

橡胶增强剂Create-E1在工程机械轮胎胶料中的应用

陈 延

(中国化工橡胶桂林有限公司技术中心, 广西 桂林 541004)

摘要: 研究橡胶增强剂Create-E1在工程机械轮胎胶料中的应用。结果表明: 在工程机械轮胎气密层胶、内层帘布胶和胎侧胶中用橡胶增强剂Create-E1部分替代炭黑或/和白炭黑, 可以在提高胶料性能的基础上降低生产成本。

关键词: 补强剂; 无机填料; 炭黑; 白炭黑; 工程机械轮胎; 气密层胶; 胎侧胶; 内层帘布胶

在橡胶制品原料中生胶和炭黑的用量最大。随着石油危机的出现, 依托于石油资源的炭黑等原料产量受到很大制约, 人们越来越重视能替代炭黑的无机材料的研究和应用。橡胶增强剂Creat-E1 (简称增强剂Creat-E1) 是一种与白炭黑组成相似的新型橡胶补强剂, 它是以富硅含量的天然矿石为原料, 通过超细研磨和科学改性制成的无机粉体填料, 具有独特的鳞片状结构, 粒径约10 μm , 二氧化硅含量约80%。增强剂Creat-E1在橡胶中具有良好的分散性和补强性能, 胶料加工性能良好, 其已在摩托车轮胎、自行车轮胎等橡胶制品胶料中广泛应用。推广应用这种高二氧化硅含量的新型无机粉体材料对节能降耗和保护环境具有积极意义。本工作对增强剂Creat-E1替代部分炭黑在工程机械轮胎气密层胶、胎侧胶和内层帘布胶中的应用进行了研究。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶 (NR), SCR20, 云南高深橡胶有限公司产品; 丁苯橡胶 (SBR), 牌号1502E, 中国石油兰州石化公司产品; 顺丁橡胶 (BR), 牌号9000, 中国石化北京燕山石化公司产品; 氯化丁基橡胶 (CIIR), 牌号1066, 埃克森美孚化工有

限公司产品; 丁基再生胶, 牌号RR02, 南通回力橡胶有限公司产品; 增强剂Creat-E1, 宁波卡利特新材料有限公司产品; 易分散白炭黑, 牌号JINSIL 700, 山东金能科技股份有限公司产品。

1.2 配方

工程机械轮胎气密层胶、胎侧胶和内层帘布胶配方分别见表1~3。

1.3 主要设备与仪器

$\Phi 160 \times 320$ 型开炼机, 广东省湛江机械厂产品; BB-2型和BB370型密炼机, 日本神户制钢公司产品; GK-270型密炼机, 上海昊华橡胶机械厂产品; EKT-2001MC型门尼粘度仪, 毕中科技有限公司产品; 100S型硫化仪, 美国孟山都公司产品;

表1 气密层胶配方 份

组 分	A1配方	A2配方	A3配方
NR	70	70	70
CIIR	30	30	30
丁基再生胶	35	35	35
炭黑N330	38	28	38
炭黑N660	30	30	0
增强剂Creat-E1	0	30	90
硫黄和促进剂	2.0	2.0	2.0
其它	21.2	21.2	21.2

表2 内层帘布胶配方 份

组 分	B1配方	B2配方	B3配方	B4配方
NR	100	100	100	100
炭黑N660	20	20	10	10
炭黑N326	9	9	9	9
白炭黑	8.4	0	8.4	0
增强剂Creat-E1	0	10	12	25
硫黄和促进剂	3.9	3.9	3.9	3.9
其它	26.3	26.3	26.3	26.3

表3 胎侧胶配方 份

组 分	C1配方	C2配方	C3配方	C4配方
NR	30	40	40	50
SBR	40	40	40	30
BR	30	20	20	20
炭黑N330	45	45	45	45
炭黑N660	20	0	0	0
增强剂Creat-E1	0	30	40	40
硫黄和促进剂	2.5	2.5	2.5	2.5
其它	45.75	45.75	45.75	45.75

XLB2Q型平板硫化机, 浙江湖州宏图机械有限公司产品; 微机控制拉力试验机, 广西师范大学秀峰电器厂产品; PL-140型橡胶疲劳试验机, 上海非金属材料试验机厂产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料混炼分2段进行。一段混炼在BB-2型密炼机中进行, 混炼工艺为: 生胶→小料 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 炭黑、增强剂Creat-E1和油 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 清扫 $\xrightarrow{4\text{ min}}$ 排胶。二段混炼在开炼机上进行, 混炼工艺为: 一段混炼胶→硫黄和促进剂→薄通4次→下片。

大配合试验胶料混炼分2段进行。一段混炼在BB370型密炼机中进行, 转子转速 $55\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 混炼工艺为: 生胶→小料和增强剂Creat-E1 $\xrightarrow{10\text{ s}}$ 压压砑 $\xrightarrow{15\text{ s}}$ 提压砑→炭黑→压压砑 $\xrightarrow{25\text{ s}}$ 提压砑→油→压压砑 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 提压砑 $\xrightarrow{10\text{ s}}$ 压压砑 $\xrightarrow{40\text{ s}}$ 排胶(20 s)。二段混炼在GK-270型密炼机中进行, 混炼工艺为: 转子转速 $30\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 一段混炼胶→硫黄和促进剂→压压砑 $\xrightarrow{10\text{ s}}$ 转子转速 $20\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 提压砑 $\xrightarrow{40\text{ s}}$ 压压砑 $\xrightarrow{10\text{ s}}$ 提压

砑 $\xrightarrow{60\text{ s}}$ 压压砑 $\xrightarrow{10\text{ s}}$ 排胶(20 s)。

1.5 性能测试

胶料性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化性能

增强剂Creat-E1的理化指标见表4。经国家有色金属桂林矿产地质测试中心检测, 增强剂Creat-E1的二氧化硅含量(74.68%)和其它理化性能符合企业标准要求。

2.2 小配合试验

2.2.1 气密层胶

气密层胶的性能见表5。在气密层胶中, 用30份增强剂Creat-E1替代10份炭黑N330的A2配方胶料含胶率由44.20%降至40.62%, 用90份Creat-E1替代30份炭黑N660的A3配方胶料的含胶率由44.20%降至34.94%。从表5可以看出, 与A1配方胶料相比, A2和A3配方胶料的 t_{s2} 缩短, 门尼粘度和拉断永久变形增大, 撕裂强度减小, 其余性能变化不大。

根据生产经验, 气密层胶的门尼粘度较小时, 成品轮胎易出现胎里露线的问题。使用90份增强剂Creat-E1的胶料门尼粘度增大, 有利于避免胎里露线问题, 虽然焦烧时间有所缩短, 但仍在工艺安全范围内。

表4 增强剂Creat-E1理化指标

项 目	指标 ¹⁾	测试方法
二氧化硅含量/%	≥70	HG/T 3062—2008
三氧化二铝含量/%	≥20	GB/T 14506.4—2010
水分含量/%	≤0.7	GB/T 2007.6—1987
灼烧减量(100℃×2h)/%	≤7	GB/T 23951—2009
40 μm筛余物含量/(mg·kg ⁻¹)	≤60	GB/T 3780.21—2006
pH值	7~8	GB/T 12496.7—1999
吸油值/[g·(100g) ⁻¹]	30~50	GB/T 3780.4—2008
白度	≥80	GB/T 23774—2009
粒径/μm	8~12	BT-9300H激光粒度分布仪
密度/(g·cm ⁻³)	0.6~0.9	GB/T 4472—1984

注: 1) 企业标准Q/NCR002—2012。

表5 小配合试验气密层胶性能

项 目	A1配方				A2配方			A3配方	
门尼粘度[ML（1+4）120℃]	31				33			37	
门尼焦烧时间 t_5 （120℃）/min	50.32				51.13			41.77	
硫化仪数据（165℃）									
M_L /（dN•m）	1.66				1.47			1.69	
M_H /（dN•m）	9.45				10.34			10.66	
t_{s2} /min	3.06				2.89			2.14	
t_{90} /min	4.66				5.08			4.28	
硫化时间（142℃）/min	40	60	90	40	60	90	40	60	90
邵尔A型硬度/度	61	62	62	64	64	64	66	66	66
300%定伸应力/MPa	5.62	5.61	5.38	5.50	4.78	5.09	4.42	4.60	4.62
拉伸强度/MPa	8.98	8.61	8.94	8.81	8.69	9.10	8.70	8.73	8.73
拉断伸长率/%	509	500	511	520	514	517	509	515	491
拉断永久变形%	27.2	24.0	23.6	38.8	36.0	34.4	57.6	56.0	53.6
撕裂强度/（kN•m ⁻¹ ）	42	45			40	37		30	29
回弹值/%	24				25			25	
100℃×24h老化后									
邵尔A型硬度/度	62	62			65	65		68	68
300%定伸应力/MPa	5.64	5.76			5.24	5.04		4.67	4.39
拉伸强度/MPa	8.98	8.96			8.79	8.53		8.64	8.57
拉断伸长率/%	516	493			504	497		515	546
撕裂强度/（kN•m ⁻¹ ）	43	46			42	39		30	32
回弹值/%	25				26			26	
拉伸强度变化率%	+4.3				+1.2			-1.0	
拉断伸长率变化率%	+3.2				-1.9			0	

2.2.2 内层帘布胶

内层帘布胶性能见表6。从表6可以看出：与B1配方胶料相比，用10份增强剂Creat-E1替代白炭黑的B2配方胶料的300%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度、耐疲劳性能及与帘布的粘合性能均下降；用12份增强剂Creat-E1替代10份炭黑N660的B3配方胶料的效果较好，硫化特性相近，胶料与帘布粘合强度提高，300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度稍有下降，其余性能相近；用25份增强剂Creat-E1替代白炭黑和10份炭黑N660的B4配方胶料的门尼粘度减小，硫化特性相近，弹性较

好，压缩生热较低，其余性能比B1配方胶料有所降低。

2.2.3 胎侧胶

胎侧胶性能见表7。从表7可以看出，C2配方与C3配方胶料性能均优于C1和C4配方胶料，C2配方胶料老化后强伸性能优于C3配方胶料，但C3配方胶料老化后的耐疲劳性能优于C2配方胶料，疲劳次数为C1配方胶料的3倍左右。轮胎的使用过程是一个逐步老化的过程，老化后的性能显得更为重要。从成本上考虑，C2配方中增强剂Creat-E1用量为30份，而C3配方中增强剂Creat-E1用量为40份，

表6 小配合试验内层帘布胶性能

项 目	B1配方			B2配方			B3配方			B4配方		
门尼粘度[ML（1+4）120℃]	31			27			27			24		
门尼焦烧时间 t_5 （120℃）/min	27.2			29.5			25.9			30.1		
硫化仪数据（165℃）												
M_L /（dN·m）	1.90			1.70			1.70			1.50		
M_H /（dN·m）	21.60			21.00			19.60			20.00		
t_{s2} /min	1.70			1.80			1.80			2.00		
t_{90} /min	5.20			5.00			5.00			5.10		
硫化时间（142℃）/min	40	60	90	40	60	90	40	60	90	40	60	90
邵尔A型硬度/度	63	64	64	62	63	63	62	62	62	62	62	63
300%定伸应力/MPa	11.6	11.2	11.2	9.6	10.0	9.9	10.0	9.6	9.2	8.9	9.2	8.6
拉伸强度/MPa	26.5	24.5	24.0	23.0	23.3	22.3	25.0	24.1	22.6	23.3	22.7	21.0
拉断伸长率/%	505	485	476	484	490	481	497	491	492	493	480	484
拉断永久变形/%	21.6	21.6	18.8	17.6	20.4	20.4	24.8	24.8	16.8	22.0	23.6	16.4
撕裂强度/（kN·m ⁻¹ ）	112	97		77	71		98	86		60	47	
伸张疲劳试验 ¹⁾												
生热/℃	19.8			16.9			17.1			14.1		
永久变形/%	2.6			3.0			2.2			1.8		
疲劳次数	20400			14300			18550			14100		
H抽出力/N	157.6			146.7			175.2			114.3		
回弹值/%	64			69			65			71		
100℃×24h老化后	60	90		60	90		60	90		60	90	
邵尔A型硬度/度	65	65		65	65		64	64		64	64	
拉伸强度/MPa	21.9	20.1		19.9	20.1		21.7	21.6		19.1	19.1	
拉断伸长率/%	471	448		453	461		472	480		469	448	
撕裂强度/（kN·m ⁻¹ ）	97	91		58	66		85	59		52	33	
伸张疲劳试验 ¹⁾												
生热/℃	17.0			15.5			15.8			12.9		
永久变形/%	2.0			1.8			1.6			1.4		
疲劳次数	14900			11800			14700			12300		
H抽出力/N	201.8			162.1			188.3			108.0		
回弹值/%	62			68			64			69		

注：1) 最大行程65 mm，最小行程25 mm。

显然C3配方胶料更具成本优势。综合胶料性能与生产成本，C3配方更具优势。

2.3 大配合试验

根据小配合试验结果，选择胎侧胶配方进行大配合试验，NR/SBR/BR并用比调整为36.5/36.5/27，增强剂Creat-E1用量为32份，主要目的是提高胶料工艺性能，保证胶料拉伸强度，保证

胶料撕裂强度在要求范围内。

大配合试验胶料性能见表8。从表8可以看出：与生产配方胶料相比，试验配方胶料的硬度、300%定伸应力和拉伸强度稍大，H抽出力及疲劳次数较大。

2.4 加工性能

大配合试验胶料炼胶工艺性能良好，胶料结

表7 小配合试验胎侧胶性能

项 目	C1配方			C2配方			C3配方			C4配方		
门尼粘度[ML（1+4）120℃]	32			37			38			40		
门尼焦烧时间 t_5 （120℃）/min	74.4			58.6			56.7			47.9		
硫化仪数据（165℃）												
M_L /（dN·m）	2.30			2.80			3.00			3.10		
M_H /（dN·m）	14.90			16.60			16.70			17.50		
t_{S_2} /min	3.40			3.00			3.10			2.70		
t_{90} /min	9.20			8.20			7.90			7.10		
硫化时间（142℃）/min	40	60	90	40	60	90	40	60	90	40	60	90
邵尔A型硬度/度	59	60	60	62	62	62	64	64	64	66	65	65
300%定伸应力/MPa	6.7	7.1	6.9	6.5	6.8	7.0	6.6	6.9	6.6	7.4	7.4	7.6
拉伸强度/MPa	13.1	13.0	12.6	13.8	13.6	14.2	13.6	13.6	12.8	14.3	13.6	14.6
拉断伸长率/%	543	513	512	565	530	528	539	527	526	530	500	515
拉断永久变形%	17.6	13.2	11.2	20.4	17.6	17.2	23.6	18.4	17.2	21.2	18.0	17.6
撕裂强度/（kN·m ⁻¹ ）	73	68			62	63		51	52		65	61
伸张疲劳试验 ¹⁾												
生热/℃	41			42			46			45		
永久变形%	8.2			9.0			10.7			8.4		
疲劳次数	6125			21400			19050			16050		
H抽出力/N	97.75			158.29			165.8			144.9		
100℃×24h老化后	60	90		60	90		60	90		60	90	
邵尔A型硬度/度	64	64		66	66		68	68		69	69	
拉伸强度/MPa	11.9	11.3		11.8	12.2		11.8	11.9		12.4	12.4	
拉断伸长率/%	438	419		424	445		421	432		450	425	
撕裂强度/（kN·m ⁻¹ ）	65	64		47	45		42	43		48	41	
H抽出力/N	109.5			118.8			139.6			145.9		
伸张疲劳试验 ¹⁾												
生热/℃	37.2			34.5			41.3			43.5		
永久变形%	5.0			4.2			7.0			5.2		
疲劳次数	2500			6250			8150			5560		

注: 1) 同表6。

团性好, 无粘辊现象, 胶片光滑。胎侧胶挤出过程无异常, 半成品表面良好。成型过程中与帘布筒胎坯粘合良好, 轮胎成品无缺胶, 胎侧光滑。

2.5 耐天候老化试验

为进一步考察增强剂Creat-E1对胶料耐老化性能的影响, 取大配合试验配方胶料与生产配方胶料的硫化试片同时放置于室外, 经过约半年时间的观察, 试样均未出现异常。

2.6 成本分析

根据我公司的采购成本计算, 原配方胎侧胶每千克成本为9.440元, 使用增强剂Creat-E1后胎侧胶每千克成本为9.205元, 即胎侧胶每千克成本减小0.23元。

3 结语

新型环保无机增强剂Creat-E1在工程机械轮胎

表8 大配合试验胶料性能

项 目		试验配方			生产配方（C1配方）	
门尼粘度[ML（1+4）120℃]		47			41	
门尼焦烧时间 t_5 （120℃）/min		54.5			63.6	
硫化仪数据（165℃）						
M_L /（dN·m）		3.50			3.20	
M_H /（dN·m）		17.50			15.80	
t_{s2} /min		2.90			3.30	
t_{90} /min		8.00			8.20	
硫化时间（142℃）/min	40	60	90	40	60	90
邵尔A型硬度/度	65	66	66	62	62	62
300%定伸应力/MPa	8.9	9.4	9.8	7.7	8.7	8.3
拉伸强度/MPa	12.6	12.4	12.4	12.2	11.6	12.0
拉断伸长率/%	423	410	400	462	406	431
拉断永久变形/%	22.4	15.6	16.4	15.2	10.4	9.6
撕裂强度/（kN·m ⁻¹ ）		56	57		74	68
伸张疲劳试验 ¹⁾						
生热/℃		44.3			38.9	
永久变形/%		13.6			6.8	
疲劳次数		15500			5650	
H抽出力/N		148.4			89.9	
100℃×24h老化后						
邵尔A型硬度/度		72	72		65	65
拉伸强度/MPa		11.1	10.4		10.2	9.7
拉断伸长率/%		380	375		380	373
撕裂强度/（kN·m ⁻¹ ）		48	44		57	60
H抽出力/N		165.6			121.0	
伸张疲劳试验 ¹⁾						
生热/℃		38.9			40.0	
永久变形/%		4.0			4.0	
疲劳次数		3250			2250	

注: 1) 同表6。

胶料中虽然不能完全替代炭黑和白炭黑, 但是根据轮胎各部件的性能要求, 可以部分替代部分炭黑

或/和白炭黑, 以在提高胶料性能的基础上有效地降低生产成本。

Application of Reinforcing Agent Create-E1 in OTR Tire Compounds

Chen Yan

(CHEM CHINA Guilin Tire Co. Ltd., Guilin 541004, China)

Abstract: In this study, the reinforcing agent Create-E1 was applied in the inner liner compound, carcass ply

compound and sidewall compound of OTR tire. It was demonstrated by the experimental testing results that by using Create-E1 to replace part of carbon black or silica in those compounds, the production cost was reduced while some properties were improved.

Keywords: reinforcing agent; inorganic filler; carbon black; silica; OTR tire; inner liner; sidewall rubber; inner ply compound



信息·资讯

2015年国际橡胶会议在德国圆满召开

2015年国际橡胶会议组织年会——IRC2015于2015年6月29–7月2日在德国纽伦堡圆满召开。本次会议由德国橡胶协会（Deutsche Kautschuk-Gesellschaft e.v.）主办，来自德国、意大利、中国、法国、美国、瑞士、英国等43个国家和地区的特邀嘉宾及业界代表1000余人出席了本次大会。

IRC2015设置5个分会场。简单的开幕式后即进行分会场报告。会议安排报告143篇，内容涉及原材料与配方、加工工艺、测试与分析、仿真模拟、混炼胶、补强剂、应用和理论、汽车领域、可持续性发展及热塑性弹性体等方面的最新研究成果，与会专家、学者在交流的同时展开了热烈的讨论。

来自我国北京化工大学的岳冬梅教授做了题为《杜仲胶弹性体的制备和性能》的报告。报告指出，通过加氢处理的方法可以降低结晶度，从而容易实现杜仲橡胶（EUG）在普通橡胶应用领域中的使用；采用催化氢化方法[以 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3/\text{PPh}_3$ 为催化剂]对EUG（以甲苯为溶剂，从杜仲中提取种子）进行加氢处理。采用 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 对氢化处理的EUG样品（HEUG）进行表征的结果表明： $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 可以促使EUG发生氢化反应；在加氢过程中，

分子饱和度增大，产生乙烯基与丙烯基交替结构，同时氢化过程中未发生反式结构向顺式结构的转变。广角X射线衍射仪对EUG和HEUG表征的结果显示：HEUG的2种结晶类型（ α -形式和 β -形式）被同时破坏，导致结晶度下降；在氢化度为23.72%时，HEUG中没有晶区，即成功制备了EUG基弹性体，这一结论通过偏光显微镜得到了验证。

IRC2015以展屏展示了74份具有很高学术和科研价值的研究论文，扩大了交流范围。会议同期举办了德国橡胶工业展（DKT2015）。作为国际橡胶工业界较为重要的展览会，此次参展企业270家，观展人数达3500人，展品范围包括橡胶原材料及助剂、橡胶机械设备、橡胶检测及分析仪器、轮胎及轮胎翻新工艺设备、非轮胎橡胶制品、橡胶期刊杂志等。

IRC2015与DKT2015的联合举办为业界提供了应对橡胶生产、加工所面临挑战的思考，以及吸收新思想和交流科研成果的绝佳机会，有力促进了橡胶工业的国际合作与交流，对推动行业科技创新，不断取得新进展、新突破，及促进全球橡胶工业健康发展将发挥重要作用。

冯 涛 田军涛