

硅格粉在全钢子午线轮胎胎圈护胶中的应用

黄仙红, 苏忠铁*, 吕志文, 陆一鸣, 胡善军, 章阿伟

(中策橡胶集团股份有限公司, 浙江 杭州 310018)

摘要: 研究硅格粉在全钢子午线轮胎胎圈护胶中的应用。结果表明: 与生产配方胶料相比, 试验配方胶料的 $F_{\max}-F_L$ 减小, 表明硅格粉替代部分炭黑的胶料形成的交联网络较差; 试验配方硫化胶的邵尔A型硬度、拉伸强度、50%和100%定伸应力下降; 热空气老化后, 试验配方硫化胶的50%和100%定伸应力变化率小, 有利于解决胎圈护胶在后期硬化快, 导致发脆、掉块病象; 高温下硫化胶的100%定伸应力保持率提升, 有利于胎圈在高温下的刚性支撑; 试验配方硫化胶60℃时的损耗因子显著降低, 可降低生热。

关键词: 全钢子午线轮胎; 胎圈护胶; 硅格粉; 损耗因子; 生热

中图分类号: TQ330.38⁺3; U463.341⁺.6

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2022)08-0472-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2022.08.0472



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

全钢子午线轮胎胎圈护胶可提高胎圈的刚性, 除了需具备高硬度外, 耐老化和耐疲劳性能也同等重要^[1-6]。胎圈护胶与轮辋接触应力集中容易造成热量积累导致性能变化, 使得胎圈易损坏, 全钢子午线轮胎胎圈护胶具有低生热性能可有效减缓胎圈的损坏。

要使高性能轮胎具备低滚动阻力特性, 除胎面外的其余各部件对滚动阻力影响也应当予以考虑。胎圈护胶属于高填充胶料, 生热较高, 降低其生热的相关研究较少。轮胎行业通常使用白炭黑来降低胶料的生热^[7-11], 但白炭黑易团聚, 需同时使用硅烷偶联剂, 以降低胶料的佩恩效应和生热, 因此成本较高, 寻求一种价廉质优的低生热填料成为行业目标。

硅格粉以天然矿物质及秸秆灰等为原料, 采用生物构筑技术, 经深度纯化、复合而成, 具有低生热特性^[12]。本工作主要研究硅格粉在全钢子午线轮胎胎圈护胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

硅格粉, 哈尔滨硅格新材料有限公司产品; 天然橡胶(NR), STR20, 泰国产品; 高顺式顺丁橡胶

(BR), 牌号9000, 中国石油大庆石化分公司产品; 炭黑N330, 上海卡博特化工有限公司产品; 防老剂4020, 圣奥化学科技有限公司产品; 防老剂RD, 中国石化集团南京化学工业有限公司产品; 防护蜡, 山东阳谷华泰化工股份有限公司产品; 硫黄, 无锡华盛橡胶新材料科技股份有限公司产品; 促进剂TBBS, 山东戴瑞克新材料有限公司产品。

1.2 配方

1.2.1 小配合试验

生产配方: NR 50, BR 50, 炭黑N330 74, 氧化锌 3.5, 硬脂酸 2, 防老剂4020和RD 4, 硫黄 2, 促进剂TBBS 0.8, 其他 6。

试验配方: NR 50, BR 50, 炭黑N330 58, 硅格粉 20, 硅烷偶联剂Si69 2, 氧化锌 3.5, 硬脂酸 2, 防老剂4020和RD 4, 硫黄 1.5, 促进剂TBBS 2, 其他 6。

1.2.2 大配合试验

生产配方同小配合生产配方。

试验配方: NR 40, BR 60, 炭黑N330 45, 硅格粉 25, 硅烷偶联剂Si69 2, 氧化锌 3.5, 硬脂酸 2, 防老剂4020和RD 4, 硫黄 1.9, 促进剂TBBS 2.2, 其他 6。

1.3 主要设备和仪器

2.5 L密炼机, 佰弘机械(上海)有限公司产品; F370型和F270型密炼机, 桂林橡胶机械有限公司

作者简介: 黄仙红(1989—), 女, 山西运城人, 中策橡胶集团股份有限公司工程师, 硕士, 主要从事胶料配方的研究。

*通信联系人(suzhongtie@126.com)

产品; XK-160型开炼机, 无锡第一橡塑机械有限公司产品; MDR2000型硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; XLB-D型平板硫化机, 湖州宏侨橡胶机械有限公司产品; GT-TCS-2000-G型电子拉力试验机, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品; 动态热机械分析(DMA)仪, 德国耐驰仪器公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验采用两段混炼工艺, 一段混炼在 2.5 L密炼机中进行, 混炼工艺如下: 生胶(30 s)→炭黑N330、硅格粉以及其他小料→压压砣(50 s)→提压砣清扫→压压砣(150 ℃)→排胶; 二段混炼在开炼机上进行, 混炼工艺如下: 一段混炼胶→硫黄和促进剂TBBS→左右割刀各3次→薄通、打三角包各3次→出片。

大配合试验采用3段混炼工艺, 一段和二段混炼在F370型密炼机中进行, 三段混炼在F270型密炼机中进行, 一段混炼工艺如下: 生胶、2/3炭黑N330以及小料→压压砣(40 s)→提压砣(125 ℃)→压压砣(30~35 s)→提压砣→压压砣至(155±5) ℃→排胶; 二段混炼工艺如下: 一段混炼胶、剩余1/3炭黑N330和硅格粉→压压砣(30~35 s)→提压砣(125 ℃)→压压砣(30 s)→提压砣→压压砣至(160±5) ℃→排胶; 三段终炼工艺如下: 二段混炼胶、硫黄和促进剂TBBS→压压砣(30 s)→提压砣→压压砣(35 s)→提压砣→压压砣至(105±5) ℃→排胶。

混炼胶在平板硫化机上硫化, 硫化条件为151 ℃×30 min。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按相应国家或行业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化性能

硅格粉的理化性能见表1。由表1可知, 硅格粉的各项理化性能均达到企业标准要求。

2.2 小配合试验

小配合试验结果见表2。
从表2可以看出: 与生产配方胶料相比, 试验配方胶料的 $F_{\max}-F_L$ 减小, 表明硅格粉替代部分炭黑胶料形成的交联网络较差; 与生产配方硫化胶相比, 试验配方硫化胶的拉伸强度下降8.7%, 50%

表1 硅格粉的理化性能

项 目	实测	指标
外观	浅灰色粉末	灰色或浅灰色粉末
二氧化硅含量/%	78.5	≥75
粒径($D_{75}^{1)}$)/μm	11.02	≤18
加热减量(60 ℃×0.5 h)/%	6.8	≤7

注: 1) D_{75} 为样品累计粒度分布达75%时所对应的粒径。

表2 小配合试验结果

项 目	试验配方	生产配方
硫化仪数据(151 ℃)		
F_L /(dN·m)	4.16	4.65
$F_{\max}$ /(dN·m)	26.96	29.51
t_{s2} /min	3.20	5.26
t_{10} /min	3.44	5.73
t_{30} /min	4.83	8.05
t_{90} /min	10.14	16.12
$t_{R97}^{1)}$ /min	41.58	40.58
硫化胶性能		
邵尔A型硬度/度	72	78
50%定伸应力/MPa	2.4	2.5
100%定伸应力/MPa	4.6	4.9
拉伸强度/MPa	17.8	19.5
拉断伸长率/%	304	326
拉断永久变形/%	3.8	4.6
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	61	75
回弹值/%	25	19
100 ℃×48 h热空气老化后		
邵尔A型硬度/度	78	83
50%定伸应力/MPa	3.9	4.8
100%定伸应力/MPa	7.6	9.5
拉伸强度/MPa	12.5	14.1
拉断伸长率/%	166	144
回弹值/%	27	22
100 ℃高温拉伸性能		
50%定伸应力/MPa	2.1	2.1
100%定伸应力/MPa	4.4	4.1
拉伸强度/MPa	11.7	13.6
拉断伸长率/%	258	282
硫化胶动态力学性能 ²⁾		
60 ℃时的损耗因子(tanδ)	0.16	0.24
复合模量(E^*)/MPa	10.37	15.52
储能模量(E')/MPa	10.24	15.09
损耗模量(E'')/MPa	1.64	3.61

注: 1) t_{R97} 为硫化返原3%时所用的时间; 2) DMA仪测试条件为频率 20 Hz, 应变 10%±2%。

定伸应力下降4%, 邵尔A型硬度减小, 但仍保持在70度以上, 拉断永久变形减小, 表明硅格粉对NR胶料的补强性差于炭黑; 在100 ℃高温下, 试验配方硫化胶的50%和100%定伸应力保持率提升。

从表2还可以看出, 与生产配方硫化胶相比,

试验配方硫化胶60℃时的 $\tan\delta$ 显著降低,降幅超过30%,表明试验配方硫化胶的滚动阻力小,生热低。

2.3 大配合试验

大配合试验结果见表3。

从表3可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方胶料的 F_L 和 $F_{\max}$ 减小, $F_{\max}-F_L$ 亦减小;试验配方硫化胶的拉伸强度下降22%,50%和100%定伸应力下降40%~50%,邵尔A型硬度减小,耐屈挠疲劳性能略优,原因可能是硅格粉为球形粒子,属于多微孔结构,抵抗变形能力和形变恢复能力

强;热空气老化后,硫化胶的50%和100%定伸应力变化率小,有利于解决胎圈护胶在后期硬化快,导致发脆、掉块病象;100℃高温下硫化胶的50%和100%定伸应力保持率提升,有利于胎圈在高温下的刚性支撑;试验配方硫化胶60℃时的 $\tan\delta$ 显著降低,降幅超过60%。为保证胎圈护胶的刚性支撑,高硬度性能要求前提下,建议硅格粉的用量不超过25份,同时总填料的用量不低于70份。

2.4 工艺性能

采用大配合试验胶料进行工艺性能评价。压出胎圈护胶表面出现轻微破边,原因可能是硅格粉补强性差造成胶料的弹性形变大,导致制品收缩率大、易破边;同时硅格粉的表面含有少量羟基、易吸水,容易导致混炼工艺的波动,压出制品的质量出现波动性,建议对硅格粉及混炼胶进行保温处理,并缩短停放时间,从而降低混炼工艺及压出制品质量的波动性。

3 结论

(1)与生产配方胶料相比,试验配方胶料的 $F_{\max}-F_L$ 减小,表明硅格粉替代部分炭黑胶料形成的交联网络较差。

(2)与生产配方硫化胶相比,试验配方硫化胶的邵尔A型硬度、拉伸强度、50%和100%定伸应力下降;热空气老化后,试验配方硫化胶的50%和100%定伸应力变化率小,有利于解决胎圈护胶在后期硬化快,导致发脆、掉块病象;高温下硫化胶的100%定伸应力保持率提升,有利于胎圈在高温下的刚性支撑;试验配方硫化胶60℃时的 $\tan\delta$ 显著降低,可降低生热。

(3)大配合试验胶料的工艺性能表明,需对硅格粉及混炼胶进行保温处理,并缩短停放时间,从而降低混炼工艺及压出制品质量的波动性。

硅格粉来源于自然,价格优势明显,在轮胎中应用具有超高性价比。

参考文献:

[1] 马靖,余政纲,胡录伟,等.补强树脂SP6701在全钢载重子午线轮胎胎圈外护胶中的应用[J].橡胶科技,2013,11(7):36-39.
[2] 李安庆,陈建军,丁祥,等.轮胎胎侧和子口部位耐老化防护胶的制

表3 大配合试验结果

项 目	试验配方	生产配方
硫化仪数据(151℃)		
F_L /(dN·m)	2.90	4.18
$F_{\max}$ /(dN·m)	23.48	27.35
t_{s2} /min	5.83	4.47
t_{10} /min	5.86	4.71
t_{30} /min	7.20	6.84
t_{90} /min	11.93	16.36
$t_{R97}^{1)}/min$	35.78	43.05
硫化胶性能		
邵尔A型硬度/度	68	76
50%定伸应力/MPa	1.4	2.5
100%定伸应力/MPa	3.0	4.2
拉伸强度/MPa	14.2	18.2
拉断伸长率/%	274	373
拉断永久变形/%	3.9	9.0
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	53	63
回弹值/%	38	24
100℃×48 h热空气老化后		
邵尔A型硬度/度	70	84
50%定伸应力/MPa	1.8	3.6
100%定伸应力/MPa	4.0	6.8
拉伸强度/MPa	11.4	14.0
拉断伸长率/%	234	196
回弹值/%	55	27
100℃高温拉伸性能		
50%定伸应力/MPa	1.5	1.7
100%定伸应力/MPa	3.3	3.6
拉伸强度/MPa	8.6	13.3
拉断伸长率/%	242	319
屈挠疲劳试验裂纹等级(1.44×10 ⁵ 次)	无裂纹	1级
硫化胶动态力学性能 ²⁾		
60℃时的 $\tan\delta$	0.09	0.26
E^* /MPa	7.27	15.39
E' /MPa	7.24	14.90
E'' /MPa	0.66	3.86

注:同表2。

- 备和应用方法[P]. 中国:CN 104292511A, 2014-08-26.
- [3] 王浩. 反式橡胶在轮胎中的应用研究[D]. 青岛:青岛科技大学, 2015.
- [4] 高利, 刘娟, 张恩华, 等. 巨型工程机械子午线轮胎胎圈胶配方的优化[J]. 轮胎工业, 2019, 39(11): 686-688.
- [5] 王浩, 邹陈, 贺爱华, 等. 高反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶的结构表征及其在轿车轮胎子口护胶中的应用研究[J]. 高分子学报, 2015(12): 1387-1395.
- [6] 李冬, 钟建武, 董继学, 等. 半钢子午线轮胎胎圈护胶配方的研究[C]. 第十五届中国轮胎技术研讨会论文集. 北京:中国化工学会, 2008:322-324.
- [7] 申志忠. 浅论白炭黑与轮胎的低滞后性[C]. 2020年全国无机硅化物行业年会暨行业高质量发展研讨会论文集. 北京:中国无机盐工业协会, 2020:52-55.
- [8] YATSUYANAGI F, SUZUKI N, ITO M, et al. Effects of secondary structure of fillers on the mechanical properties of silica filled rubber systems[J]. The International Journal for the Science & Technology of Polymers, 2001, 42(23): 9523-9529.
- [9] 张鹏宇, 王娜, 戴采云, 等. 纳米二氧化硅粒径对橡胶复合材料力学性能的影响[J]. 功能材料, 2014, 23(45): 23086-23090.
- [10] 王奎, 李乾波, 王冲, 等. 纳米二氧化硅阻燃环氧树脂研究[J]. 塑料科技, 2021, 49(8): 43-46.
- [11] 朱东林, 边慧光, 汪传生, 等. 湿法混炼雾化干燥技术增大全钢载重子午线轮胎胎面胶白炭黑用量的研究[J]. 橡胶工业, 2021, 68(3): 208-211.
- [12] 徐俊, 胡跃军, 金迪锋, 等. 双相炭黑生产工艺[P]. 中国:CN 112080161A, 2020-12-15.

收稿日期: 2022-03-16

Application of Silicon Lattice Powder in Bead Compound of All-steel Radial Tire

HUANG Xianhong, SU Zhongtie, LYU Zhiwen, LU Yiming, HU Shanjun, ZHANG Awei

(Zhongce Rubber Group Co., Ltd, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The application of silica lattice powder in the bead compound of all-steel radial tire was studied. The results showed that, compared with the production formula, the torque change ($F_{\max} - F_L$) of the test formula decreased, indicating that the cross-linked network of the vulcanized rubber with the test formula in which the silica lattice powder replaced part of the carbon black was poor. The Shore A hardness, tensile strength, the modulus at 50% and 100% elongation of the test formulation vulcanizates decreased. After hot air aging, the change rate of the modulus at 50% and 100% elongation of the vulcanizate of the test formula was small, which was beneficial to solve the problem of fast hardening of the bead compound in the later stage, which usually resulted in brittleness and block loss. Moreover, the retention rate of the modulus at 100% elongation of the vulcanizates at high temperature was improved, which was conducive to the rigid support at high temperature. The loss factor of the test formulation vulcanizate at 60 °C was significantly reduced, which indicated the heat build-up was lowered.

Key words: all-steel radial tire; bead compound; silicon lattice powder; loss factor; heat build-up

一种用于轮胎钢丝圈生产线中的 钢丝圈接取装置

由山东胜通钢帘线有限公司申请的专利(公布号 CN 114103212A, 公布日期 2022-03-01)

“一种用于轮胎钢丝圈生产线中的钢丝圈接取装置”, 公开的用于轮胎钢丝圈生产线中的钢丝圈接取装置包括框座和设置于框座上的接取组件以及压粉组件, 框座的顶部内壁两侧均设置有鼓粉组件, 接取组件包括固定安装于框座顶部外壁的接料

环盘, 接料环盘的顶端设置呈阔口状, 接料环盘内部的两侧壁内分别开设有螺旋外通道和螺旋内通道。本发明在完成一次压粉作业后, 液压杆回抽, 升降板上升将压粉组件抬起, 当升降板接触波纹底端时, 对波纹底端进行挤压, 将内部空气通过单向阀一鼓出, 进而将添粉筒底端流入通料管中的粉料通入接料环盘中, 以此对压粉组件的抬起过程进行利用, 保证接料环盘内部始终有适量的隔离粉。

(本刊编辑部 马 晓)