

活性硅灰石粉在胎侧胶中的应用

马洪海 张万生

(桦林集团有限责任公司 157032)

摘要 硅灰石粉经活化后吸水率和吸油量降低,在胎侧胶中使用 16 份,胎侧胶的耐老化、耐屈挠裂口和耐疲劳性能得到改善,拉伸强度和定伸应力略有变化,并可使含胶率降低 5 %,混炼胶成本降低 0.46 元/kg。

关键词 硅灰石粉,胎侧胶,含胶率

近几年来,我国轮胎生产发展较快,产品质量稳定,使用性能不断提高,已被越来越多的人所承认,产品出口日趋增多。但与生产轮胎先进国家相比又有很多不足之处,如单胎重量、含胶率等均比国外轮胎高,尤其是胎侧胶含胶率,国外为 44 %~48 %,而我国则高达 58 %,相差较大。近几年生胶、炭黑等原材料价格上涨,成本随之提高,降低含胶率,从而降低成本已被大家所重视。

降低含胶率即在保证胶料物性不变或对胶料物性影响不大的前提下,提高非橡胶组分用量,也就是提高炭黑或其它填料的用量。对胎侧胶而言,提高炭黑用量,含胶率下降,但胶料的硬度随之增大,对胎侧胶耐疲劳龟裂性能不利。因此,这是一种不太理想的方法。新型原材料——活性硅灰石粉(以下简称硅粉)的出现为降低胎侧胶含胶率开辟了一条新的途径。本文介绍对活性硅粉在胎侧胶中应用进行的研究。

1 实验

1.1 原材料

硅粉属含水硅酸盐类,是由天然矿物质硅灰石经粉碎(400目)制得的针状白色粉末,

再经表面活化处理的新型橡塑填料,主要化学成分为:二氧化硅 50 %,氧化钙 46 %。经活化处理的活性硅粉吸水率下降,吸油量减小(见表 1),在橡胶中有良好的亲和性和高的分散性,从而提高了橡胶制品的强度,可改进橡胶的耐老化、耐疲劳性能,使制品的使用价值得以提高。

表 1 活化硅粉与非活化硅粉性能对比

项 目	活化硅粉	非活化硅粉
吸水率/ %	0.25	0.57
吸油量/ %	≤5	≤8
pH 值	7~8	9~10

试验用硅粉为牡丹江塑钢建材厂和天懋公司产品。

1.2 主要试验仪器及测试方法

进行了硅粉的基本性能试验,同时与半补强炭黑、轻质碳酸钙进行了对比。

选择胎侧胶考察了使用硅粉对胶料性能的影响,进行了小配合和车间生产试验,并用 9.00 - 20 14PR 轮胎中,进行了成品性能测试。

实验室混炼胶制备按 GB6038 —93 在 $\Phi 160 \times 320$ 型开炼机上进行;硫化胶物理性能测定按 GB/ T528 —92 标准执行。

胶料硫化特性在 Monsanto R100 型流变仪上进行。

硫化胶耐老化性能试验是将试样放置在 DL401A 型恒温箱内,在 100 °C ×48h 条件下

作者简介 马洪海,男,42 岁。工程师。桦林集团有限责任公司技术处副处长。参加的《丁基橡胶内胎配方设计》项目获黑龙江省科技进步二等奖。在《轮胎工业》和《合成橡胶工业》杂志上发表过多篇论文。

老化后,在 Monsanto 10 型强力拉力机上测定拉伸强度。

硫化胶伸长疲劳性能试验是在 PL-140 型疲劳试验机上将试样预拉伸 50 %,固定两端,以 250 次/ min 的频率往复伸缩疲劳,测得至试样断裂的时间。

2 结果与讨论

2.1 基本配合试验

硅粉的基本性能试验结果以及与半补强炭黑和轻质碳酸钙的对比见表 2。

表 2 基本性能试验结果

项 目	半补强炭黑	碳酸钙	硅粉
硫化条件:143 ℃×20min			
拉伸强度/ MPa	24.5	18.4	23.7
扯断伸长率/ %	673	752	785
300 %定伸应力/ MPa	6.4	2.9	2.7
邵尔 A 型硬度/ 度	56	46	48
回弹值/ %	48	46	54
硫化条件:143 ℃×30min			
拉伸强度/ MPa	24.4	19.8	23.3
扯断伸长率/ %	642	755	767
300 %定伸应力/ MPa	8.0	3.0	2.9
邵尔 A 型硬度/ 度	58	48	50
回弹值/ %	48	46	54

注:基本配方:NR 100;硫黄 2.85;促进剂 M 0.45;氧化锌 5.0;硬脂酸 3.0;松焦油 5.0;补强填料(半补强炭黑、碳酸钙或硅粉) 50。

从结果不难看出,硅粉的各项综合性能均比未经活化的碳酸钙优越,尤其是拉伸强度,远高于碳酸钙,接近半补强炭黑,而回弹值则比半补强炭黑和碳酸钙高。但也暴露出白色无机填料的弱点——定伸应力偏低,说明白色无机填料仅靠增大表面积来提高补强性是不够的,必须进行表面活化处理,形成一种带有两个不相同基团的表面层,使橡胶与无机填料有机地结合起来,增强补强的效果。

2.2 小配合试验

应用活性硅粉的胎侧胶小配合试验结果见表 3。

从表 3 可以看出,加入硅粉的配方与生

产配方相比,拉伸强度和 300 %定伸应力有所降低,下降幅度为 1~2MPa。这是因为在橡胶中加入任何一种非橡胶填料(补强或非补强)超过一定量时,都会降低对橡胶的补强作用,起主体作用的橡胶成分相对减少,定伸性能必然会受到影响。

表 3 胎侧胶小配合试验结果

项 目	生产配方		试验配方	
流变仪数据(145 °Q)				
M _H / N · m	3.14		3.18	
M _L / N · m	0.71		0.73	
t ₁₀ / min	8.3		8.5	
t ₉₀ / min	17.0		17.0	
ML (1 + 4) 100 °C	51.6		48.0	
门尼焦烧时间/ min	32		33	
硫化时间(137 °Q)/ min	50	60	50	60
拉伸强度/ MPa	22.1	22.0	20.1	20.0
扯断伸长率/ %	612	583	610	585
300 %定伸应力/ MPa	9.3	9.4	8.1	8.5
扯断永久变形/ %	15.8	14.5	17.8	16.8
邵尔 A 型硬度/ 度	62	62	62	62
回弹值/ %	39	39	40	40
伸长疲劳断裂时间/ min				
老化前	—	74.8	—	109.2
100 °C×24h 老化后	—	60.4	—	101.0
老化系数(100 °C×48h)	—	0.646	—	0.807

注:生产配方:NR 50;BR 50;硫黄 1.2;促进剂 0.65;炭黑 53;软化剂 6;其它 10。试验配方:硅粉 16;软化剂 8;其它同生产配方。

但我们也看到,加入硅粉的配方,100 ℃×48h 老化后的老化系数和老化前后的耐疲劳性能均比生产配方好,而硬度没有增加,说明当加入无机硅粉后,对橡胶大分子起到了一定的“屏蔽”作用,不同程度遮盖了橡胶大分子,使热与氧对橡胶大分子的活性基团和弱键作用的机遇相对减少,损害程度降低,表现出胶料耐老化性能有所提高。

人所共知,橡胶体系中加入比表面积较大、表面活性较强的炭黑时,炭黑对橡胶大分子有非常强的吸附能力,橡胶大分子在炭黑粒子表面形成一层致密的结构,使整个体系中大分子空间分布的均匀程度差异较大,疲

劳过程中加剧了这种不均质状态,加速了疲劳老化。当加入活性不如炭黑活性大的硅粉后,由于硅粉粒子对橡胶大分子的吸附能力较弱,不能在粒子表面形成一层致密的结构,使大分子空间分布均匀程度差异较小,对大分子的束缚程度降低,橡胶大分子在粒子表面可以滑移或脱离粒子表面,改善了体系的不均质程度,因此在体系中适当加入硅粉,表现出有较好的耐疲劳性能。

硅粉赋予胶料在耐老化、抗裂口、耐疲劳等方面的改善,对胎侧胶而言是非常有利的。

2.3 车间大配合试验

车间大配合试验胶料性能见表 4。

表 4 胎侧胶生产配方试验结果

项 目	生产配方		试验配方	
流变仪数据(145 °Q				
M _H / N ·m	3. 46		2. 98	
M _L / N ·m	0. 92		0. 85	
t ₁₀ / min	6. 8		7. 7	
t ₉₀ / min	16. 3		17. 0	
ML (1 + 4) 100 °C	56. 5		52. 0	
门尼焦烧时间/ min	26. 8		27. 5	
硫化时间(137 °Q/ min	50	60	50	60
拉伸强度/ MPa	22. 6	22. 8	19. 9	19. 8
扯断伸长率/ %	610	608	603	628
300 %定伸应力/ MPa	9. 2	9. 1	7. 3	7. 2
扯断永久变形/ %	15. 7	16. 5	20. 2	20. 1
邵尔 A 型硬度/ 度	61	61	60	60
回弹值/ %	40	40	41	41
伸长疲劳断裂时间/ min				
老化前	—	51. 8	—	132. 2
100 °C×24h 老化后	—	38. 9	—	78. 2
老化系数(100 °C×48h)	—	0. 567	—	0. 642
磨耗量(1. 61km)/ cm ³				
老化前	—	0. 06	—	0. 30
100 °C×48h 老化后	—	0. 26	—	0. 49

注:同表 3。

从表 4 数据来看,硫化胶拉伸强度、300 %定伸应力的降低和耐老化、耐疲劳性能的提高与小配合试验时基本一致,说明硅粉对橡胶的作用是稳定的,再一次证明硅粉在耐老化、抗裂口增长和耐疲劳等方面有特殊的贡献。

2.4 工艺情况

大配合试验在 XM-140/ 20 密炼机上进行,加料顺序及混炼时间为:

生胶	2min
小料、3~5kg 炭黑	2min
剩余炭黑、硅粉	3min
油	2min
排胶	1min
合计	10min

二段混炼是在密炼机上加硫黄的,操作时间为 7min,硅粉表现出良好的工艺性能,易分散、易混炼,排胶温度一般为 130 ~ 142 °C,压片机无脱辊现象。

挤出性能也有一定改善,挤出速度明显增快,半成品表面光滑,断面细密,收缩率小,尺寸稳定性好,在不同程度上改善了胎冠与胎侧收缩不一的现象,即所谓的“背膀”现象。

2.5 对磨耗性能的影响

从表 4 看到,随着硅粉的加入,老化前的磨耗量增大,说明硅粉的加入使胶料耐磨性能有所下降。在实际生产中,由于返回胶的使用,胎侧胶不可避免地会混入胎冠胶中。为了考察混入的胎侧胶对胎冠胶磨耗性能的影响程度,我们又进行了不同比例的胎侧胶(加硅粉)与胎面胶磨耗性能试验,结果见表 5。

表 5 胎冠胶与胎面胶比例不同时的磨耗量(1. 61km) cm³

胎冠胶 胎侧胶	老化前	100 °C×48h 老化后
100 ∅	0. 03	0. 23
70 30	0. 04	0. 30
60 40	0. 05	0. 32
40 60	0. 04	0. 38
0 100	0. 06	0. 26

为什么加入硅粉后会对磨耗性能产生影响呢?我们认为这与硅粉在胶中的形态有关。前面曾提到硅粉颗粒呈针状体,类似于短纤维。这种有方向的颗粒在胶中存在的形态不一,对胶料性能的影响也不同。加入硅

粉的胶料经过挤出机时,由于存在“压延效应”,硅粉针状颗粒取向于挤出方向,形成不规则的层排列,这种排列很容易被磨掉,表现出磨耗性能下降。如果能将针状颗粒取向形式改变成垂直于挤出方向排列(即成品时垂直于轴向排列),那么磨耗性能就会大大改观,但目前这种排列形式在国内还无法做到。

就现实而言,无论是“三方四块”,还是“两方两块”,返回的半成品胎面割边或不割边都避免不了一部分胎侧胶流失到胎冠胶中,但从表 5 数据来看,胎侧胶流入胎冠胶的量只要控制在 20 % 以下就能确保磨耗性能不受大的影响。

2.6 成品试验

对使用硅粉的 9.00 - 20 14PR 轮胎进行了成品胎侧胶物理性能测定、天候老化试验及轮胎耐久性能测定,结果见表 6。

成品试验结果表明,加入硅粉的胎侧胶,拉伸强度、300 %定伸应力略有降低,扯断伸长率、耐疲劳性能提高。天候老化试验中,胎侧出现龟裂的时间要比正常轮胎延长 14d,耐天候、抗臭氧龟裂性能均得以改善。

2.7 经济效益

加入硅粉后,胶料含胶率明显下降,由原来的 58 % 降到 53 %,下降了 5 %。以 1996 年原材料价格计算,每公斤混炼胶比原来成本降低 0.46 元,按年产 200 万套轮胎计算,每年可降低成本 300 多万元,经济效益十分

表 6 成品轮胎性能对比			
项 目		生产胎	试验胎
物理性能			
拉伸强度/ MPa		20.5	18.8
扯断伸长率/ %		579	592
300 %定伸应力/ MPa		8.8	8.2
扯断永久变形/ %		15.0	16.4
伸长疲劳断裂时间/ min			
老化前		72	95
100 ℃×24h 老化后		60	79
成品天候老化性能 *			
10d	10 倍放大镜下 有微小龟裂	无裂口	
17d	裂口增加	无裂口	
24d	裂口较普遍,背 阴面出现龟裂	微小龟裂	
耐久性能/ h		91	97

注: *天候老化时间选择在夏季进行,阳光直射,轮胎气压 700kPa。
显著。

3 结论

- (1) 硅粉可赋予橡胶优良的耐老化、抗裂口增长和耐疲劳性能,并能改善炼胶、挤出工艺性能。
- (2) 硅粉对胶料的拉伸强度和定伸应力具有一定的不良影响,但适当调整配方,可得到满意的结果。
- (3) 使用硅粉后,可明显降低成本,效益显著。

收稿日期 1997-01-20

Application of Active Silicate Powder to Sidewall Compound

Ma Honghai and Zhang Wansheng
(Hualin General Group Corp. 157032)

Abstract The activated sillicate powder showed lower water absorption and oil absorption. The aging property, flex crack resistance and fatigue resistance of the sidewall compound improved, and the tensile strength and modulus changed slightly when 16 phr of the active silicate powder were added into the compound. In addition, the rubber content decreased by 5 % and the cost of the compound decreased by 0.46 Yuan/ kg.

Keywords silicate powder, sidewall compoud, rubber content