

几种无机填料在自行车轮胎中的应用研究

朱 彤 张福珍
(上海飞轮橡胶总厂 201201)

摘要 对在用和准备采用的 7 种无机填料进行了对比试验,并从中筛选出 MT 炭黑和 6851 超细活性补强剂在自行车轮胎中做了实际应用研究。研究表明,这两种填料不仅价格适宜,而且可以部分替代炭黑用于包布胶、三角胶、帘布胶及胎面胶等各部件中,所制 26×1 3/8 成品自行车轮胎的各项性能均符合 GB 1702—92 标准,全面投产后,每条轮胎可节约成本 0.075 元,以 1998 年生产 706.5 万条轮胎计,全年可增效近 53 万元。

关键词 补强剂,填充剂,自行车轮胎

除原有的常用无机填料以外,近年来又有不少新型无机矿物材料在橡胶工业和塑料工业中得到应用。这些矿物材料若仅经粉碎、细磨等初级加工,在橡胶中只能起到增容填充的作用,基本上无补强性能;如果用适当的活性剂改性后,它们的各种性能就能得到较大的提高。无机填料的性能、价格、效果存在较大差异。为了寻求物美价廉的填充材料,我们选择了几种在用和准备采用的材料进行对比试验。

1 实验
1.1 原材料

GA 橡胶补强剂(以叶腊石为主要原料经粗碎、细磨、分级、表面改性而制得,化学结构式为 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$),浙江宁海无机化工有限公司产品;6851 超细活性补强剂(以某种含硅矿物为主要原料经粉碎后添加硅烷偶联剂处理制得, SiO_2 质量分数为 0.455),上海延达橡塑工程材料有限公司产品;MT 炭黑(以精碳为原料经粉碎和表面活性处理制得)、WT 橡胶补强剂,江苏省张家港市建材化工厂产品;硅铝炭黑(以煤矸石为主要原料添加多种化学物质经物理、化学处理制得),山东枣庄市化工厂硅铝炭黑分厂产品;轻质碳酸钙,上海美泰碳酸钙厂产品;陶土,浙江安吉天子膨润土厂产品;其它均为橡胶工业常用原材料。

几种填料的理化指标见表 1。

作者简介 朱彤,男,52 岁。高级工程师。1970 年毕业于华东化工学院(现华东理工大学)有机化学系染料及中间体专业。主要从事轮胎、力车轮胎的研究工作。已在《轮胎工业》等刊物上发表论文 8 篇。

表 1 几种填料的理化指标

项 目	GA 橡胶 补强剂	6851 超细活 性补强剂	MT 炭黑	硅铝 炭黑
SiO_2 质量分数	0.85	—	—	—
加热减量/ %	≤2.0	≤1.5	≤1.65	≤1.0
灼烧减量/ %	≤7	—	—	—
pH 值	6~8	6~9	9.0~10.5	8~10
325 目筛余物 质量分数	—	≤0.01	≤0.001	≤0.01
灰分质量分数	—	—	0.18	—
DBP 吸附值/ ($mL \cdot g^{-1}$)	—	—	0.65	0.15
吸碘值/($mg \cdot g^{-1}$)	—	—	65	15
DPG 吸着率/ %	—	5~10	—	—
外观	超细白 色粉末	浅灰或灰 黄色粉末	黑色 粉末	黑色 粉末

注:4 种产品理化指标目前尚无统一的国家标准,均系企业标准。

1.2 基本配方
NR(2[#]标准胶) 50;BR 50;甲级再生胶 150;氧化锌 2.5;活性剂 FT 2.5;硫黄 2.2;硬脂酸 2.0;软化剂(液体+固体) 22;促进剂 2.5;防老剂 2.0;填充剂(变品种) 250。含胶率 18.7%。

1.3 主要设备和仪器
Φ230×630 开炼机、25 t 平板硫化机,上海橡胶机械一厂产品;XLL-2500N 橡胶拉力试验机,上海化机四厂产品;GK-III 硫化仪,华昆电子仪器厂产品。

1.4 试样制备
按上述基本配方比例称取 NR 和 BR 各 500 g、甲级再生胶 1 500 g。在 Φ230×630 开炼机上,将未经塑炼只包辊的 NR 直接与 BR 和甲级再生胶捣胶翻炼,辊距为 5~6 mm,捣胶均匀后,以 0.5 mm 左右辊距薄通三次,打三

角包下辊, 停放 24 h。尔后与按配方比例称好的其它配合剂(待试填充剂及液体软化剂除外)一起进行混炼。硫黄最后加入, 宽辊距(5~6 mm)翻炼均匀后, 窄辊距(1 mm 以下)三包一通, 共得混炼胶 2 740 g。平均分为 7 份, 每份约 390 g。然后在 $\Phi 230$ mm 开炼机上, 每份分别加入不同品种填充剂 350 g 及所需的液体软化剂。

1.5 性能测试

胶料物理性能按相应国家标准测定。

2 结果与讨论

2.1 不同填充剂对胶料工艺性能的影响

几种填充剂完全混入胶料中的时间(min)长短不等, 依次为: 陶土 2.67; 硅铝炭黑 2.92; WT 橡胶补强剂 3.17; 轻质碳酸钙 3.43; MT 炭黑 3.63; 6851 超细活性补强剂 3.75; GA 橡胶补强剂 3.93。粉状填充剂的粒径对其混入橡胶中的时间起决定作用, 粒径越小, 混入的时间越长。混炼时, 添加这几种填充剂的胶料包辊情况都很差, 脱辊现象较为严重, 其主要原因是胶料含胶率低, 而胶料硬度较高也有一定影响。

2.2 不同填充剂对胶料性能的影响

不同填充剂对胶料性能的影响见表 2 和图 1~3。

从表 2 可以看出, 尽管各胶料的硫化促进体系相同, 但由于采用了不同填充剂, 它们的硫化特性不尽相同, t_{10} , t_{90} 及 Δt 的最低值与最高值相比均相差一倍以上(这与几种填充剂的 pH 值密切相关); 添加不同填充剂胶料的密度除 6[#] 和 7[#] 胶料外, 均在 $1.70\text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上, 由

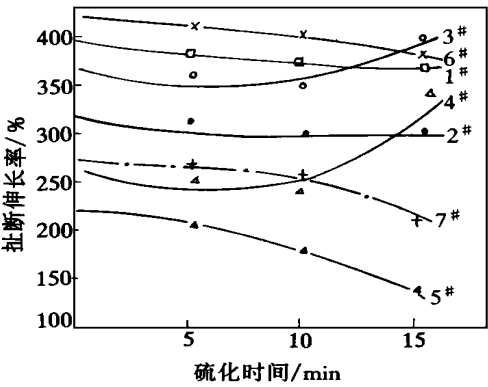


图 1 7 种胶料扯断伸长率的变化

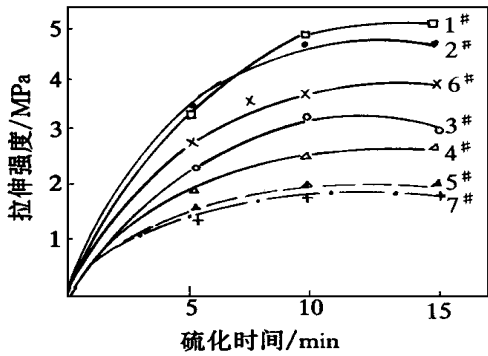


图 2 7 种胶料拉伸强度的变化

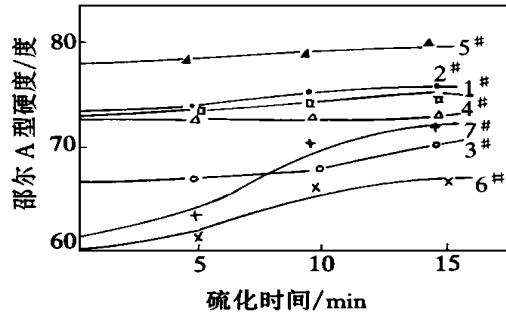


图 3 7 种胶料邵尔 A 型硬度的变化

于橡胶制品的成本主要以体积成本测算, 因此要求胶料的密度不要太大, 密度大了会增加成本。

从图 1 可以看出, 在达到正硫化点后, 1[#], 2[#] 和 6[#] 胶料的扯断伸长率基本保持不变或稍有下降; 5[#] 和 7[#] 胶料的扯断伸长率下降较大; 而 3[#] 和 4[#] 胶料的扯断伸长率反而有较大的回升, 这是不太正常的。

从图 2 可以看出, 1[#], 2[#] 和 6[#] 胶料的拉伸

项 目	胶料编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
硫化仪数据(150℃)							
t_{10}/min	3.58	3.50	4.13	1.48	3.29	2.03	3.06
t_{90}/min	7.34	7.21	7.38	3.09	7.02	3.51	8.20
$\Delta t/\text{min}$	3.76	3.71	3.25	1.61	3.73	1.48	5.14
密度/($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1.70	1.72	1.76	1.78	1.72	1.64	1.61

注: 1[#] 胶料添加 GA 橡胶补强剂; 2[#] 胶料添加 6851 超细活性补强剂; 3[#] 胶料添加 WT 橡胶补强剂; 4[#] 胶料添加轻质碳酸钙; 5[#] 胶料添加陶土; 6[#] 胶料添加 MT 炭黑; 7[#] 胶料添加硅铝炭黑。

强度较高,而 5[#]和 7[#]胶料的拉伸强度仅为上述 3 种胶料拉伸强度的 40%左右。

从图 3 可以看出,7 种胶料的硬度相差也较大,最低的 6[#]胶料硬度与最高的 5[#]胶料硬度相差达到 13 度,其它几种胶料的硬度分布相对比较集中,在 70~75 度之间。

2.3 实际应用

在上述试验的基础上,我们对各种无机填料进行了筛选,优选出 MT 炭黑和 6851 超细活性补强剂做进一步试验,并于 1996 年年底至 1997 年年初将这两种填充剂试用于生产。起初主要应用于自行车轮胎包布胶及软边轮胎三角胶,后来又扩大到帘布胶及胎面胶中,从而使这两种填充剂在自行车轮胎各部件配方中全面得到应用。

2.3.1 6851 超细活性补强剂在包布胶中的应用

掺用和未掺 6851 超细活性补强剂的胶料性能对比见表 3。

表 3 未掺和掺用 6851 超细活性补强剂的包布胶性能比较

项 目	原生产配方	现生产配方
6851 超细活性补强剂用量/份	0	50
硫化仪数据(150℃)		
t_{10}/min	—	3.14
t_{90}/min	—	6.58
硫化胶性能(硫化条件:150℃×10min)		
拉伸强度/MPa	6.09	6.49
300%定伸应力/MPa	2.70	2.90
扯断伸长率/%	520	540
扯断永久变形/%	26.5	38.2
邵尔 A 型硬度/度	58	60
密度/(Mg·m ⁻³)	1.40	1.47

注:基本配方:NR(2[#]标准胶) 70;SBR1500 30;乙级轮胎再生胶 50;氧化锌 2;活性剂 FT 3;硫黄 2.2;硬脂酸 3;操作油 18;固体软化剂 3;促进剂 1.8;防老剂 2;轻质碳酸钙 80。

从表 3 可以看出,掺用 6851 超细活性补强剂的包布胶的物理性能与不掺用者相比基本没有变化,仅其密度和扯断永久变形较大。

2.3.2 MT 炭黑在三角胶中的应用

MT 炭黑用于三角胶的胶料性能见表 4。

从表 4 可以看出,掺用 MT 炭黑的现生产配方三角胶的物理性能基本与原生产配方相近,且其工艺性能亦相似。

表 4 未掺和掺用 MT 炭黑的三角胶性能对比

项 目	原生产配方	现生产配方
MT 炭黑用量/份	0	80
硫化仪数据(150℃)		
t_{10}/min	—	2.43
t_{90}/min	—	12.05
硫化胶性能(硫化条件:150℃×10min)		
拉伸强度/MPa	3.11	2.92
300%定伸应力/MPa	—	—
扯断伸长率/%	260	220
扯断永久变形/%	28.1	34.8
邵尔 A 型硬度/度	84	82
密度/(Mg·m ⁻³)	1.56	1.58

注:基本配方:NR(2[#]标准胶) 100;处理胶(熟胶) 50;乙级轮胎再生胶 150;氧化锌 2;活性剂 FT 3;硫黄 7;硬脂酸 2;操作油 15;促进剂 2.2;防老剂 1.5;轻质碳酸钙 180;陶土 180;碎帘布 50。

2.3.3 MT 炭黑及 6851 超细活性补强剂在帘布胶中的应用

掺用 MT 炭黑及 6851 超细活性补强剂的帘布胶胶料性能见表 5。

表 5 未掺和掺用 MT 炭黑及 6851 超细活性补强剂的帘布胶性能的比较

项 目	原生产配方	现生产配方
MT 炭黑用量/份	0	40
6851 超细活性补强剂用量/份	0	40
硫化仪数据(150℃)		
t_{10}/min	2.44	3.33
t_{90}/min	4.15	6.43
硫化胶性能(硫化条件:150℃×10min)		
拉伸强度/MPa	5.79	6.12
300%定伸应力/MPa	4.25	3.29
扯断伸长率/%	400	520
扯断永久变形/%	32.3	35.5
邵尔 A 型硬度/度	67	62
密度/(Mg·m ⁻³)	—	1.48

注:基本配方:NR(1[#]标准胶) 50;BR 20;SBR 30;甲级轮胎再生胶 60;氧化锌 2;活性剂 FT 3;硫黄 2.1;硬脂酸 2;操作油 15;促进剂 2.0;防老剂 1.5;轻质碳酸钙 80。

从表 5 可以看出,掺用 MT 炭黑及 6851 超细活性补强剂的现生产配方帘布胶与原生产配方帘布胶显著不同之点是,硬度有大幅度下降,300%定伸应力也随之有所降低,而扯断伸长率有所提高。从硫化仪测试结果看出, t_{10} 和 t_{90} 均比原生产配方有所延迟,但与其后的胎面胶配方仍相匹配。

2.3.4 MT 炭黑在胎面胶中的应用

MT 炭黑用于胎面胶的胶料性能见表 6。

表 6 未掺和掺用 MT 炭黑的胎面胶性能比较		
项 目	原生产配方	现生产配方
MT 炭黑用量/份	0	10
硫化仪数据(150℃)		
t_{10}/min	1.56	2.15
t_{90}/min	6.19	8.26
硫化胶性能(硫化条件: 150℃×10 min)		
拉伸强度/MPa	12.79	12.76
300%定伸应力/MPa	6.84	8.91
扯断伸长率/%	470	420
扯断永久变形/%	18.4	21.3
邵尔 A 型硬度/度	67	68
密度/($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1.27	1.26

注: 基本配方: NR(1#标准胶) 50; BR 50; 甲级轮胎再生胶 30; 氧化锌 2; 活性剂 FT 3; 硫黄 2; 硬脂酸 2; 操作油 13; 促进剂 1.0; 防老剂 2.5; 石蜡 1.5; 轻质碳酸钙 50; 炭黑 N330 57。

从表 6 可以看出, 现生产配方胎面胶的各项性能和原生产配方胎面胶基本相同, 主要区别是, 前者的 t_{90} 比后者慢了 2 min, 这主要是为了与现生产帘布胶配方相匹配, 以满足制品的硫化工艺要求。

2.3.5 成品轮胎试验

在成品轮胎试验过程中, 成品轮胎的解剖取样是各厂均会遇到的一个难题, 即解剖出来的试片较薄, 厚度达不到标准, 特别是在做胎面胶磨耗试验时会因试片太薄而影响测试数据的精度。GB 1702—92 标准据此早已规定“非载重型力车轮胎胎面胶磨耗量的测定, 按 GB 1689 用胎面胶料制成标准试样进行试验”。我们除了用胎面胶做半成品试验外, 还做了成品轮胎试验, 结果见表 7。

从表 7 可以看出, 成品自行车轮胎的各项性能均符合 GB 1702—92 要求。

3 结论

(1) 7 种无机填料中大多数仅起填充增容

表 7 26×1 3/8 成品非载重型自行车轮胎物理性能试验结果

项 目	实测结果	GB 1702—92
拉伸强度/MPa	8.97	> 7.8
扯断伸长率/%	415	> 350
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.34	≤ 1.2
粘合强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)		
胎面胶与布层间	3.2	> 2.0
布层与布层	3.5	> 2.0

作用, 仅 GA 橡胶补强剂、6851 超细活性补强剂和 MT 炭黑在经初级加工后又用活性剂或偶联剂进行了深加工处理, 从而使分别添加这 3 种填料的 1[#]、2[#] 和 6[#] 胶料的性能有了较大幅度的提高, 起到一定的补强作用。

(2) 物理性能以 1[#]、2[#] 和 6[#] 的混炼胶较好, 它们基本处于同一水平上。此时材料的价格就突出成为关键因素, 而事实上 GA 橡胶补强剂、6851 超细活性补强剂和 MT 炭黑这 3 种填料的价格水平也是相近的, 均在 1 800 ~ 2 000 元·t⁻¹ 之间, 高于其它 4 种材料的价格。

(3) 添加硅铝炭黑、陶土、WT 炭黑和轻质碳酸钙的胶料除了物理性能较低外, 密度的排序为: 7[#] < 5[#] < 3[#] < 4[#]; 硬度的排序为: 3[#] > 7[#] > 4[#] > 5[#]。

(4) 无论是 t_{10} 还是 Δt , 1[#]、2[#]、3[#] 和 5[#] 胶料较为正常, 而 4[#] 和 6[#] 胶料偏短, 7[#] 胶料偏长, 有延迟硫化特性。

(5) 经过综合考虑, 筛选了 6851 超细活性补强剂和 MT 炭黑于 1997 年全面应用于自行车轮胎各部件配方中, 淘汰了价格偏高的 GA 橡胶补强剂及性能较差的硅铝炭黑, 而轻质碳酸钙作为传统的廉价填充剂给予了保留。由于 6851 超细活性补强剂及 MT 炭黑可以部分替代炭黑使用, 每条轮胎可节约成本 0.075 元, 以 1998 年生产 706.5 万条轮胎计, 全年可增效近 53 万元。

收稿日期 1999-02-02