

## 白炭黑和 Si 69 偶联剂在工程轮胎胎面上层胶中的应用

吕 军

(徐工轮胎有限公司, 江苏 徐州 221005)

**摘要:** 研究白炭黑和 Si 69 偶联剂在工程轮胎上层胶中的应用效果。试验结果表明, 加入白炭黑和 Si 69 偶联剂能使胶料的综合物理性能得到明显提高, 特别是抗撕裂性能、耐磨性能提高幅度较大, 轮胎耐刺扎、抗崩花掉块性能得到改善, 进一步提高了工程轮胎的使用寿命。

**关键词:** 白炭黑和 Si 69 偶联剂; 工程轮胎上层胶

工程机械作业场地条件苛刻, 而且负荷量大, 因此要求轮胎整体刚性大, 要求胎面上层胶硬度高、变形小、耐刺扎、抗崩花掉块, 且生热要低。经过我公司的深入研究, 发现在胎面上层胶中采用炭黑/白炭黑并用的补强体系和 Si 69 偶联剂/促进剂/硫磺硫化体系可以改善工程轮胎的上述性能。本工作将白炭黑、Si 69 偶联剂用于工程轮胎上层胶中进行试验, 现将试验效果介绍如下。

### 1 实验

#### 1.1 主要原材料

NR, 3<sup>#</sup> 烟片胶, 泰国产品, SBR 1500, 齐鲁石化公司产品; 白炭黑, 山东海化集团产品; Si 69 偶联剂, 南京曙光化工总厂产品; 其它均为橡胶工业常用原材料。

#### 1.2 试验配方

NR 70; SBR 1500 30; 硫磺 1.8; 氧化锌 4.0; 硬脂酸 3.0; 促进剂 0.9; 防老剂 2.8; 炭黑 N220 52; 白炭黑 变量; Si 69 偶联剂 变量; 其它 10。

#### 1.3 主要仪器和设备

Φ160mm×320mm 开炼机, GK270 密炼机和 XM-140 型密炼机, 100t 平板硫化机, LH 2 型硫化仪, XE 2500N 型强力试验机, MH 74 型磨耗试验机。

#### 1.4 工艺

一段混炼在 GK270 密炼机进行: 转子转速为  $40r \cdot \min^{-1}$ , 生胶、细料  $\xrightarrow{45s}$  白炭黑、1/3 炭黑  $\xrightarrow{15s}$

2/3 炭黑  $\xrightarrow{75s}$  油  $\xrightarrow{60s}$  排胶  $\xrightarrow{30s}$ , Si 69 偶联剂与氧化锌、硬脂酸、防老剂等细料一同加入。

二段加硫混炼在 XM-140 密炼机进行: 投 1/2 母胶  $\xrightarrow{1min}$  加促进剂  $\xrightarrow{1min}$  投 1/2 母胶  $\xrightarrow{1min}$  加硫黄、防焦剂  $\xrightarrow{1min}$  排胶  $\xrightarrow{1min}$  空转 1min。

26 压片机: 胶料包辊后通刀一次  $\xrightarrow{1min}$  捣胶 12 次  $\xrightarrow{3min}$  下片  $\xrightarrow{1min}$  空转 (1min)。

#### 1.5 性能测试

胶料物理性能均按相应国家标准进行测试。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 理化分析

白炭黑、Si 69 偶联剂理化分析结果如表 1、表 2 所示, 白炭黑、Si 69 偶联剂的理化指标均达到企业标准要求, 总体生产工艺控制水平良好, 产品质量比较稳定。

表 1 白炭黑理化指标

| 项目  | 指标          | 实测值  |      |
|---|-------------|------|------|
| 时间 /min                                     |             | 7    | 10   |
| DBP 吸收值 $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ | 2.00~3.50   | 2.9  |      |
| pH 值  | 5.0~8.0     | 6.9  |      |
| 加热减量 /%                                     | 4.0~8.0     | 6.8  |      |
| 灼烧减量 /%                                     | $\leq 7.0$  | 4.8  |      |
| (45 $\mu\text{m}$ ) 筛余物 /%                  | $\leq 0.5$  | 0    |      |
| 硬度  | 仅供参考        | 63   | 64   |
| 拉伸强度 /MPa                                   | $\geq 15.0$ | 19.9 | 20.4 |
| 扯断伸长率 /%                                    | $\geq 500$  | 650  | 620  |
| 500% 定伸强度 /MPa                              | $\geq 5.0$  | 7.3  | 6.7  |

检验配方：松香丁苯橡胶 1500 100.0；白炭黑 40.0；氧化锌 3.0；硬脂酸 1.5；促进剂 2.0；硫黄 0.4。总计 146.9。硫化条件：150±1℃×7.10min。混炼方法：GB/T 6038。

表 2 硅烷偶联剂 Si 69 理化指标

| 项目       | 指标        | 实测值    |
|----------|-----------|--------|
| 外观       | 黑色粒状固体    | 黑色粒状固体 |
| 加热减量 /%  | ≤2.0      | 1.7    |
| 灰分 /%    | ≥11.0     | 11.2   |
| 丁酮不溶物 /% | 49.0~55.0 | 53.00  |

## 2.2 小配合试验的胶料性能

小配合试验胶料的物理性能如表 3 所示。

表 3 小配合试验胶料的物理性能

| 项目                           | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> |
|------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 白炭黑 /份数                      | 0              | 5              | 6              | 7              | 10             |
| Si 69 偶联剂 /份数                | 0              | 0.5            | 1              | 1.5            | 2.0            |
| 门尼粘度 ML(1+4) 100℃            | 58             | 57             | 57             | 58             | 60             |
| 门尼焦烧(120℃) /min              | 45             | 48             | 50             | 49             | 52             |
| 硫化特性(143℃)                   |                |                |                |                |                |
| t <sub>10</sub> /min         | 10.12          | 12.5           | 13             | 15             | 14             |
| t <sub>90</sub> /min         | 26             | 26             | 27             | 29             | 29.4           |
| M <sub>L</sub> / (N·m)       | 2.78           | 2.43           | 2.44           | 2.4            | 2.6            |
| M <sub>H</sub> / (N·m)       | 17.7           | 17.5           | 17.8           | 17.8           | 17.7           |
| 143℃×30min 硫化胶性能             |                |                |                |                |                |
| 邵尔 A 型硬度 /度                  | 65             | 68             | 66             | 68             | 67             |
| 300%定伸应力 /MPa                | 9.6            | 9.7            | 10.9           | 11.4           | 11.2           |
| 拉伸强度 /MPa                    | 24.6           | 25.1           | 25.4           | 25.2           | 25.3           |
| 扯断伸长率 /%                     | 595            | 606            | 584            | 596            | 573            |
| 撕裂强度 / (kN·m <sup>-1</sup> ) | 101            | 126            | 127            | 138            | 129            |
| 扯断永久变形 /%                    | 18             | 22             | 24             | 26             | 24             |
| 阿克隆磨耗量 /cm <sup>3</sup>      | 0.25           | 0.24           | 0.22           | 0.22           | 0.23           |
| 压缩生热 /℃                      | 27             | 26             | 23             | 26             | 23             |
| 100℃×24h 老化后                 |                |                |                |                |                |
| 撕裂强度 / (kN·m <sup>-1</sup> ) | 80             | 97             | 99             | 117            | 102            |
| 拉伸强度 /MPa                    | 23.0           | 23.2           | 24.3           | 24.5           | 23.2           |
| 扯断伸长率 /%                     | 571            | 584            | 556            | 587            | 553            |

由表 3 可见，工程轮胎上层胶加入白炭黑和 Si 69 偶联剂，胶料的综合物理性能得到明显改善，撕裂强度、阿克隆磨耗量较普通轮胎均有提高，这是由于硅烷偶联剂有效地改善了表面化学性质，提高了白炭黑在橡胶里的润湿性和分散性。加入白炭黑 7 份和 Si 69 偶联剂 1.5 份的 4<sup>#</sup> 配方的综合性能最好。

## 2.3 车间大料试验

为了进一步考察加入白炭黑和 Si-69 偶联剂后的工程轮胎上层胶的胶料物理性能，选择综合性能较好的 4<sup>#</sup> 配方与原生产配方进行车间大料对比试验，结果如表 4 所示。

由表 4 可见，大料试验对小配合试验的重现

性较好，配方调整后的 300%定伸应力、撕裂强度均有提高，胶料性能明显提高。原生产配方在加硫过程中存在操作难度大，设备受损等情况，混炼好的胶料排到 26 开炼机后，胶料烟气弥漫，粘辊子，无法保证捣胶均匀，胶片下片不易操作，造成电流负载过大，设备超负荷严重。改进后，胶料粘辊子、烟气大的现象得到明显改善，半成品挤出前的热炼操作工艺也得到很大改善。另外经 Si 69 偶联剂改性后的白炭黑与橡胶之间形成了稳定的填料-橡胶键，使其补强性能大大提高，胎面挤出时与原配方相比表面光滑，气孔减少，致密性提高，尺寸稳定性好。

表 4 车间大料试验胶料物理性能

| 项目                           | 原生产配方 | 试验配方 |
|------------------------------|-------|------|
| 门尼粘度 ML(1+4) 100℃            | 58    | 60   |
| 门尼焦烧(120℃) /min              | 43    | 46   |
| 硫化特性(143℃)                   |       |      |
| t <sub>10</sub> /min         | 7.8   | 11.7 |
| t <sub>90</sub> /min         | 27    | 29   |
| M <sub>L</sub> / (N·m)       | 2.60  | 2.53 |
| M <sub>H</sub> / (N·m)       | 17.7  | 17.9 |
| 143℃×30min 硫化胶性能             |       |      |
| 邵尔 A 型硬度 /度                  | 66    | 68   |
| 300%定伸应力 /MPa                | 9.5   | 11   |
| 拉伸强度 /MPa                    | 24.6  | 25.2 |
| 扯断伸长率 /%                     | 585   | 580  |
| 撕裂强度 / (kN·m <sup>-1</sup> ) | 106   | 138  |
| 扯断永久变形 /%                    | 18    | 15   |
| 阿克隆磨耗量 /cm <sup>3</sup>      | 0.25  | 0.22 |
| 压缩生热 /℃                      | 28    | 27   |
| 100℃×24h 老化后                 |       |      |
| 撕裂强度 / (kN·m <sup>-1</sup> ) | 88    | 118  |
| 拉伸强度 /MPa                    | 23.5  | 24.6 |
| 扯断伸长率 /%                     | 540   | 538  |

## 2.4 成品试验

### 2.4.1 成品轮胎的胎冠物理性能

应用试验配方生产的成品轮胎的物理性能检测结果如表 5 所示。

表 5 成品轮胎的物理性能

| 项目                           | 普通轮胎    |         | 试验轮胎    |         |
|------------------------------|---------|---------|---------|---------|
|                              | 17.5 25 | 23.5 25 | 17.5 25 | 23.5 25 |
| 邵尔 A 型硬度 /度                  | 65      | 66      | 67      | 67      |
| 300%定伸应力 /MPa                | 10.5    | 10.8    | 12.0    | 11.5    |
| 拉伸强度 /MPa                    | 22.5    | 22.2    | 25.5    | 24      |
| 撕裂强度 / (kN·m <sup>-1</sup> ) | 100     | 107     | 123     | 127     |
| 扯断伸长率 /%                     | 568     | 562     | 590     | 600     |
| 阿克隆磨耗量 /cm <sup>3</sup>      | 0.25    | 0.26    | 0.22    | 0.23    |

(下转第 20 页)

出,配合剂在橡胶中降低到其饱和状态时,析出过程结束。在EPDM中加入硫化树脂,其实在某种程度上减少了其它促进剂的用量,防止配合剂其余配合过量;另一方面在混炼过程中,混炼工艺的安全系数,也是配合剂能否达到最佳分散状态的检验标准。混炼胶局部过饱和,也是会造成胶料和制品喷霜。

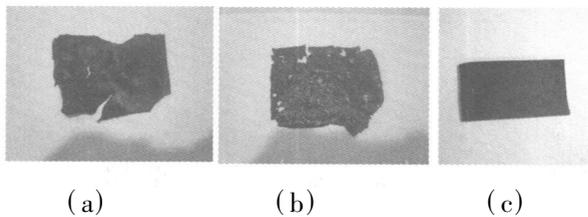


图7 WS树脂硫化照片

- a. 15份WS, 160℃×150 min
- b. 15份WS, 160℃×15 min
- c. 1.5份WS, 160℃×10 min

### 2.4 不同用量的WS树脂对EPDM硫化橡胶的影响

从2.2、2.3可以得到,在EPDM硫化体系中,加入硫化树脂,可以有效控制硫化胶的喷霜,但不是加入量越多越好。图7是在其它配合量不变的情况下,把WS树脂由原来的1.5份增加到15份,在160℃×15 min硫化条件下,其硫化试片如图7(b)所示,试片表面呈泡状、发粘,处于硫化刚启步阶段;当硫化到150 min后,试片表面如图7(a)所示,虽比较光滑,但仍没有足够强力,且容易造成粘模。这些说明,在EPDM树脂硫化体系中,硫化树脂用量不宜过多,否则会影响硫化胶物理机械性能,硫化速度还会变慢。因为,过量硫化树脂的交联程度不彻底,造成硫化产品表面发粘、气孔、不光滑。1.5份WS, 160℃×10 min条件下的硫化试片表面外观光滑,如图7(c)所示。

### 3 结论

1. 加入适量硫化树脂,能有效地促进产品交联,防止其它过量促进剂迁移、喷霜。
2. 国产WS树脂各项性能较理想,价格便宜,具有使用价值。
3. 硫化树脂加入过量,会降低硫化速度。

(上接第17页)

从表5可以看出,成品试验轮胎的300%定伸应力、拉伸强度、撕裂强度、扯断伸长率、阿克隆磨耗量较普通轮胎均有提高。

### 2.4.2 成品轮胎装车试验

为了进一步客观的了解这次调整的结果,任意抽选上层胶胶料加入白炭黑和Si 69偶联剂后的工程胎发往新疆修路现场进行装车试验,做对比试验,取得了一些原始数据,现介绍如下:

表6 装车试验结果

| 项目    | 普通轮胎    |         | 试验轮胎    |         |
|-------|---------|---------|---------|---------|
|       | 17.5 25 | 23.5 25 | 17.5 25 | 23.5 25 |
| 裂口/处  | 8       | 8       | 2       | 2       |
| 磨耗/mm | -3      | -3      | -1      | -1.5    |

由表6可以看出,改进后工程轮胎抗切割、抗崩花掉块性能有所提高,耐磨性能得到明显改善。

### 3 结论

1. 工程轮胎上层胶胶料加入适当比例的白炭黑和Si 69偶联剂后,胶料耐磨性、300%定伸应力、撕裂强度显著提高。

2. 加入白炭黑和Si 69偶联剂后的上层胶胶料生产的工程轮胎,抗切割、抗崩花掉块性能有所提高,耐磨性能得到明显改善,各项物理性能指标优越。

3. 工程轮胎上层胶胶料中加入白炭黑和Si 69偶联剂后,每条23.5 25工程轮胎的胎面胶成本提高了3.5元,不过这对于一条售价3600元以上的轮胎仅为0.1%,还是个小数字,但加工工艺得到很大改善。质量是企业的生命,质量好了,市场的占有率有广泛的前景。

参考文献:略

▲2005年,山东三工橡胶有限公司完成工业总产值现行价8.1亿元,比上年同期增长19%,实现销售收入7.8亿元,同比增长14.7%,出口创汇968万美元,实现利税6373万元,同比增长79.7%。日前,该公司又喜获山东省诸城市“2005年度贡献奖”、“2005年度投入发展奖”,同时被评为“2005年度外贸工作先进企业”。

王旭涛