

二氧化硅微粉在轮胎配方中的应用

吴启明,吕 强
(贵州轮胎股份有限公司,贵州 贵阳 550008)

摘要:对二氧化硅微粉与其它无机填料进行比较试验,并在轮胎胎面胶、胎体胶配方中使用二氧化硅微粉进行半成品、成品应用试验。结果表明,二氧化硅微粉作为无机填料具有较好的补强性能,完全可以满足轮胎胎面和胎体的性能要求,而且可以降低成本,改善生态环境。

关键词:二氧化硅微粉;填充补强剂;胎面;胎体
中图分类号:TQ330.38*3 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8171(2001)01-0027-05

二氧化硅微粉(简称微硅粉)是在硅铁冶炼过程中产生的“三废”物品,通过干法吸尘设备从冶炼烟尘中收集而得,具有二氧化硅含量高、活性高、细度高的优良性能,且用途广泛。本研究对微硅粉作为填充补强剂的特性及微硅粉在轮胎配方中的应用进行试验。

1 实验

1.1 原材料

微硅粉(性能指标见表 1),贵州遵义铁合金厂产品;其它原材料均为生产常用原材料。

表 1 微硅粉的性能指标

项 目	实测值	指标
二氧化硅质量分数	0.909	≥0.90
水分质量分数	0.001 5	≤0.03
灼烧减量/ %	1.73	≤6

1.2 主要试验设备

主要试验设备为:XK-160 型开炼机,F270 型密炼机,XJ200 型热喂料挤出机,25 t 平板硫化机,120 t 平板硫化机,R100E 橡胶硫化仪,T₁₀强力试验机,XP-16 橡胶疲劳试验机,阿克隆磨耗试验机,XJ Y-TTM-T/ P01 轮胎耐久性试验机。

作者简介:吴启明(1958-),男,山东伍莲县人,贵州轮胎股份有限公司工程师,主要从事轮胎配方设计及生产工艺管理工作。

1.3 试样制备

小配合试验胶料在 XK-160 型开炼机上进行混炼,大料混炼分二段在 F270 密炼机中进行,成品试验胎面用 XJ200 型热喂料挤出机挤出,120 t 平板硫化机硫化。

1.4 性能测试

胶料的物理性能均按相应国家标准测试;成品的物理性能、耐久性能和高速性能按 GB/ T 528—1998, GB/ T 689—1998, GB/ T 531—92, GB 4501—84 和 GB/ T 7035—93 标准测试;部分原材料检测项目委托惠利实公司实验室进行测试。

2 结果与讨论

2.1 微硅粉与其它填充补强剂的小配合对比试验

微硅粉与其它填充补强剂的胶料小配合对比试验结果见表 2。

由表 2 可以看出,微硅粉的 300 %定伸应力明显低于半补强炭黑,说明这类填充补强剂粒子表面与橡胶反应的活性低,与橡胶的化学交联弱。微硅粉的强伸性能和抗撕裂性能与半补强炭黑相似,明显高于其它填充剂。硫化仪测试数据显示,与半补强炭黑相比,在正硫化时间基本相同的情况下,微硅粉的加工安全性和模内流动时间更长,优于其它填充剂。试验结果说明,微硅粉是部分或全部替代半补强炭黑

表 2 微硅粉与其它填充补强剂的小配合对比试验结果

项 目	微硅粉		半补强炭黑		超细活性煤粉		活性钙		40 目活化胶粉		60 目活化胶粉	
硫化仪数据(145)												
M_L / (N·m)	6.7		6.8		7.2		5.5		6.5		6.5	
M_H / (N·m)	30.7		37.7		36.8		32.0		23.0		23.0	
t_{10} / min	4.5		2.8		4.1		3.5		4.0		4.0	
t_{90} / min	16.8		16.3		22.5		13.5		16.7		16.7	
硫化时间(145)/ min	30	50	30	50	30	50	30	50	30	50	30	50
邵尔 A 型硬度/ 度	50	50	60	59	57	57	55	54	45	45	44	42
拉伸强度/ MPa	21.6	20.4	21.0	20.1	11.6	10.4	18.5	17.1	9.8	9.8	10.8	9.3
300 %定伸应力/ MPa	3.3	3.0	7.9	7.8	3.9	3.8	3.4	3.0	3.0	3.0	3.3	3.1
扯断伸长率/ %	700	690	540	520	560	540	640	660	540	550	530	520
扯断永久变形/ %	26	21	29	25	20	16	29	27	11	10	8	8
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	40.1	—	42.9	—	28.8	—	33.9	—	27.0	—	27.8	—

注:试验配方:NR 100;活性剂 8;填充补强剂(变品种) 50;硫黄 2.5;促进剂 0.6。

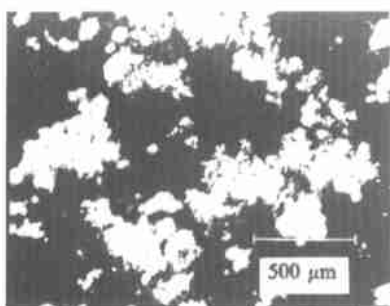
的理想材料,但应注意 300 %定伸应力的调整。

2.2 微硅粉与白炭黑的性能对比及配方小配合对比试验

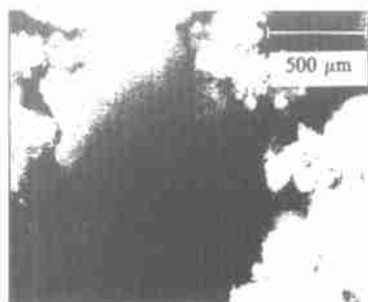
由于微硅粉与白炭黑的主要成分均是二氧化硅,为了解二者的性能差异,对微硅粉和白炭黑进行了微观粒子分析,并选用典型的胎面配

方,采用白炭黑和微硅粉部分代替炭黑进行小配合对比试验。

微硅粉和对比白炭黑的 CTAB 比表面积分别为 24.6 和 146.0 m²·g⁻¹。微硅粉和白炭黑的颗粒形态见图 1,粒径大小及其分布见图 2。硫化胶的物理性能试验结果见表 3。



(a) 微硅粉



(b) 白炭黑

图 1 微硅粉和白炭黑电子显微镜下的颗粒形态

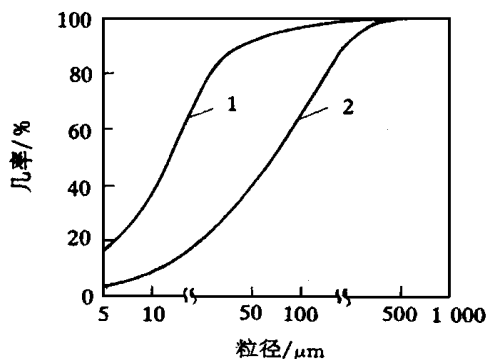


图 2 微硅粉和白炭黑的粒径比较

1—白炭黑;2—微硅粉

由图 1 和 2 可以看出,微硅粉的比表面积明显低于白炭黑,粒径大且分布较宽。电子显微镜下,微硅粉呈连续的光滑小圆球颗粒状,而白炭黑呈蓬松的无定型絮状,说明微硅粉与白炭黑的比表面积和粒径大小均不处在同一档次上,微硅粉的结构简单、分散性优于白炭黑。

从表 3 可以看出,配方中未添加偶联剂 Si69 时,1 号配方硫化胶的性能最好,2 和 3 号配方硫化胶的定伸应力低于 1 号配方,3 号配方硫化胶的强伸性能和抗撕裂性能略优于 2 号配方,其它性能基本相似,其主要原因是微硅粉的粒子结构简单、光滑,在配方中的分散性优于

表 3 采用不同补强剂的硫化胶物理性能比较

项 目	配 方 编 号									
	1		2		3		4		5	
炭黑 N220 用量/ 份	50		40		40		40		40	
白炭黑用量/ 份	0		10		0		10		0	
微硅粉用量/ 份	0		0		10		0		10	
偶联剂 Si69 用量/ 份	0		0		0		1.0		1.0	
硫化仪数据(145)										
$M_L/(N \cdot m)$	7.6		8.0		6.4		8.9		7.9	
$M_H/(N \cdot m)$	32.8		29.9		30.1		33.1		32.1	
t_{10}/min	7.5		7.7		7.0		7.3		7.8	
t_{90}/min	12.4		14.1		12.6		14.2		14.8	
硫化时间(145)/ min	30	40	30	40	30	40	30	40	30	40
邵尔 A 型硬度/ 度	65	64	61	62	61	61	65	65	61	61
拉伸强度/ MPa	22.9	23.6	22.0	21.4	22.9	23.1	23.4	23.3	23.0	23.0
300 %定伸应力/ MPa	10.0	10.1	7.6	7.6	8.8	8.7	9.9	10.3	8.6	8.2
扯断伸长率/ %	530	550	610	600	590	580	550	550	580	580
扯断永久变形/ %	15	16	20	20	16	15	20	19	19	19
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	89.8	87.1	87.6	75.9	84.0	81.3	87.3	92.4	79.4	81.1
屈挠龟裂等级(30 万次)	0/0/0	0/0/0	0/0/0	0/0/0	0/0/0.5	0/0.5/0	0/2/0	0/0/0	2/0/2	1/0/0.5
阿克隆磨耗量/cm ³	0.180 2	0.199 1	0.260 0	0.244 7	0.251 1	0.282 8	0.199 5	0.233 6	0.252 6	0.266 2

注:试验基本配方:NR 70;BR 30;活性剂 7;硫黄 1.5;促进剂 0.8;防老剂 3;其它 9。

白炭黑。加入偶联剂 Si69 后,4 号配方硫化胶的物理性能明显提高,各项性能达到了 1 号配方的水平,而 5 号配方硫化胶的物理性能基本没有改变。造成这种差异的主要原因是微硅粉和白炭黑虽然主要成分均是二氧化硅,但二者由于加工环境不同,其表面活性不同,白炭黑颗粒表面含有许多硅氧烷基和硅烷醇基等活性官能团,而偶联剂 Si69 是一种双官能团的硅烷改性剂,一个官能团可与白炭黑表面的活性官能团反应生成 Si—O—Si 键,另一个官能团又可与橡胶大分子产生化学结合,偶联剂 Si69 起到橡胶与白炭黑的交联作用,且在混炼中因偶联剂 Si69 与白炭黑的反应提高了橡胶对白炭黑的浸润性从而改善了白炭黑的分散性;微硅粉是经高温煅烧后生成的,粒子表面不含硅氧烷基和硅烷醇基等可与双官能团硅烷改性剂反应的活性基团,因此,在配方中加入偶联剂 Si69 对微硅粉不起作用。

2.3 微硅粉在轮胎配方中的应用试验

经室内各项性能试验后进行了车间大料试验,按正常生产工艺进行,混炼中微硅粉吃粉快,分散性好,胶料的物理性能测试结果见表 4 和 5。由表 4 和 5 可以看出,添加微硅粉的胎面配方完全能够达到正常生产配方的水平;胎

体配方用微硅粉等量替代活性钙,硫化胶的 300 %定伸应力、强伸性能和抗撕裂性能有所提高,其它物理性能与活性钙相似;随着微硅粉用量增大,强伸性能逐渐下降,其它性能基本保持不变。

2.4 微硅粉应用于胎面胶的成品试验

采用表4的试验配方制造轮胎成品,成品

表 4 微硅粉对胎面胶料性能的影响

项 目	试验配方		生产配方	
微硅粉用量/ 份	10		0	
硫化仪数据(145)				
$M_L/(N \cdot m)$	7.5		5.9	
$M_H/(N \cdot m)$	23.6		20.9	
t_{10}/min	9.2		11.4	
t_{90}/min	16.9		20.9	
硫化时间(145)/ min	30	40	30	40
邵尔 A 型硬度/ 度	67	67	64	64
拉伸强度/ MPa	18.8	19.3	18.7	18.8
300 %定伸应力/ MPa	8.9	9.1	6.9	6.9
扯断伸长率/ %	500	500	580	580
扯断永久变形/ %	10	11	13	12
撕裂强度/ (kN · m ⁻¹)	73.5	60.3	76.5	78.2
阿克隆磨耗量/ cm ³	0.124 1	0.085 6	—	0.114 2

注:试验基本配方为:NR 25;SR 75;炭黑 60;硫化活性剂 6.6;其它 16。生产配方为:NR 30;SR 70;炭黑 60;硫化活性剂 9.0;其它 17。

表 5 微硅粉对胎体胶料性能的影响

项 目	配 方 编 号							
	1		2		3		4	
活性钙用量/ 份	5		0		0		0	
微硅粉用量/ 份	0		5		10		15	
硫化仪数据(138)								
M_L / (N·m)	8.7		8.6		8.3		8.7	
M_H / (N·m)	37.0		38.4		38.8		37.2	
t_{10} / min	7.0		7.0		6.8		6.8	
t_{90} / min	17.6		17.2		16.1		16.3	
硫化时间(138)/ min	30	40	30	40	30	40	30	40
邵尔 A 型硬度/ 度	67	67	67	67	68	68	67	67
拉伸强度/ MPa	17.0	16.8	19.3	18.3	17.0	18.8	18.0	17.8
300 %定伸应力/ MPa	9.9	10.3	11.0	10.6	10.4	10.9	10.0	10.2
扯断伸长率/ %	440	430	470	460	420	460	460	460
扯断永久变形/ %	12	10	15	12	10	16	13	15
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	43.7	40.6	44.5	45.0	39.0	46.5	46.1	39.5
H 抽出力/ N	189	185	190	182	—	192	—	186

注:试验基本配方:NR 50;SR 50;炭黑 45;硫化活性剂 8;其它 12。

轮胎胶料挤出工艺正常,胎面尺寸稳定性好,成型、硫化工艺正常。成品轮胎性能试验结果见表 6。

表 6 成品轮胎性能试验结果

项 目	轮胎规格		
	A	B	C
邵尔 A 型硬度/度			
胎面上层	58	58	59
胎面下层	59	55	59
拉伸强度/MPa			
胎面上层	15.2	16.7	16.9
胎面下层	17.8	16.2	18.2
300 %定伸应力/MPa			
胎面上层	8.8	8.6	8.4
胎面下层	8.8	8.8	8.4
扯断伸长率/ %			
胎面上层	430	460	480
胎面下层	490	430	500
阿克隆磨耗量/cm ³			
胎面上层	—	—	0.110 5
胎面下层	0.114 6	0.121 6	0.099 9
耐久性能试验*			
试验时间/h	120.7	97.3	96.3
结束时外胎状态	未损坏停机	未损坏停机	未损坏停机
速度性能试验			
检测速度/(km·h ⁻¹)	180	180	150
结束时外胎状态	胎冠脱空	冠空爆破	胎冠脱空

注: *A 为试验结果达到国家标准后正常停机;B 和 C 为试验结果达到国家标准后,由于设备原因停机。轮胎规格:A 为 6.00 - 14 8PR;B 为 6.50 - 14 8PR;C 为 7.50 - 16 8PR。

由表 6 可以看出,使用微硅粉后,试验轮胎成品性能完全能达到正常生产轮胎的水平,满足各项使用要求。

2.5 存在的问题

微硅粉的密度偏大,直接使用将导致体积成本增加,为此应注意从配方上调整胶料密度,在满足各项物理性能的前提下,尽量降低胶料密度。

3 结论

(1) 微硅粉是部分或全部替代半补强炭黑的理想材料。

(2) 微硅粉与白炭黑的比表面积和粒径大小均不在同一档次上,微硅粉结构简单,分散性好。

(3) 胎面配方采用微硅粉、胎体胶配方采用微硅粉等量替代活性钙后,成品轮胎完全能达到正常生产配方的各项性能水平和使用要求。

(4) 微硅粉单价为 1.60 元·kg⁻¹,活性钙单价为 1.30 元·kg⁻¹,二者密度一致,但微硅粉性能优于活性钙;与其它填充补强剂相比,无论是性能还是价格,微硅粉都具有很大的优势。另一方面,由于微硅粉是冶金行业的“三废”回收产品,开发利用这类产品,对改善生态环境,提高人民健康水平,是十分有利的。

收稿日期:2000-08-29

Application of fine silica powder to tire compound

WU Qi-ming, LÜ Qiang

(Guizhou Tire Co., Ltd., Guiyang 550008, China)

Abstract : A comparative test was made between the fine silica powder and other inorganic fillers in tread compound and carcass compound. The results showed that as an inorganic filler, the fine silica powder possessed better reinforcing effect, and could meet the requirements of the tire tread and carcass performance as well as the reduction of cost and the improvement of environment.

Keywords fine silica powder; reinforcing filler; tread; carcass

第九次国(境)外轮胎剖析总结会 在武夷山市召开

中图分类号:TQ336.1 文献标识码:D

由北京橡胶工业研究设计院组织的第九次国(境)外轮胎剖析总结会于 2000 年 11 月 13 ~ 16 日在福建省武夷山市召开。来自国内 20 家轮胎企业和参与剖析工作的北京橡胶工业研究设计院的代表共 50 余人参加了会议。

会上,由北京橡胶工业研究设计院详细汇报了本次剖析的 5 个规格子午线轮胎和 2 个规格尼龙载重斜交轮胎在骨架材料与性能、胶料物理性能、成品性能、轮胎结构与花纹设计和胶料配方等方面的剖析结果。

从 1978 年起,北京橡胶工业研究设计院开始从事旨在为国内轮胎企业服务的轮胎剖析工作,现已连续进行了 9 次,积累了丰富的剖析经验和技巧。通过对国外轮胎的剖析,更加深刻地了解了国外轮胎在产品设计与性能上的许多新特点,从而可以把握世界轮胎生产技术的发展动向。

与会代表一致认为,应抓紧进行第十次轮胎剖析,并对剖析轮胎的规格和具体的剖析工作提出了希望和建议。据此,北京橡胶工业研究设计院将从 2000 年 12 月份开始筹备第十次国(境)外轮胎剖析工作,并初步拟定于 2001 年九月结束此工作,希望各轮胎企业踊跃参加。

(北京橡胶工业研究设计院 吕秉堂供稿)

辽宁年产 20 万套全钢载重子午线 轮胎工程通过国家验收

中图分类号:TQ336.1 文献标识码:D

2000 年 11 月 7 日,辽宁轮胎集团有限责任公司年产 20 万套全钢载重子午线轮胎工程顺利通过国家验收,这标志着该公司已经形成年产 35 万套全钢载重子午线轮胎的生产能力,成为我国东北地区最大的全钢载重子午线轮胎生产基地。

辽宁轮胎集团有限责任公司在原年产 15 万套全钢载重子午线轮胎生产能力的基础上,通过填平补齐的方式,引进英国无内胎轮胎制造技术和部分关键设备,并利用现有公用工程和设备能力,建成了年产 20 万套全钢载重子午线轮胎的工程,建设总投资约为 4.33 亿元,实际结算 4.045 亿元,节省资金 2 838 万元,工程工期为 35 个月,一次试车成功。

该工程包括有内胎全钢载重子午线轮胎 13 万套,无内胎全钢载重子午线轮胎 7 万套,其中 11R22.5, 11R24.5 和 295/80R22.5 三种无内胎产品在国内属先进产品,市场紧缺,售价较高;在国际市场属通用产品,需求量较大,有广阔的发展前景。该工程投入正常生产后,每年可实现销售收入 3.463 2 亿元,税收 5 887 万元,利润 1 622 万元。

(辽宁轮胎集团有限责任公司

秦首先 邱 凌供稿)