

ZEOSIL 沉淀法白炭黑在载重子午线轮胎中的应用

梁 俐

(安徽开元轮胎有限责任公司,合肥 230011)

摘要 研究了 ZEOSIL 175 和 ZEOSIL 175Gr 沉淀法白炭黑在载重子午线轮胎胎冠胶中应用的可行性,并进行了小配合和车间大料试验。结果表明,ZEOSIL 175Gr 白炭黑在混炼工艺过程中飞扬损失少,混炼胶各项性能稳定;TESPT(50%)用于含白炭黑的胎冠胶时受加料顺序的影响较小,采用后加偶联剂的方式焦烧时间延长 17%;ZEOSIL 175 和 ZEOSIL 175Gr 沉淀法白炭黑质量稳定,用于载重子午线轮胎胎冠胶中具有较好的抗焦烧性能和综合物理性能。

关键词 沉淀法白炭黑,子午线轮胎,胎冠胶

沉淀法白炭黑与适量的硅烷偶联剂配合,用于载重子午线轮胎胎冠胶中,可改善其耐磨、耐久及耐刺扎等性能,同时可改善轮胎胎面对路面的抓着性,降低滚动阻力和动态生热。目前,国内仅有少数几家公司可提供符合要求的白炭黑。本试验重点讨论 ZEOSIL 175 和 ZEOSIL 175Gr 沉淀法白炭黑在载重子午线轮胎胎冠胶中应用的可行性。

1 实验

1.1 主要原材料

ZEOSIL 175 和 ZEOSIL 175Gr 沉淀法白炭黑,罗地亚(青岛)白炭黑有限公司产品;TESPT(50%),南昌洪城有机硅厂产品;促进剂 NOBS,沈阳橡胶助剂总厂产品;硫黄,上海京海化工厂产品;其它均为橡胶工业常用原材料。

1.2 试验配方

NR 100;TESPT 2.5~4.0;白炭黑

16;硫黄 1.3;促进剂 NOBS 1.4;防老剂 2.5;超耐磨炭黑 40;其它 9。

1.3 加工工艺

胶料分两段混炼,加料顺序为:

一段:生胶——小料——白炭黑、炭黑——下片,停放 24 h。

二段:一段母胶——TESPT——硫黄、促进剂——下片。

1.4 仪器与性能测试

TECH rueo TECH PRO 硫化仪,执行标准 ISO 3417;TECH visc TECH PRO 门尼粘度计,执行标准 ISO 289/1;硬度测量采用邵尔 A 型硬度计,执行标准 GB/T 531—92;磨耗性能测试采用阿克隆磨耗机,执行标准 HG/T 2073—91;混炼在 XK-150 开炼机上进行,参照标准 ISO 5794/2。

2 结果与讨论

2.1 白炭黑理化试验

对试验所用进口对比样品、国产对比样品、ZEOSIL 175 和 ZEOSIL 175Gr 白炭黑按编号 A,B,1[#]和 2[#]进行理化检验,结果见表 1。

作者简介 梁俐,男,36 岁。工程师。1984 年毕业于安徽大学化学系有机专业。主要从事轮胎配方设计及工艺管理工作。已发表论文 2 篇。

表 1 不同品种白炭黑的理化指标

项 目	试 验 编 号			
	A	B	1 [#]	2 [#]
加热减量/ %	5.0	4.0	4.0	4.0
灼烧减量/ %	4.0	6.0	4.0	5.0
二氧化硅质量分数	0.89	0.91	0.93	0.93
水溶性盐质量分数				
×10 ²	0.5	1.9	1.3	2.0
pH 值	6.5	6.1	6.1	6.7
拉伸强度/ MPa	23.8	21.3	17.4	16.1
500 %定伸应力/				
MPa	7.4	8.0	7.9	6.5
扯断伸长率/ %	700	759	703	739

注:物理性能检验执行 ISO 5794/ 2 标准。

2.2 小配合试验

2.2.1 不同白炭黑物理性能对比

样品 A 为早期使用产品,故没有进行小配合试验,其它 3 种试样按试验配方配合,进行小配合试验,物理性能对比结果如表 2 所示。

由表 2 可以看出,在相同使用条件下,1[#]和 2[#]样品的硫化胶 300 %定伸应力略高于样品 B,拉伸强度、耐磨性、硬度、撕裂强度及硫化速度等性能均与样品 B 相近,只是在硫化初期扯断伸长率略低。2[#]样品的撕裂

强度略低,这可能与造粒产品在开炼机上分散不良有关。

由硫化胶在 150 °C,于 30 和 60 min 不同硫化时间下胶料物理性能变化率分析得出,随硫化时间的延长,1[#]和 2[#]样品的各项指标保持率均优于样品 B,且 2[#]样品的耐磨性变化率最小。

2.2.2 偶联剂对含 ZEOSIL 175 Gr 白炭黑胶料物理性能的影响

为考证 Si69 及 TESPT 对含 ZEOSIL 175 Gr 白炭黑胶料物理性能的影响,以纯 Si69 液体和经预分散后的 Si69 偶联剂 TESPT 分别独立加入试验配方中进行胶料物理性能对比,加料顺序按 1.3 进行,其中 Si69 的用量是 TESPT 的 1/2,结果如表 3 所示。

由表 3 可以看出,Si69 和 TESPT 对含 ZEOSIL 175 Gr 白炭黑的胎冠胶性能的影响不明显。

2.2.3 不同加料顺序对胶料性能的影响

有报道认为,改变白炭黑、氧化锌和偶联剂在混炼时的投料顺序将影响混炼胶的物

表 2 不同白炭黑小配合胶料物理性能对比

项 目	试 验 编 号		
	B	1 [#]	2 [#]
门尼粘度			
[ML (1 + 4) 100 °C]	46.4	48.9	53.9
门尼焦烧(130 °Q/ min	17.5	18.5	18.0
硫化仪数据(150 °Q			
M _L / (dN ·m)	2.2	2.6	2.9
M _H / (dN ·m)	13.6	13.5	13.9
t ₆₀ / min	7.5	8.0	8.2
t ₉₀ / min	13.2	13.6	14.8
硫化胶性能(150 °C×30 min)			
密度/ (Mg ·m ⁻³)	1.139	1.141	1.140
邵尔 A 型硬度/ 度	69	70	71
拉伸强度/ MPa	25.6	26.3	25.7
300 %定伸应力/ MPa	9.8	11.6	11.5
扯断伸长率/ %	602	583	568
撕裂强度/ (N ·m ⁻¹)	161.3	162.9	160.0
阿克隆磨耗量/ cm ³	0.115	0.118	0.115

表 3 Si69 和 TESPT 与 ZEOSIL 175 Gr 白炭黑配合胶料物理性能对比

项 目	Si69	TESPT
门尼粘度		
[ML (1 + 4) 100 °C]	55.2	54.2
门尼焦烧(130 °Q/ min	18.5	18.1
硫化仪数据(150 °Q		
M _L / (dN ·m)	2.72	2.68
M _H / (dN ·m)	13.6	13.9
t ₆₀ / min	8.6	8.3
t ₉₀ / min	12.0	12.1
硫化胶性能(150 °C×30 min)		
密度/ (Mg ·m ⁻³)	1.148	1.140
邵尔 A 型硬度/ 度	70	70
拉伸强度/ MPa	25.9	25.5
300 %定伸应力/ MPa	9.9	10.9
扯断伸长率/ %	621	596
撕裂强度/ (N ·m ⁻¹)	161.2	160.5
阿克隆磨耗量/ cm ³	0.134	0.089

理特性。为证实此种特性变化对 ZEOSIL 175Gr 白炭黑的影响,在 TESPT 及 Si69 与 ZEOSIL 175Gr 白炭黑配合时做进一步试验,考证 ZEOSIL 175Gr 白炭黑与样品 B 在工艺方面的通用性。小配合试验时加料顺序如下:

方法 1:生胶——氧化锌 + 其它小料——白炭黑——炭黑——停放 24 h——偶联剂 + 促进剂 + 硫黄——下片。

方法 2:生胶——白炭黑 + 偶联剂——炭黑 + 其它小料——停放 24 h——氧化锌 + 硫黄 + 促进剂——下片。

试验结果如表 4 所示。由表 4 可以看出,当采用第 1 种加料顺序混炼时,含 TESPT 胶料的 300 %定伸应力和耐磨性略高于 Si69,其它性能无明显改变。当按第 2 种方法混炼时,使用 Si69 的胶料门尼粘度下降较明显,而含 TESPT 的硫化胶在 300 %定伸应力和耐磨性方面均有所提高,且硫化速度加快约 50 %。说明 TESPT 的物理性能受

表 4 不同加料顺序对混炼胶物理性能的影响

项 目	Si69		TESPT	
	方法 1	方法 2	方法 1	方法 2
门尼粘度				
[ML (1 + 4) 100 °C]	55.2	48.4	54.2	56.0
门尼焦烧 (130 °Q / min	18.6	15.7	18.2	15.5
硫化仪数据 (150 °Q				
$M_L / (dN \cdot m)$	2.72	2.79	2.68	3.12
$M_H / (dN \cdot m)$	13.6	13.2	13.9	13.1
t_{60} / min	8.7	6.5	8.3	6.7
t_{90} / min	16.6	9.2	15.9	10.1
硫化胶性能 (150 °C×30 min)				
密度 / (Mg · m ⁻³)	1.148	1.146	1.142	1.144
邵尔 A 型硬度 / 度	70	70	70	69
拉伸强度 / MPa	25.9	26.1	25.5	25.2
300 %定伸应力 / MPa	9.8	11.1	10.9	11.6
扯断伸长率 / %	621	597	596	588
撕裂强度 / (N · m ⁻¹)	161.2	162.0	160.4	166.5
阿克隆磨耗量 / cm ³	0.134	0.117	0.110	0.103

加料顺序的影响较小。

2.3 车间大料试验

2.3.1 不同白炭黑物理性能比较

采用相同配方,更换白炭黑品种,将国产样品、ZEOSIL 175 和 ZEOSIL 175Gr 白炭黑在车间进行大料投放,测定胶料物理性能(见表 5)。炼胶工艺分 3 段进行,采用 GK-270 炼胶机混炼,具体工艺如下:

一段:生胶——小料——白炭黑——60 %炭黑。混炼时间 260 s,排胶温度 (160 ±5) °C。

二段:一段母胶 + 40 %炭黑。混炼时间 120 s,排胶温度 (160 ±5) °C。

三段:二段母胶 + 促进剂 + 硫黄。混炼时间 120 s,排胶温度 (110 ±5) °C。

表 5 不同白炭黑车间大料物理性能对比

项 目	B	1 [#]	2 [#]
门尼粘度			
[ML (1 + 4) 100 °C]	51.7	55.7	53.3
门尼焦烧 (130 °Q / min	14.6	18.7	14.8
硫化仪数据 (150 °Q			
$M_L / (dN \cdot m)$	3.0	2.9	3.0
$M_H / (dN \cdot m)$	11.9	12.0	11.3
t_{60} / min	6.8	8.8	6.8
t_{90} / min	10.8	13.6	10.8
硫化胶性能 (150 °C×30 min)			
密度 / (Mg · m ⁻³)	1.130	1.129	1.129
邵尔 A 型硬度 / 度	68	67	68
拉伸强度 / MPa	25.8	27.4	27.6
300 %定伸应力 / MPa	10.9	10.6	10.4
扯断伸长率 / %	578	590	600
撕裂强度 / (N · m ⁻¹)	150.0	152.5	154.0
阿克隆磨耗量 / cm ³	0.107	0.094	0.101

由表 5 可以看出,含 ZEOSIL 175 和 ZEOSIL 175Gr 白炭黑胶料与样品 B 在物理性能方面无明显区别,只是抗焦烧性能略有提高。

2.3.2 快速检验实测值分布情况

为了取得较完整的应用资料,对每种白炭黑样品进行全面的分析和判断,并对批量生产的胶料进行各项快速检验实测数据统计

分析,结果见图1~4。

(1) 密度分布。由图1可以看出,1#和2#样品车间大料密度分布均比样品A和B集中,分布区也相对较窄。

(2) 硬度分布。由图2可以看出,含1#和2#样品的胎冠胶车间大料硬度分布曲线

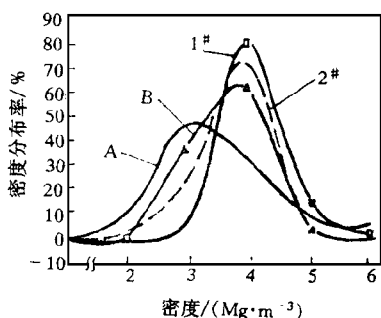


图1 4种白炭黑胎冠胶车间大料密度分布图

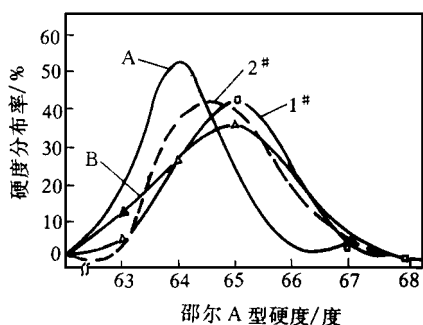


图2 4种白炭黑胎冠胶车间大料硬度分布图

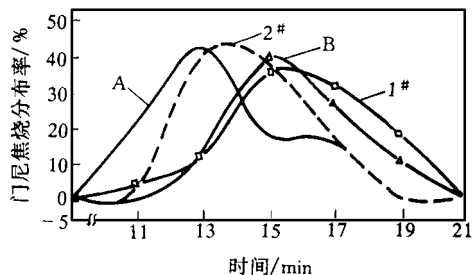


图3 4种白炭黑胎冠胶车间大料门尼焦烧分布图

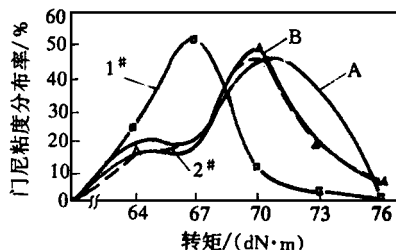


图4 4种白炭黑胎冠胶车间大料门尼粘度分布图

正常,峰顶相对较宽,80%的胶料其硬度在较高的区域内,样品B胶料的硬度仅有70%在此区域内,而样品A的硬度90%在较低区域。这表明用1#和2#样品胶料硬度稳定性较好,大料试验与小配合试验胶料的硬度接近。

(3) 焦烧时间和粘度分布。由图3和4可以看出,1#样品的胶料抗焦烧性能明显优于样品B,由于2#样品投用时间正值夏季,故统计的焦烧时间略短,从分布曲线形态上看,其胶料焦烧稳定性仍然较好。含有2#样品的胎冠混炼胶,其门尼粘度的波动与样品A和B接近,1#样品胶料最稳定。

3 结论

(1) ZEOSIL 175 Gr 沉淀法白炭黑在混炼工艺过程中飞扬损失少,混炼胶各项性能稳定。

(2) TESPT(50%)用于含白炭黑的胎冠胶时受加料顺序的影响较小,采用后加偶联剂的方式焦烧时间延长17%,对胶料其它物理性能无不良影响。

(3) ZEOSIL 175 和 ZEOSIL 175 Gr 沉淀法白炭黑质量稳定,用于载重子午线轮胎胎冠胶中,具有较好的抗焦烧性能和综合物理性能,可以完全替代进口或国内同类产品。

收稿日期 1998-05-13

Application of ZEOSIL Precipitated Silica to Radial Truck Tire

Liang Li

(Anhui Kaiyuan Tire Co., Ltd. 230011)

Abstract A study was made on the application of ZEOSIL 175 and ZEOSIL 175 Gr precipitated silicas to the crown of radial truck tire through the compounding tests in the laboratory and the pilot production. The results showed that ZEOSIL 175 Gr resulted in a less dusting flying during mixing and a mix with constant properties; the addition order had less effect on the mix properties when TESPT(50 %) was used in the silica crown compound, and the scorch time increased by 17 % when the coupling agent was added in the final mixing stage; ZEOSIL 175 and ZEOSIL 175 Gr precipitated silicas possessed constant quality and gave the crown of radial truck tire better scorch stability and other physical properties.

Keywords precipitated silica, radial tire, crown

胶囊周向裂口问题的解决措施

桦林集团有限责任公司在胶囊开始生产时出现过很多质量问题,硫化出的胶囊质量合格率很低,其中最大的质量问题就是在胶囊的中间部位有周向裂口,而且很严重。这一问题在不合格的胶囊中占 50 % 以上。为此,我公司对胶囊质量问题进行攻关,现简介如下。

1 原因分析

首先对胶囊生产进行全面分析:

- (1) 对胶囊胶料进行分析,检查胶料中是否有渣子、油等。
- (2) 对半成品进行各种尺寸试验。
- (3) 用不同的方法试验胶囊的生产工艺过程。
- (4) 检查模型的各种程序是否有影响胶料流动性能的现象。

上述分析试验未发现不合理因素。根据毛病发生部位是在胶囊中间断定问题出在胶囊模型上下模的接口处。

2 解决措施

经过对上下模型接口处反复研究,首先对上模口做一定角度的试验,结果发现,胶囊还是出现裂口,但裂口向下模倾斜,深度也相应减小。接着又在下模口做相应的改变,结果发现,裂口在中间,深度也减小了。由此证明,上下模口处圆角对胶囊质量的影响是很重要的。为此进行了改进,把上下模口的圆角增大,并使上下模口的圆角一致。胶囊模型改进后生产出的胶囊在中间部位有周向胶边,经过修整后,没有一处出现裂口。

3 结语

经过一段时间的生产实践,使用改进后的模型硫化出的胶囊没有一条在中间部位出现周向裂口,胶囊合格率明显上升,从而满足了生产的要求,为保证轮胎质量起到了很大作用。

(桦林集团有限责任公司 汤朝志
董世春 于国军供稿)