车轮胎中的应用及增强机理

张志亮 刘钦甫* 姚 翔 张士龙

(中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院,北京 100083)

摘 要 将纳米改性高岭土(NK)应用于矿用卡车的轮胎中,全面评价了其对于轮胎混炼胶加工性能、耐久性、机械力学性能的影响,并对 NK 与炭黑(CB)配合增强的机理进行了探讨。研究表明,NK 作为二维填料,可对原有的 CB 填料网络进行分割,两者互相促进分散,优化整个填料网络系统。与单一仅填充 CB 相比,填充 NK 之后,混炼胶加工性能得到了有效优化;低应变范围内的定伸应力、储能模量仅有微弱降低,但耐空气老化性能大幅加强。因此,可以使用 NK 少量代替 CB,在保持性能相当的同时,提升其经济效益。但填充 NK 同时会造成撕裂强度、拉升强度、动态生热、磨损等性能的恶化,需进一步加以解决。

关键词 纳米改性高岭土,矿用卡车轮胎,加工性能,耐久性,动态力学性能

Application and enhancement mechanism of NK in the mining truck tire

Zhang Zhiliang Liu Qinfu Yao Xiang Zhang Shilong

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

Abstract The clay could be use as polymer filler due to its natural nano size. The nano modified kaolin(NK) was applied into mining truck tire. The processing properties, durability, dynamic mechanical properties of tire compound filled with NK were investigated. And the cooperation between NK and carbon black (CB) was also studied. The experiment showed that: as a typical two dimensional filler, NK could separate the original CB filler net, the dispersion of NK and CB were improved by each other, the whole filler-net was promoted. Compared with CB filled only, the processing properties of compound filled with NK and CB were improved. The stress as low strain, storage module reduced only a little. And the anti air aging properties were strengthened. Therefore, the CB could be partly replaced by NK to improve economic efficiency. But at same time, filling NK could result into the decreasing of tear strength, tensile strength and the increasing of dynamic heating build and DIN wear, which should be resolved by other means.

Key words nano modified kaolin, mining truck tire, processing property, durability property, dynamic mechanical property

短距离的矿用卡车并不具有长距离运输功能,一般只在矿区使用,行驶路面恶劣,多为碎石路面甚至有无路面的情况,要求全矿轮胎胎面硬度高、强度大,因此多采用炭黑(CB)填充的纯丁苯橡胶作为胎面胶^[1-6]。自日本本田公司合成了粘土-尼龙复合材料以来,粘土因其天然的纳米尺寸,在填料领域得到了广泛深入的研究。高岭土作为一种典型的纳米粘土,单片层由硅氧四面体和铝氧八面体 1:1 构成,其中暴露的铝氧面富含羟基官能团,具有较高的反应活性^[1-3,7-8]。将高岭土经过纳米化处理,同时通过改

性在其表面接枝所需的有机官能团,以解决无机-有机复合物界面不相容的问题,即制得纳米改性高岭土(NK)。本研究在保持填料比例 60 份不变的情况下,使用 NK 部分代替 CB 填充丁苯橡胶,研究 NK 填充比例对全矿卡车轮胎加工性能、耐久性、动态力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

实验所用改性纳米高岭土(NK)由上海麒祥化

基金项目:山西省科技重大专项(20181101003);国家自然科学基金重点项目(51034006)

作者简介:张志亮(1986-),男,博士研究生,主要从事应用矿物学研究。

联系人:刘钦甫(1964-),男,教授,主要从事矿物学研究。

工有限公司提供,具有杂质少、粒径小、六方片状形貌良好、表面活性高的特点,是一种纳米级高岭土活性填料。丁苯橡胶(SBR-1502,工业纯),齐鲁石化;氧化锌(化学纯),阿拉丁(上海)有限公司;硬脂酸(化学纯),阿拉丁(上海)有限公司;防老剂 RD(工业纯),中国石化有限公司;环烷油(工业纯),新疆克拉玛依石化公司;硫磺(工业纯),山东尚舜化工有限公司;促进剂 NS(工业纯),山东尚舜化工有限公司。

所用仪器详见表 1。

表 1 橡胶性能测试标准与设备

测试性能	测试条件	测试设备
门尼黏度	GB/T 1232.1—2000	江苏明珠试验机械有限公司
门尼焦烧	GB/T 1233—2008	MZ-4016B 型门尼黏度计
硫化特性	GB/T 16584—199	上海诺甲仪器仪表有限公司 EZMFR-100 硫化仪
拉伸性能	GB/T 528—2008	高铁科技股份有限公司
撕裂强度	GB/T 529—2008	TCS-2000 型电子拉力机
硬度	GB/T 531—1999	江苏明珠试验机械有限公司 LX-A 硬度计
热氧老化	GB/T 3512—2001	江苏明珠试验机械有限公司 4010A 型热氧老化机
压缩生热 实验机	GBT 1687—1993	高铁科技股份有限公司 RH-2000
DIN 磨耗	GB/T 9867—2008	高铁科技股份有限公司
密度	—	江苏明珠试验机械有限公司 MZ-4025
开炼机	—	上海齐才 XK-160
平板硫化机	—	上海齐才 XLB-350×350mm
DMA	—	德国耐驰公司 DMA242 型分析仪
TEM	—	FEI Tecnai G2 F30 S-TWIN 高分辨透射电子显微镜

1.2 实验方法

轮胎配方为:丁苯橡胶(SBR-1502)100 份、氧化

锌 6.25 份、硬脂酸 1 份、防老剂 5.5 份、填充油 11 份、硫磺 1.98 份、促进剂 1.7 份,填料为变量。

橡胶的加工测试标准及设备如表 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 加工性能研究

为全面评价 NK 对轮胎混炼胶的加工性能的影响,本研究同时测试了混炼胶的门尼焦烧及硫化曲线,其结果如表 2 所示。由表可见,在保持填料总份数不变的情况下,随着 NK 用量的增大,混炼胶的门尼黏度逐渐降低,而最小扭矩的变化也呈现出同样趋势。在填充 15 份 NK 时,与填充 60 份 CB 时相比,门尼黏度下降了 8.9%,最小扭矩降低了 9.6%。因此填充 NK 后,使的混炼胶更易流动,在模压过程中更易流动充模。随着 NK 用量增大,混炼胶的最大扭矩(MH)、最小扭矩(ML)和扭矩差(MH-ML)均逐渐降低。这是因为 CB 的表面富含各种有机官能团,可以在硫化过程中与橡胶大分子链发生键合反应,从而极大提高交联密度。而 NK 表面为无机表面,尽管经过纳米改性,其表面活性与 CB 相比依然较弱。因此随着 NK 用量增大,CB 用量减少,硫化前的混炼胶的最小扭矩(ML)降低,硫化后复合材料的交联密度降低,MH 及 MH-ML 随之降低。NK 用量对混炼胶硫化速度的影响不大。随着 NK 用量增大,混炼胶的各门尼焦烧时间和硫化时间略有波动,但整体变化不大。尽管高岭土是一种典型的酸性填料,但经过纳米改性之后,并未显著减缓硫化速率,尤其是正硫化时间(T90)还有稳步缩减,保证了生产效率。高岭土因富含硅铝,其填料自身密度也比 CB 较大。因此在填充 NK 之后,复合材料的比重也随着 NK 填充份数的增大而略有提高,但整体变化不明显。在填充 15 份 NK 时,其比重与只填充的 CB 混炼胶相比,仅仅提高了 2.5%。

表 2 NK 填充矿用卡车轮胎的加工性能

填料/份		门尼 黏度	门尼焦烧/min			比重	硫化时间/min		硫化扭矩/(N·m)		
CB	NK		T5	T35	T35-T5		T10	T90	ML	MH	MH-ML
60	0	65.0	34.73	40.32	5.59	1.146	5.30	2.35	15.76	13.41	2.35
55	5	63.8	36.98	41.65	6.77	1.157	5.46	2.25	14.99	12.74	2.25
50	10	60.7	37.47	43.57	6.10	1.163	5.68	2.13	14.66	12.53	2.13
45	15	59.2	33.58	39.40	5.82	1.175	5.12	2.04	14.25	12.21	2.04

2.2 耐久性能研究

本实验从热老化、压缩生热和滚动磨耗 3 个方

面全面考察了 NK 对矿用卡车轮胎的耐久性能影响。其中复合材料在老化前后拉伸性能的变化如

表 3 所示。

表 3 NK 填充全矿轮胎的耐热老化性能

填料/份	CB	60		55		50		45	
	NK	0		5		10		15	
老化处理		老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后
Shore A 硬度/HA		66	73	65	73	66	72	66	72
50%定伸应力/MPa		1.59	2.21	1.56	2.19	1.54	2.26	1.51	2.18
100%定伸应力/MPa		2.72	4.18	2.63	4.26	2.56	4.31	2.49	4.04
200%定伸应力/MPa		7.29	10.84	6.79	10.65	6.45	10.42	5.91	9.46
300%定伸应力/MPa		12.94	17.80	11.97	17.02	11.48	16.57	10.30	14.86
拉伸强度/MPa		23.81	20.36	22.89	20.46	21.94	20.55	22.64	19.78
扯断伸长率/%		490	338	496	359	504	371	542	394

由表 3 可知,就未老化前的力学性能而言,随着 NK 填充份数的增大,复合材料的定伸应力、拉伸强度逐步降低,这与加工性能的分析结果相一致。这是由于 NK 表面活性弱于 CB,硫化橡胶的交联密度降低而导致的^[9]。但值得强调的是,在低应变范围内,复合材料的强度恶化并不显著。与纯 CB 填充时相比,填充 15 份 NK 时,复合材料的 50%和 100%定伸应力仅降低了 5.0%和 8.5%。与球形的 CB 相比,NK 作为二维的纳米填料,其宽大的二维表面为高分子链在其表面的滑动,提供了较大的位移空间。因此随着 NK 用量的增大,复合材料的扯断伸长率逐渐增大。与纯 CB 填充时相比,填充 15 份 NK 时,复合材料的扯断伸长率提高了 10.6%。

经过老化之后,橡胶交联网络打破重组。长而软的大分子链断裂,变成短而硬小分子链,然后重新键合,形成刚性的交联网络,宏观上即表现为硬度和定伸应力增大。如表 3 所示,老化之后,各复合材料的硬度、定伸应力增大,但拉伸强度和扯断伸长率降低。以拉伸强度和扯断伸长率作为考察标准,老化前后其变化越小,则材料的抗热老化性能越好。在填充 15 份 NK 时,老化后复合材料的拉伸强度和扯断伸长率分别为老化前的 87.36%、72.69%。而只填充 CB 的原配方复合材料,这一数值分别是 85.5%、69.0%。说明在填充 NK 之后,复合材料的

抗热老化性能有所提高。

为进一步全面考察 NK 对轮胎复合材料抗热老化性能的影响,对复合材料在不同老化时间下撕裂强度的变化也进行了研究,其结果如图 1 所示。由图可知,随着 NK 填充份数的增大,复合材料的抗撕裂强度逐渐降低,但在填充 15 份时回升至 43.89kN/m,但与纯 CB 填充时相比仍然降低了 11.4%。随着老化时间延长,只填充 CB 的复合材料的撕裂强度急剧下降。但在添加 NK 之后,老化的影响逐渐减弱,撕裂强度的下降速率减缓。撕裂结果分析表明,填充 NK 有助于提高复合材料的抗热老化性能,与拉伸性能的分析结果一致。这是因为填充 NK 之后,氧气在基体内部扩散时需不断绕开板状高岭石,延长了气体扩散路径,从动力学角度提高了氧气分子在基体内部扩散的难度,因此提升了复合材料的抗老化性能。

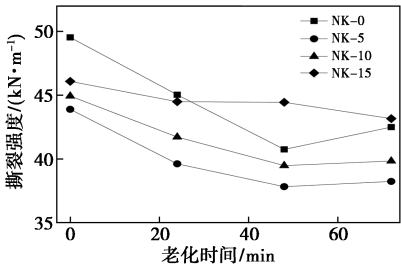


图 1 NK 填充全矿轮胎的老化撕裂性能与时间的关系

NK 填充矿用卡车轮胎的压缩生热及磨损性能如表 4 所示。由表可知,随着 NK 用量的增大,复合材料的终动压缩变形率、永久变形逐渐增大,这与机械力学性能中扯断伸长率的结果分析相一致。与球形的 CB 相比,二维的 NK 填料为橡胶分子链在其表面的滑动提供了更大的位移空间,所以终动压缩变形率及永久变形逐渐增大。而随着 NK 用量的增大,底部压缩升温逐渐降低。体积磨损量随着 NK 用量的增大而逐渐提高,与硫化曲线的最大扭矩、拉

表 4 NK 填充全矿轮胎的耐循环性能

填料/份数	CB	60	55	50	45
	NK	0	5	10	15
终动压缩变形率/%		11.56	11.61	11.68	12.72
压缩底部升温/℃		28.20	27.32	26.50	26.60
移动压缩变形率/%		10.45	10.53	10.31	10.89
静压变形率/%		18.80	18.62	18.30	18.90
永久变形率/%		2.767	3.791	4.743	4.743
体积磨损量/cm ³		11.51	12.15	13.22	13.91

伸强度、定伸应力的变化结果相一致。这是由于 NK 与 CB 相比,表面活性位点较少,与橡胶分子链的键合较弱。因此在滚动磨损过程中,基体与填料更易发生脱离,使得体积磨损量上升。

2.3 动态力学性能研究

本研究分别测试了复合材料的动态力学性能的温度变化曲线(图 2)及应变变化曲线(图 3),以更全面地考察 NK 在矿用卡车轮胎中的应用。其中温度扫描测试频率为 10Hz,静态应变幅度为 5%,动态应变幅度为 0.25%,升温速率为 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%。

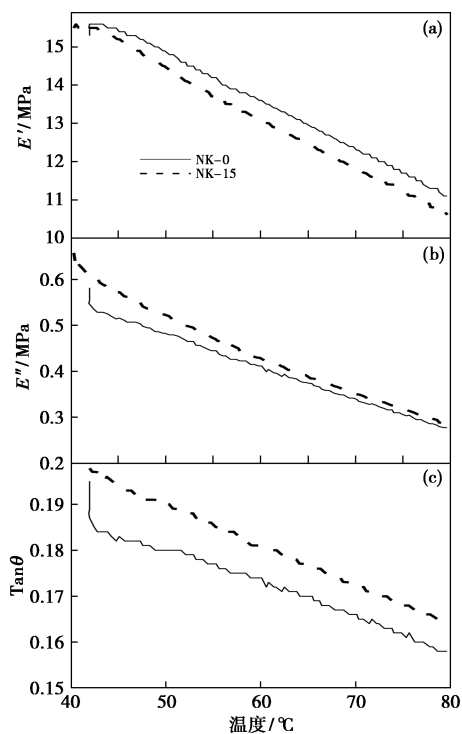


图 2 NK 填充全矿轮胎温度动态力学性能曲线

由图 2 可见,在温度曲线测试中,试样静态应变幅度为 5%,动态应变幅度为 0.25%,均为小应变范围。静态力学性能中,小应变范围时,填充 NK 的复合材料的定伸应力的下降非常微弱。与纯 CB 填充相比,填充 15 份 NK 复合材料在 5% 的动态拉伸中的储能模量(E')也略有下降,但下降幅度十分微弱。在填充 NK 之后,复合材料的滞后因子($\tan\theta$)和耗能模量(E'')有所增大,因此滞后效应和动态生热略有提高。而根据压缩生热的结果可知,在循环压缩后,填充 NK 复合材料的底部温升反而较低。这说明,尽管 NK 会增大复合材料的动态生热,但高岭石晶体同时提高了橡胶试样的导热率,产热的及

时散发,使底部温升下降。

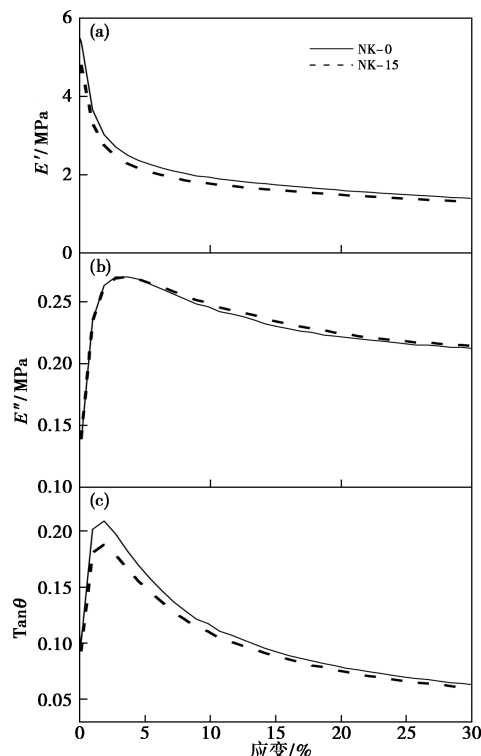


图 3 NK 填充全矿轮胎的应变动态力学性能曲线

在低应变下,复合材料的填料网络会发生轻微变形,但不会彻底打破,填料颗粒之间发生摩擦,耗能模量随着应变增大而逐渐增大。而当应变超过某个阈值,在拉伸过程中,填料颗粒间距较大,填料网络被破坏,填料颗粒之间不再发生摩擦,耗能模量和 $\tan\theta$ 随应变增大而逐渐降低。这种现象被称作 Payne 效应。由图 3 可见,在矿用卡车轮胎的应变动态力学性能曲线中,随着应变逐渐增大,复合材料的呈现典型的 Payne 效应:储能模量逐渐减小,动态耗能模量和 $\tan\theta$ 先增大后降低。与只填充 CB 的复合材料相比,填充 NK 的纳米复合材料的储能模量略有降低,耗能模量略有提高,与动态力学性能的温度曲线分析结果一致。但应变曲线中,填充 NK 的复合材料的 $\tan\theta$,却较纯 CB 填充的复合材料略有降低。

2.4 影响机理研究

CB 球形颗粒的粒径仅有 30nm。但在 CB 生产制备过程中,球形颗粒会发生固结形成链状聚集体,其尺寸在 100~500nm。这种链状颗粒是 CB 在橡胶基体中的最小分散单元,如图 4(a)所示。而 NK 是一种典型的二维填料网络,其板状颗粒的宽度普遍在 2000nm 以上,如图 4(b)所示。因此,相比于

CB颗粒,橡胶分子链在NK表面具有更大的滑动位移空间^[10]。所以在填充NK之后,复合材料具有更大的扯断伸长率和压缩变形。

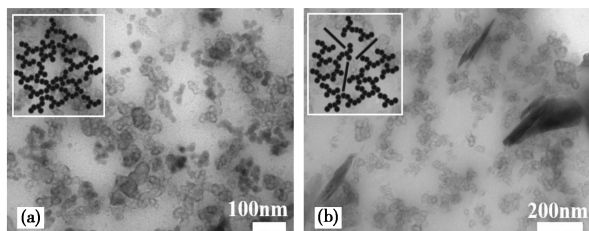


图4 NK分割CB聚集体的TEM及示意图(插图)

[(a)只填充CB;(b)配合填充15份NK]

在试样发生形变时,基体中的CB聚集体彼此粘结、摩擦、碰撞,进一步阻碍了橡胶分子链的流动。在宏观上,即表现为复合材料的门尼黏黏度、硫化时扭矩、定伸应力较大。在配合填充NK后,板状NK将原有的整体填料网络分割,减弱了CB聚集体之间的摩擦碰撞,因此复合材料的门尼黏黏度、扭矩和定伸应力逐渐降低。但同时,经过良好改性的NK,可以实现单颗粒的分散^[11],同时被橡胶分子浸润^[10,12-13]。橡胶分子与填料表面发生物理吸附甚至化学键合,应力可以由基体向填料良好地传递^[14-16]。因此,尽管原有的CB填料网络被打破,但NK也较好地发挥了补强作用,复合材料在低应变范围的各项性能仅有微弱下降。甚至NK与CB填料互相促进分散,优化填料网络,导致动态力学-应变曲线中,配合填充NK的复合材料的Tan θ 较纯CB填充时略有降低。

3 结论

(1)二维填料NK将原有的CB填料网络分割,使混炼胶更容易混炼、充模。配合填充15份NK后,混炼胶的门尼黏黏度和扭矩分别降低了8.9%和9.6%,正硫化时间稳步缩短,混炼胶的加工性能得到改善。且NK因其独特的二维形貌,增大了氧分子在基体中的扩散难度,提高了复合材料的抗老化性能。

(2)相比于CB颗粒,橡胶分子链在NK表面具有更大的滑动位移空间。所以在填充NK之后,复合材料具有更大的扯断伸长率和压缩变形。在低应变范围,填充NK后复合材料的拉伸强度、储能模量

仅有微弱降低。因此可以使用NK部分代替CB,以提高经济效益。

(3)填充NK后,复合材料的撕裂强度、拉伸强度、动态生热、抗磨损等性能均有不同程度恶化,这些问题,应通过进一步改进填料的粉磨、改性工艺等予以解决。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 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(4):62-63.
- [3] 焦继海.矿用轮胎的损坏与对策[J].矿山机械,1989(5):31-33.
- [4] 朱永康.用于胎体的低碘高耐磨炭黑[J].世界橡胶工业,2009(2):12-18.
- [5] 朱永康.高结构炭黑在不同并用胶内的性能评估[J].世界橡胶工业,2006,33(9):8-16.
- [6] 朱永康.高结构炭黑在不同聚合物并用胶内的性能评估[J].橡胶参考资料,2006(3):36-45.
- [7] 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(8):25-29.
- [8] 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.
- [9] 黄祖长.橡胶和炭黑的某些官能团间的相互作用[J].橡胶参考资料,2002(2):41-43.
- [10] 张立群,刘军,王振华,等.高分子材料纳米增强中的逾渗行为及机理的研究[Z].长沙,201052-59.
- [11] 王晓波.橡胶中炭黑的分散度评价机理和方法研究[D].青岛科技大学,2013.
- [12] 王振华.橡胶纳米增强机理及新型增强导热复合材料的制备、结构与性能研究[D].北京化工大学,2010.
- [13] 王贵一.更好理解聚合物-填料相互作用的新的炭黑表征方法[J].橡胶参考资料,2010(4):35-41.
- [14] 赵蔚,吴友平,黄希,等.炭黑/黏土/丁苯橡胶纳米复合材料的性能[J].合成橡胶工业,2007,30(1):47-49.
- [15] 朱永康.炭黑无定形相含量对填充橡胶胶料的影响[J].橡胶参考资料,2006(3):51-54.
- [16] 朱永康.炭黑在橡胶中的微观分散[J].橡胶参考资料,2007(6):14-19.

收稿日期:2019-11-06

修稿日期:2020-01-06