

绢云母粉在轮胎胶料中的应用研究

冯耀岭, 杨辉林, 唐兴朝

(河南轮胎股份有限公司 技术部, 河南 焦作 454003)

摘要:对绢云母粉在轮胎胎侧胶和帘布胶中的应用进行小配合、大配合及成品性能检测。结果表明, 绢云母粉活化后对胶料的老化性能、疲劳性能、半成品粘合强度、H 抽出力等性能有所改善, 但焦烧时间和正硫化时间缩短; 用添加 10 份活性绢云母粉的胎侧胶和内层帘布胶制得的轮胎成品性能达到国家标准要求。

关键词:绢云母粉; 填充剂; 轮胎胶料; 物理性能

中图分类号: TQ330.38; TQ336.1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-8171(2001)10-0604-05

近些年来, 为改善胶料的工艺性能和降低成本, 无机填充剂的开发与应用得到了相应的重视。对配方设计人员来说, 如何在保证质量的前提下合理应用无机填充剂是一个很有意义的课题。绢云母粉由天然绢云母矿石研磨制得, 具有优良的耐热性、耐酸碱性和耐磨性能, 是一种价格低廉的补强填充剂。本研究对未活化和活化两种绢云母粉进行基本物理性能鉴定, 并在胎侧和内层帘布胶中进行小配合、大配合试验及成品性能测试, 以验证其在轮胎中的应用效果。

1 实验

1.1 原材料

绢云母粉 1[#] (未活化) 和 2[#] (活化), 江西铜业公司银山铅矿提供; 其余原材料均为橡胶工业常用原材料。

1.2 试验配方

采用基本配方对绢云母粉与其它填充剂进行基本物理性能对比试验, 并在胎侧胶和内层帘布胶内分别添加 10 份绢云母粉与正常生产配方进行小配合和大配合对比试验。

(1) 基本配方: 1[#] 烟胶片 100; 硫黄 2.5; 促进剂 CZ 1; 氧化锌 5; 硬脂酸 3; 防老剂 D 1; 补强填充剂(变品种) 50。

(2) 小配合试验配方:

①胎侧胶

试验配方 1: 炭黑 N330 30; 炭黑 N660 20; 白炭黑 7; 绢云母粉 1[#] 10; 其它配方组分及用量同生产配方。

试验配方 2: 炭黑 N330 35; 炭黑 N660 15; 其它配方组分及用量同试验配方 1。

②内层帘布胶:

试验配方 A: 防老剂 4010NA 1.5; 炭黑 N330 15; 炭黑 N660 20; 绢云母粉 1[#] 10; 其它配方组分及用量同生产配方。

(3) 大配合试验配方:

①胎侧胶

试验配方 3: 炭黑 N330 35; 炭黑 N660 15; 白炭黑 7; 绢云母粉 2[#] 10; 其它配方组分及用量同生产配方。

②内层帘布胶

试验配方 B: 防老剂 4010NA 1.5; 炭黑 N330 15; 炭黑 N660 20; 绢云母粉 2[#] 10; 其它配方组分及用量同生产配方。

(4) 生产配方

①胎侧胶

生胶 100; 硫化剂 2.45; 氧化锌 4.13; 硬脂酸 3; 软化剂 8; 炭黑 N330 30; 炭黑 N660 20; 白炭黑 7; 其它 15。

②内层帘布胶

生胶 100; 活化胶粉 6.44; 硫化剂 2.88; 氧化锌 5; 硬脂酸 2; 软化剂 4.5; 防

作者简介:冯耀岭(1958-), 男, 河北魏县人, 河南轮胎股份有限公司高级工程师, 学士, 主要从事橡胶工艺管理工作。

老剂 RD 1.5; 炭黑 N660 28; 炭黑 N539 10; 其它 3。

1.3 胶料混炼与性能测试

基本物理性能测试和小配合试验采用 1.7 L 本伯里密炼机进行混炼, 硫黄在 $\Phi 150$ mm 开炼机上加入。

胎侧胶大配合试验一段在 PN370 密炼机上混炼(其主机和下辅机由意大利 POMINI S.P.A. 公司生产), 二段(终炼)在 XM140/20 密炼机上进行。内层帘布胶大配合试验胶料在 XM140/20 密炼机上采用一段混炼法混炼。

半成品和成品性能按国家标准进行测定。

2 结果与讨论

2.1 基本物理性能对比

采用基本配方对绢云母粉 1[#] 和 2[#]、半补

强炭黑(SRF)、超补强炭黑(SR5[#])、平顶山塑胶填充剂-Ⅱ号(325 目活化水云母, 简称平顶山Ⅱ号)及碳酸钙的性能进行对比(见表 1)。由表 1 可知, 绢云母粉具有一定的补强作用, 与其它填充剂相比, 绢云母粉的回弹值最大, 定伸应力和硬度仅次于半补强炭黑; 拉伸强度和扯断伸长率略优于半补强炭黑, 但逊于 SR5[#] 和平顶山-Ⅱ号; 绢云母粉的撕裂强度最差, 其活化后焦烧时间和正硫化时间缩短。

2.2 小配合试验

将绢云母粉 1[#] 分别用于载重轮胎胎侧胶和内层帘布胶配方中, 与正常生产配方进行对比试验。小配合试验结果如表 2 和 3 所示。

从表 2 可以看出, 在胎侧胶中直接加入 10 份绢云母粉 1[#] 的试验配方 1, 其硫化胶的拉伸强度、扯断伸长率、热老化性能和疲劳性能均

表 1 补强填充剂基本性能对比

项 目	Y-1(SRF)				Y-2(SR5 [#])				Y-3(平顶山Ⅱ号)			
硫化仪数据(137 ℃)												
$M_H/(dN\cdot m)$	90.6				73.6				71.4			
$M_I/(dN\cdot m)$	9.3				8.5				8.2			
t_s/min	8.3				13.2				9.8			
t_{90}/min	19.7				22.3				18.5			
硫化时间(137 ℃)/min	15	20	25	30	15	20	25	30	15	20	25	30
邵尔 A 型硬度/度	61	61	62	62	57	58	57	57	57	58	57	57
拉伸强度/MPa	24.5	22.7	23.9	21.8	27.8	25.7	25.2	23.7	27.6	26.5	25.7	24.5
300% 定伸应力/MPa	11.1	10.7	11.4	11.5	5.1	5.1	5.1	5.0	5.3	5.2	5.0	4.8
500% 定伸应力/MPa	22.3	22.2	22.5	—	15.0	14.7	14.7	13.7	14.8	14.7	14.3	13.5
扯断伸长率/%	542	510	514	485	639	620	621	609	661	617	626	623
扯断永久变形/%	32	25	25	23	46	46	40	45	46	45	42	40
撕裂强度/($kN\cdot m^{-1}$)	101	69	70	59	44	37	33	32	51	39	41	39
回弹值/%	61	60	59	60	63	64	64	65	63	63	62	61

项 目	Y-4(绢云母粉 1 [#])				Y-5(绢云母粉 2 [#])				Y-6(碳酸钙)			
硫化仪数据(137 ℃)												
$M_H/(dN\cdot m)$	77.7				80.6				77.1			
$M_I/(dN\cdot m)$	8.4				9.5				9.7			
t_s/min	9.0				7.0				7.2			
t_{90}/min	18.2				15.2				16.0			
硫化时间(137 ℃)/min	15	20	25	30	15	20	25	30	15	20	25	30
邵尔 A 型硬度/度	61	61	61	61	61	61	61	61	57	56	56	56
拉伸强度/MPa	26.0	25.2	20.3	22.9	24.3	23.4	23.0	22.7	23.6	24.1	22.1	23.5
300% 定伸应力/MPa	5.7	6.1	6.1	6.0	5.8	5.6	5.5	5.6	3.9	3.8	3.6	3.5
500% 定伸应力/MPa	16.4	16.4	16.7	16.8	16.9	16.9	16.3	16.3	11.8	11.5	11.0	10.5
扯断伸长率/%	602	599	540	574	578	563	561	563	628	627	631	642
扯断永久变形/%	55	49	42	50	45	50	45	35	34	32	40	30
撕裂强度/($kN\cdot m^{-1}$)	35	28	25	26	30	26	24	24	56	57	43	42
回弹值/%	68	68	69	63	68	67	67	65	65	65	66	64

表 2 胎侧胶小配合性能对比

项 目	试验配方 1				试验配方 2				生产配方			
门尼焦烧时间												
$t_5(137\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$	41.7				39.5				44.5			
硫化时间(137 $^{\circ}\text{C}$)/min	40	50	80	120	40	50	80	120	40	50	80	120
邵尔 A 型硬度/度	61	62	63	63	63	64	64	64	59	60	59	60
拉伸强度/MPa	13.9	14.1	14.1	14.0	14.5	14.6	14.6	14.2	14.5	14.5	13.8	14.3
300% 定伸应力/MPa	6.8	7.4	8.1	7.9	7.1	7.5	8.3	8.0	6.3	6.4	7.2	7.2
扯断伸长率/%	560	550	500	510	560	530	505	510	590	590	520	525
扯断永久变形/%	22	20	16	16	22	20	17	17	19	18	13	12
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	79	81	84	74	83	82	81	80	89	86	81	88
回弹值/%	34	35	35	36	33	35	34	33	36	36	35	34
屈挠疲劳因数(10 万次)	—	—	0.97	—	—	—	0.94	—	—	—	1.07	—
裂口增长(10 万次)/mm	—	—	9.6	—	—	—	9.1	—	—	—	9.3	—
100 $^{\circ}\text{C}\times 48\text{ h}$ 老化后												
拉伸强度/MPa	—	—	11.2	—	—	—	11.2	—	—	—	11.5	—
扯断伸长率/%	—	—	350	—	—	—	340	—	—	—	370	—
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	—	—	52	—	—	—	55	—	—	—	54	—
裂口增长(10 万次)/mm	—	—	9.6	—	—	—	11.2	—	—	—	11.2	—

表 3 内层帘布胶小配合性能对比

项 目	试验配方 A				生产配方		
门尼焦烧时间							
$t_5(143\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$	9.6				10.7		
硫化仪数据(143 $^{\circ}\text{C}$)							
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	68.4				66.2		
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	10.5				10.3		
t_9/min	25.7				29.6		
t_{90}/min	25.5				24.0		
硫化时间(137 $^{\circ}\text{C}$)/min	30	40	60	30	40	60	
邵尔 A 型硬度/度	60	59	59	57	59	58	
拉伸强度/MPa	20.4	19.4	18.3	18.8	19.7	18.6	
300% 定伸应力/MPa	8.5	8.6	8.4	9.3	9.2	9.0	
扯断伸长率/%	545	525	515	515	525	510	
扯断永久变形/%	21	18	15	14	15	10	
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	74	81	75	83	79	70	
屈挠疲劳因数(10 万次)	—	—	0.75	—	—	0.54	
H 抽出力*/N	138.9				152.0		
100 $^{\circ}\text{C}\times 24\text{ h}$ 老化后							
拉伸强度/MPa	—	13.5	—	—	13.8	—	
扯断伸长率/%	—	375	—	—	330	—	
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	—	34	—	—	40	—	
H 抽出力*/N	109.5				128.7		

注：* 硫化条件为 137 $^{\circ}\text{C}\times 50\text{ min}$ 。

有不同程度的下降,焦烧时间缩短,而 300% 定伸应力和硬度有所提高,10 万次裂口增长得到改善。同时增大高补强炭黑 N330 用量的试验配方 2,其硫化胶的拉伸强度有所提高,但综合性能较试验配方 1 差。

在帘布胶配方中,鉴于直接添加绢云母粉

1[#]会对老化性能及强伸等性能产生不利影响,故调整了炭黑体系和防老化体系。结果表明,试验配方 A 胶料的强伸性能与现生产配方相当,300% 定伸应力和 H 抽出力略有下降,焦烧时间略短,老化性能和疲劳性能较好。

2.3 车间大配合试验

车间大配合试验如表 4 和 5 所示。绢云母粉 1[#]只在内层帘布胶中进行试验,胎侧胶则采用活性绢云母粉 2[#]。

从表 4 可以看出,与正常生产配方相比,胎侧胶试验配方 3 添加活化绢云母粉 2[#]后,胶料的拉伸强度、300% 定伸应力、硬度、扯断永久变形略有下降,焦烧时间缩短,10 万次裂口增长较好,其它性能相当。在内层帘布胶配方中,大配合试验与小配合试验结果有较大出入,这可能是因为两者的炼胶条件有较大差异所致。大配合试验胶料的 300% 定伸应力和硬度增大,10 万次疲劳因数、老化性能、H 抽出力 and 撕裂强度下降,焦烧时间缩短。

从表 5 可见,添加绢云母粉 2[#]的试验配方 B 胶料的老化性能、疲劳性能和 300% 定伸应力比添加绢云母粉 1[#]的试验配方 A 好,且对胶帘布半成品粘合强度有所改善,这可能是因填充剂在橡胶中的补强作用体现在橡胶分子与填充剂粒子表面形成一种化学键,粒径和分

表 4 胎侧胶大配合性能对比

项 目	试验配方 3				生产配方			
门尼焦烧时间								
$t_5(137\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$	36.3				39.2			
硫化时间(137 $^{\circ}\text{C}$)/min	50	80	120	50	80	120		
邵尔 A 型硬度/度	60	60	61	62	63	64		
拉伸强度/MPa	15.5	15.8	15.3	16.2	16.1	15.7		
300% 定伸应力/MPa	7.6	7.8	7.7	8.2	8.9	8.7		
扯断伸长率/%	530	480	465	495	500	460		
扯断永久变形/%	12	12	8	15	14	12		
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	74	82	80	79	79	70		
回弹值/%	37	36	36	35	35	35		
屈挠疲劳因数(10 万次)	—	0.96	—	—	0.98	—		
裂口增长(10 万次)/mm	—	10.52	—	—	13.84	—		
100 $^{\circ}\text{C}\times 48\text{ h}$ 老化后								
拉伸强度/MPa	—	12.9	—	—	12.9	—		
扯断伸长率/%	—	350	—	—	360	—		
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	—	54	—	—	53	—		
裂口增长(10 万次)/mm	—	13.34	—	—	16.19	—		

散性能影响这种反应的程度,而它的表面化学活性则对绢云母粒子与橡胶分子之间的化学反应能力起关键作用。绢云母粉通过改性在表面

包覆一层活性物质,改变了绢云母粉的分散性和表面物理化学性质,提高了胶料物理性能。

2.4 成品性能

取添加活化绢云母粉 2# 的试验胶料(胎侧胶配方 3 和内层帘布胶配方 B)做 3 条 9.00-20 16PR 轮胎,并对成品轮胎分别进行解剖、耐久和耐天候老化性能试验,3 条轮胎的内层帘布胶均采用试验配方 B;解剖和耐天候老化试验轮胎的胎侧一半为正常生产配方,一半为试验配方 3,而耐久试验轮胎均采用试验配方 3。

2.4.1 解剖试验

解剖试验轮胎胎侧胶的物理性能如表 6 所示。从表 6 可以看出,除试验配方 3 的拉伸强度较低外,其余性能试验配方与生产配方相当。

帘布层与胎侧胶间粘合强度的试验结果为:正常生产配方 $6.0\text{ kN}\cdot\text{m}^{-1}$;试验配方 3 $6.2\text{ kN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。帘布层 2-3, 3-4, 4-5, 5-6 层间

表 5 内层帘布胶大配合性能对比

项 目	试验配方 B				试验配方 A				生产配方			
门尼焦烧时间												
$t_5(137\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$	17.7				16.4				25.0			
硫化仪数据(137 $^{\circ}\text{C}$)												
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	65.4				66.4				63.8			
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	13.7				13.8				11.7			
t_9/min	5.7				6.8				8.3			
t_{90}/min	22.7				24.0				23.3			
硫化时间(137 $^{\circ}\text{C}$)/min	30	40	60	120	30	40	60	120	30	40	60	120
邵尔 A 型硬度/度	60	61	61	61	60	61	61	60	57	57	58	58
拉伸强度/MPa	21.8	22.3	20.5	19.3	19.1	20.0	21.6	21.1	20.4	19.6	18.8	19.1
300% 定伸应力/MPa	9.0	9.5	9.5	8.1	8.3	8.4	8.3	7.9	7.3	8.6	7.8	7.6
扯断伸长率/%	530	520	510	510	520	530	530	510	550	490	510	520
扯断永久变形/%	20	17	16	19	20	15	15	17	15	13	14	17
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	88	90	65	56	73	68	72	59	95	88	82	65
回弹值/%	49	49	49	49	51	51	50	49	50	52	51	50
屈挠疲劳因数(10 万次)	—	—	0.79	—	—	—	0.72	—	—	—	0.90	—
H 抽出力 ¹⁾ /N	115.7				111.9				125.2			
半成品粘合强度 ²⁾ /($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	8.0				6.8				6.8			
100 $^{\circ}\text{C}\times 24\text{ h}$ 老化后												
拉伸强度/MPa	—	—	14.4	—	—	—	14.0	—	—	—	14.0	—
扯断伸长率/%	—	—	385	—	—	—	390	—	—	—	410	—
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	—	—	35	—	—	—	34	—	—	—	39	—
H 抽出力 ¹⁾ /N	94.3				90.6				115.3			

注:1)硫化条件为 137 $^{\circ}\text{C}\times 50\text{ min}$;2)硫化时间为 50 min。

表6 解剖试验轮胎胎侧胶的性能

项 目	试验配方3	生产配方
拉伸强度/MPa	14.4	15.4
300%定伸应力/MPa	7.5	7.6
扯断伸长率/%	530	535
扯断永久变形/%	15	14

粘合强度分别为 6.4, 7.2, 6.9, 7.5 $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$, 平均值为 7.0 $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$; 取 8 和 10 月份同规格轮胎(正常生产配方)的测试结果, 其平均值分别为 7.200 和 7.025 $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。可见试验配方和正常生产配方的成品粘合强度相当。

2.4.2 耐久性能试验

试验轮胎的累计行驶时间为 76.7 h, 结果达到了标准要求(国家标准为 47 h 以上)。而同期正常生产轮胎为 79.5 h, 轮胎跑坏现象均为胎肩鼓泡, 耐久性能与正常胎面相当。

2.4.3 耐天候老化试验

为考察绢云母粉对胎侧胶耐天候老化性能的影响, 分别采用试验轮胎胎侧配方和正常生

产轮胎胎侧配方试制 9.00-20 16PR 外胎, 轮胎充气后放置楼顶曝晒, 经 2 个多月观察, 两胎侧龟裂时间及裂口发展速度相当。

3 结论

(1) 绢云母粉具有一定的补强作用, 且回弹值高。

(2) 绢云母粉在不同配方中对轮胎胶料性能影响有较大差异。若配方调整得当, 可满足配方要求, 并能明显降低胶料成本。

(3) 绢云母粉活化后对胶料的老化性能、疲劳性能、半成品粘合强度和 H 抽出力等性能有所提高, 但焦烧时间和正硫化时间缩短。

(4) 用添加 10 份活性绢云母粉的胎侧胶和内层帘布胶制得的轮胎成品性能达到国家标准要求。

收稿日期: 2001-05-06

Application of silk-mica powder to tire compound

FENG Yao-ling, YANG Hui-lin, TANG Xing-chao

(Henan Tire Co. Ltd., Jiaozuo 454003, China)

Abstract: The application of the silk-mica powder to tire sidewall and cord ply compounds was investigated by the pilot formula, the production formula and the test of finished tire. The results showed that the aging properties and fatigue properties of compounds and the adhesion strength and H pull out force of semi-products improved, and the scorch time and optimum cure time reduced by adding activated silk-mica powder; and the performance of the tire with 10 phr of silk-mica powder in sidewall and inner cord ply compounds met the requirements in national standard.

Keywords: silk-mica powder; filler; tire compound; physical properties

普利司通代替并装双胎的单胎

中文分类号: TQ336.1

文献标识码: D

英国《国际轮胎技术》2001 年 2 期 7 页报道:

普利司通推出一种新型低断面载重子午线轮胎 GMD, 它可用于代替许多公共汽车和载重汽车上并装的双胎。GMD 的双倍负荷能力依赖于采用了普利司通波形带束层专利的 6 层带

束层结构和不寻常的脱圈设计。每个轮毂由双胎变为单胎使每根轴减轻 79.38~108.864 kg 负荷, 而且给包装、汽车悬挂设计及机动性带来很多好处。目前 GMD 只有一个规格, 即 435/45R22.5, 用于小型和中型公共汽车, 但预计不久将有更多的规格供销售。

(涂学忠摘译)