

碳化硅用量对轮胎胎面胶性能的影响

王清才¹,周志峰¹,李花婷¹,王玉东²,杨正宏³,孙毅³

(1.北京橡胶工业研究设计院,北京 100143;2.郑州大学,河南 郑州 450001;3.平顶山易成新材料有限公司,河南 平顶山 467000)

摘要:研究碳化硅部分替代补强炭黑在轮胎胎面胶中的应用。结果表明,轿车和载重轮胎胎面胶主要性能变化趋势一致,即随着碳化硅用量增大,胎面胶的物理性能有所降低,压缩疲劳温升和滚动阻力明显降低,抗湿滑性能提高,耐磨性能变差。碳化硅用量小于16份可以获得综合性能较好的胎面胶。

关键词:碳化硅;轮胎;胎面胶;滚动阻力;抗湿滑性能;耐磨性能

中图分类号:TQ330.38⁺³;TQ336.1⁺¹ **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2015)03-0156-05

碳化硅具有化学性能稳定、热导率高、热膨胀系数小、耐磨和耐高温性能好等特点,除被用作磨料、耐磨材料、耐火材料、陶瓷材料外,还被广泛用作橡胶改性材料,赋予橡胶一些特殊性能。

为了利用碳化硅的高导热性,技术人员开展了多方面研究。Q. Wang 等^[1]研究了碳化硅粒径分布对硅橡胶导热性能的影响。Y. He 等^[2]研究了微米级和纳米级碳化硅对提高硅橡胶热导率的作用,发现在加入量较大时,纳米级的作用更明显,且硅烷偶联剂处理能够提高碳化硅的作用效率。L. Wang 等^[3]发现大粒径碳化硅提高氟橡胶导热性比小粒径更有效。Z. G. Li 等^[4]经过探索发现粒径1~3和5~11 μm的碳化硅按质量1:1混合时对提高乳聚丁苯橡胶(ESBR)导热效果最好。邵水源等^[5]使用碳化硅来提高橡胶的耐磨性。碳化硅还被用来提高火箭发动机用硅橡胶耐烧蚀材料的性能^[6]。日本S. Katsumi^[7]研制了具有冰雪路面抗滑性能、对路面损毁很小且能降低扬尘的适合用于轮胎胎面胶的橡胶组合物。保加利亚及日本研究人员开发了能够提高轮胎牵引性能的胎面胶组合物^[8~9]。日本电气化学工业公司试制成功一种抗静电、防过热、低燃油消耗、优异刹车性能而其他性能未受影响的橡胶组合物,特别适合用作胎面胶^[10];H. Senzo^[11]用碳化硅制得

了耐磨、冰雪路面抗滑和抗湿滑且干路面驾驶性能良好的胎面胶组合物。锦湖轮胎公司利用碳化硅开发成功了耐磨、低滚动阻力、抗湿滑的胎面胶^[12]。普利司通公司用碳化硅开发了在冰雪路面有良好牵引性能,在干路面具有低噪声、低粉尘特点的胎面胶^[13]。米其林公司用超细碳化硅代替白炭黑用于溶聚丁苯橡胶(SSBR)配方体系,不仅胎面胶性能可与白炭黑配方媲美,而且炼胶设备负荷大幅降低,可像炭黑配方一样采用一步法炼胶,使炼胶步骤简化且能降低能耗^[14]。

尽管用碳化硅提高橡胶使用性能的研究报道较多,但是把碳化硅作为功能填料部分替代传统轮胎胎面胶中的补强填料的研究未见报道。本工作采用碳化硅部分替代补强炭黑,研究不同替代量对轿车和载重轮胎胎面胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SMR5,马来西亚产品;ESBR,牌号SBR1712,中国石化齐鲁石化分公司产品;碳化硅微粉,纯度99.10%,最大和中值粒径分别为2.560和0.681 μm,平顶山易成新材料股份有限公司产品。

1.2 试验配方

轿车和载重轮胎胎面胶试验配方分别由YCA和YCB表示,具体如表1和2所示。

作者简介:王清才(1963—),男,河南固始人,北京橡胶工业研究设计院高级工程师,博士,主要从事橡胶等化工原材料开发和应用研究工作。

表 1 YCA 试验配方 份

组 分	YCA1	YCA2	YCA3	YCA4	YCA5
炭黑 N234	75	70	65	55	45
碳化硅	0	8	16	33	49
Si69	0	0.4	0.8	1.65	2.45

注: 配方其他组分和用量为 SBR1712 137.5, 芳烃油 5, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 防护蜡 1.5, 防老剂 RD 1, 防老剂 4020 1, 硫黄 1.5, 促进剂 NS 1.4, 促进剂 DPG 0.3。

表 2 YCB 试验配方 份

组 分	YCB1	YCB2	YCB3	YCB4	YCB5
炭黑 N234	50	45	40	30	20
碳化硅	0	8	16	33	49
Si69	0	0.4	0.8	1.65	2.45

注: 配方其他组分和用量为 NR 100, 氧化锌 3.5, 硬脂酸 2, 防护蜡 1.5, 防老剂 RD 1, 防老剂 4020 1, 硫黄 1.5, 促进剂 NS 1.5。

1.3 主要设备和仪器

本伯里型密炼机(1.57 L), 英国 Farrel Bridge 公司产品; XK-160 型开炼机, 上海橡胶机械厂产品; RSS-II 型橡胶滚动阻力试验机, 北京万汇一方科技发展有限公司产品; M200E 型门尼粘度计、C200E 型无转子硫化仪、T2000E 型电子拉力机, 北京友深电子仪器有限公司产品; DMA- TA IV 型动态热力学分析仪, 美国 Rheometric Scientific 公司产品。

1.4 试样制备

胶料混炼采用两段混炼工艺。一段混炼在本伯里密炼机(温度 60 °C, 转速 80 r·min⁻¹)中进行, 加料顺序为: 生胶 → 炭黑、碳化硅、氧化锌和硬脂酸等小料(硫黄和促进剂 NS 除外); 二段混炼在开炼机上进行, 辊温为(50±5) °C, 加入一段母炼胶, 包辊后加入硫黄、促进剂, 薄通 6 次下片。

胶料在平板硫化机上硫化。

1.5 性能测试

胶料的硫化特性和各项物理性能均按相应国家标准进行测试。

滚动阻力指数采用功率损耗 RSS-II 型橡胶滚动阻力试验机进行测试, 试验条件: 时间 30 min, 负荷 15 MPa, 速度 400 r·min⁻¹。抗湿滑指数采用动态热力学分析仪进行测试, 试验条件: 频率 10 Hz, 应变 0.5%, 升温速率 2 °C·min⁻¹。磨耗指数根据 GB/T 1689—1998

《硫化橡胶耐磨性能的测定(用阿克隆磨耗机)》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 混炼工艺性

观察 YCA 和 YCB 胎面胶体系密炼时设备负荷发现, 与未加碳化硅的体系相比, 加碳化硅微粉的体系使密炼机的负荷变小, 且随着加入量增加, 负荷减小幅度增大。一方面, 碳化硅的热导率很高, 它的加入使密炼时传热更快、更均匀; 另一方面, 所用碳化硅粒径较炭黑 N234 粒径大、比表面积小, 对橡胶分子吸附作用较弱, 使橡胶分子运动更容易。两者共同作用使混炼胶流动性提高, 进而减小密炼机负荷, 降低能耗。

2.2 硫化特性

混炼胶的门尼与硫化特性如表 3 和 4 所示。

表 3 YCA 配方混炼胶的门尼与硫化特性

项 目	YCA1	YCA2	YCA3	YCA4	YCA5
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	65	60	55	48	41
门尼焦烧时间(120 °C)/min					
t_5	47	44	44	46	46
Δt_{30}	10	11	12	14	15
硫化特性(160 °C)					
$M_L/(N \cdot m)$	0.760	0.705	0.650	0.535	0.445
$M_H/(N \cdot m)$	1.720	1.830	1.595	1.550	1.415
t_{s1}/min	4.78	4.30	4.72	4.95	5.17
t_{10}/min	4.73	4.40	4.67	4.95	5.12
t_{90}/min	12.65	13.33	11.12	11.60	12.13
V_c/min^{-1}	12.71	11.07	15.62	15.04	14.35

表 4 YCB 配方混炼胶的门尼与硫化特性

项 目	YCB1	YCB2	YCB3	YCB4	YCB5
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	67	62	55	38	29
门尼焦烧时间(120 °C)/min					
t_5	21	20	20	24	28
Δt_{30}	4	4	5	6	8
硫化特性(150 °C)					
$M_L/(N \cdot m)$	0.825	0.690	0.615	0.325	0.230
$M_H/(N \cdot m)$	2.385	2.165	2.090	1.865	1.815
t_{s1}/min	3.25	3.42	3.60	3.67	4.53
t_{10}/min	3.45	3.62	3.80	4.08	5.03
t_{90}/min	6.62	6.87	7.17	7.70	9.60
V_c/min^{-1}	29.70	28.98	28.03	24.80	19.74

从表3和4可以看出,碳化硅微粉部分替代炭黑使混炼胶门尼粘度降低,且随着替代量的加大,门尼粘度降低的幅度增大。碳化硅的加入使混炼胶门尼粘度降低主要是由于碳化硅比炭黑N234粒径大、比表面积小,对橡胶分子吸附作用较弱,使橡胶分子运动更容易。

混炼胶的硫化仪和门尼焦烧结果显示:对于YCA配方,与参比样相比,含碳化硅微粉的混炼胶焦烧时间变化不大,替代10份以上炭黑的混炼胶硫化速率略有增大;对于YCB配方,当碳化硅微粉替代炭黑在20份以上时,与参比样相比,混炼胶焦烧时间变长,硫化速率降低。

2.3 物理性能

YCA和YCB配方硫化胶的物理性能如表5和6所示。

从表5和6可以看出,随着碳化硅微粉替代炭黑量的增加,硫化胶硬度逐渐降低,在替代20份炭黑后,降低明显。对于YCA配方,炭黑替代量在10份以内,拉伸强度基本没有变化,定伸应力有少许降低,而对于YCB配方,炭黑替代量在10份以内,定伸应力和拉伸强度均没有受到不利影响。碳化硅微粉替代炭黑对拉断伸长率没有影响,撕裂强度有所降低。随着替代量的加大,硫化胶的弹性增大,压缩疲劳温升降低。压缩疲劳温

表6 YCB配方硫化胶的物理性能

项 目	YCB1	YCB2	YCB3	YCB4	YCB5
硫化条件 150 ℃ × 15 min					
邵尔A型硬度/度	73	72	69	67	65
300%定伸应力/MPa	16.0	16.2	15.7	13.9	13.2
500%定伸应力/MPa	27.9	28.3	28.1	26.8	—
拉伸强度/MPa	28.8	29.9	28.5	27.8	24.6
拉断伸长率/%	518	510	509	512	487
拉断永久变形/%	25	27	25	27	25
撕裂强度(直角型)/(kN·m⁻¹)	108	108	100	87	62
硫化条件 150 ℃ × 20 min					
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	30.2	28.6	25.2	19.5	15.6
回弹值/%	47	54	57	61	64
100 ℃ × 24 h 热空气老化后					
拉伸强度/MPa	25.6	25.1	23.0	21.8	20.0
拉断伸长率/%	399	402	393	400	404
撕裂强度(直角型)/(kN·m⁻¹)	59	57	61	60	51

注:同表5。

升高,对提高胎面胶耐热氧老化性能、延长轮胎使用寿命十分重要。碳化硅用量加大对硫化胶物理性能带来负面影响的原因与使混炼胶门尼粘度降低的原因相同。

从表5和6还可以看出,碳化硅微粉替代部分炭黑后,对硫化胶热空气老化性能没有不利影响,仅从老化后撕裂强度看,似乎替代能够提高硫化胶的耐热空气老化性能。

2.4 动态力学性能

两种硫化胶的滚动阻力和抗湿滑性等动态力学性能如表7和8所示。滚动阻力指数越小,滚动阻力越小;抗湿滑指数越大,抗湿滑性越好;磨耗指数越大,耐磨性越差。

从表7和8可以看出,碳化硅微粉替代部分炭黑后,胎面胶的滚动阻力降低,抗湿滑性能提高,且随替代量增加,滚动阻力降低幅度和抗湿滑性提高幅度增大。但是替代使耐磨性能逐渐变差,在替代量等于或超过20份后,这种影响非常

表5 YCA配方硫化胶的物理性能

项 目	YCA1	YCA2	YCA3	YCA4	YCA5
硫化条件 160 ℃ × 20 min					
邵尔A型硬度/度	61	59	59	57	54
100%定伸应力/MPa	2.05	1.89	1.77	1.83	1.67
300%定伸应力/MPa	8.58	8.29	7.63	7.21	6.18
拉伸强度/MPa	21.7	21.0	22.0	18.8	17.4
拉断伸长率/%	617	605	671	617	646
拉断永久变形/%	19	18	22	20	21
撕裂强度(直角型)/(kN·m⁻¹)	53	48	46	47	43
硫化条件 160 ℃ × 25 min					
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	43.3	40.8	38.8	34.7	32.0
回弹值/%	30	32	34	37	41
100 ℃ × 24 h 热空气老化后					
拉伸强度/MPa	19.6	17.1	18.7	15.9	15.3
拉断伸长率/%	483	449	516	475	538
撕裂强度(直角型)/(kN·m⁻¹)	51	48	48	48	45

注:1)冲程 4.45 mm,预应力 1 MPa,温度 55 ℃。

表7 YCA配方硫化胶的动态力学性能

项 目	YCA1	YCA2	YCA3	YCA4	YCA5
硫化条件 160 ℃ × 30 min					
滚动阻力指数	100	101	92.2	88.6	84.9
硫化条件 160 ℃ × 20 min					
抗湿滑指数	100	110	116	128	135
磨耗指数	100	125	140	199	259

表8 YCB配方硫化胶的动态力学性能

项目	YCB1	YCB2	YCB3	YCB4	YCB5
硫化条件 150 ℃×25 min					
滚动阻力指数	100	92.2	77.4	71.0	58.7
硫化条件 150 ℃×15 min					
抗湿滑指数	100	108	109	104	125
磨耗指数	100	110	157	194	246

明显。依据现有试验结果,综合考虑,碳化硅微粉替代10份以下炭黑是可行的。

3 结论

碳化硅微粉部分替代炭黑,使轿车和载重轮胎胎面胶的炼胶工艺性能得到改善,且有降低能耗作用;对混炼胶的硫化特性没有不利影响;对硫化胶的主要力学性能有一定影响,在替代量较大时影响明显;对硫化胶耐热空气老化性能基本没有影响;滚动阻力和压缩疲劳温升降低,且随着替代量增加,降幅增大;抗湿滑性能提高,且随着替代量增加,提高幅度增大;耐磨性能逐渐变差,在替代量等于或超过20份后,这种影响非常明显。

综上所述,在轮胎胎面胶配方中,用碳化硅微粉替代16份以下炭黑,可使胎面胶获得较好的综合性能。

参考文献:

- [1] Wang Q, Gao W, Xie Z M. Highly Thermally Conductive Room Temperature Vulcanized Silicone Rubber and Silicone Grease[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89: 2397-2399.
- [2] He Y, Chen Z C, Ma L X. Thermal Conductivity and Mechanical Properties of Silicone Rubber Filled with Different Particle Sized SiC[J]. Advanced Materials Research, 2010, 87-

88:137-142.

- [3] Wang L, Li F P, Su Z T. Effective Thermal Conductivity Behavior of Filled Vulcanized Perfluoromethyl Vinyl Ether Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108: 2968-2974.
- [4] Li Z G, Chen H, Zhu Z H, et al. Study on Thermally Conductive ESRB Vulcanizates[J]. Polym. Bull., 2011, 67: 1091-1104.
- [5] 邵水源,杨鹏,王刚,等.碳化硅/天然橡胶的制备与表征[J].化工时刊,2012,24(12):25-28.
- [6] Kim E S, Lee T H, Shin S H, et al. Effect of Incorporation of Carbon Fiber and Silicon Carbide Powder into Silicone Rubber on the Ablation and Mechanical Properties of the Silicone Rubber-based Ablation Material[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120:831-838.
- [7] Katsumi S. Antiskid Tyre[P]. JP:JP 1988/0151506 (A), 1988-06-24.
- [8] Emura A, Harada S, Emura K. Composite Material For Enhancing Traction[P]. USA: USP 5 223 333, 1993-06-29.
- [9] Reljovski L, Shopova D, Methodieva A, et al. Improved Traction Pneumatic Tire[J]. Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 1984, 37(11):960-961.
- [10] Toshikatsu M, Kazuyoshi T, Hiroyuki H, et al. Organic Polymer Composition and Its Use[P]. JP:JP 2001/247771 (A), 2001-09-11.
- [11] Senzo H. Rubber Composition for Tire Tread[P]. JP:JP 1990/135241(A), 1990-05-24.
- [12] JU C S. Tread Rubber Composition for Tire[P]. KR:KR 2006/0134481(A), 2006-12-28.
- [13] Noboru K, Shinichi H. Rubber Composition[P]. JP:JP 1985/258235(A), 1985-12-20.
- [14] Simonot L, Chartier T, Custodero E. Rubber Composition Based on Diene Elastomer and a Reinforcing Silicon Carbide[P]. USA: USP 7 202 295, 2007-04-10.

收稿日期:2014-10-02

Effect of Silicon Carbide Amount on Property of Tread Compound

WANG Qing-cai¹, ZHOU Zhi-feng¹, LI Hua-ting¹, WANG Yu-dong², YANG Zheng-hong³, SUN Yi³
 (1. Beijing Research & Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China; 2. Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 3. Pingdingshan Yicheng Novel Materials Co., Ltd, Pingdingshan 467000, China)

Abstract: The application of silicon carbide in the tread compounds of tires by partly replacing reinforcement carbon black was investigated. The results showed that, for the tread compound of the passenger car tire and truck and bus tire, the increase of amount of silicon carbide, the mechanical property of the compound decreased, the compression fatigue temperature rise and rolling resistance significantly lowered, the wet skid resistance increased, and the wear resistance decreased. The tread

compound with good comprehensive properties could be obtained while silicon carbide amount was less than 16 phr.

Key words: silicon carbide; tire; tread compound; rolling resistance; wet skid resistance; wear resistance

175 000 条东洋和 Nitto 轮胎被召回

中图分类号:TQ336.1;U463.341 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2014年11月25日报道:

东洋轮胎股份美洲公司宣布了一项安全召回活动,大约涉及175 000条东洋和Nitto品牌轮胎,这些轮胎主要用于轻型卡车、SUV和小型厢式货车(包括商业用途车辆)。

召回活动涵盖生产于2008年11月—2013年6月的东洋Open Country H/T轮胎(具有Tuff Duty技术)和生产于2007年5月—2012年4月的Nitto Dura Grappler Highway Terrain轮胎。

东洋公司称,在该相应生产阶段被召回轮胎的一小部分存在带束层生产偏差的问题,可能导致带束层边缘应力过大。这种情况如果未被发现,可能导致胎面/带束层分离和/或充气压力损失,进而增大轮胎故障和车辆碰撞的危险。

被召回的轮胎生产于日本仙台和桑名,交通运输码分别为CX和N3,可通过检查胎侧品牌、型号、规格和made in Japan标志及轮胎标志号(TIN)进行确认,其包括工厂代码(在DOT标志之后)和生产日期(如TIN码的后4位数字)。

轮胎召回清单如下。

东洋Open Country H/T轮胎:

- * LT235/85R16 120Q E/10 (DOT CX 9JF41 5108~DOT CX 9JF41 4211 和 DOT N3 9JF41 2010~DOT N3 9JF41 2713);

- * LT245/75R16 120R E/10 (DOT CX A3F1E 4408~DOT CX A3F1E 4211 和 DOT N3 A3F1E 2310~DOT N3 A3F1E 2513);

- * LT265/75R16 123Q E/10 (DOT CX LTF31 4908~DOT CX LTF31 4211 和 DOT N3 LTF31 4210~DOT N3 LTF31 1012);

- * LT285/75R16 126Q E/10 (DOT CX LFF42 5108~DOT CX LFF42 4211);

- * LT265/70R17 121R E/10 (DOT CX

7KF43 0109~DOT CX 7KF43 4211 和 DOT N3 7KF43 4710~DOT N3 7KF43 0812);

- * LT225/75R17 116Q E/10 (DOT CX DXKAM 0210~DOT CX DXKAM 1112);

- * LT235/80R17 120R E/10 (DOT CX A0LCC 2111~DOT CX A0LCC 4411)。

Nitto 品牌轮胎:

- * LT275/65R18 123Q E/10 (DOT CX BWEAW 3307~DOT CX BWEAW 4211);

- * LT265/70R17 121Q E/10 (DOT CX 7KEFA 2907~DOT CX 7KEFA 4211 和 DOT N3 7KEFA 4710~DOT N3 7KEFA 2012);

- * LT265/75R16 123Q E/10 (DOT CX LTEAW 2207~DOT CX LTEAW 4211 和 DOT N3 LTEAW 4610~DOT N3 LTEAW 0912);

- * LT245/75R17 121Q E/10 (DOT CX BXEFA 2507~DOT CX BXEFA 4211 和 DOT N3 BXEFA 4310~DOT N3 BXEFA 1812)。

建议受影响的轮胎车主尽快到轮胎经销商处免费更换轮胎。

(肖大玲摘译 吴淑华校)

一种轮胎配方

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

由江苏成通轮胎有限公司申请的专利(公开号CN 103304859A,公开日期2013-09-18)“一种轮胎配方”,涉及的轮胎母炼胶配方为:天然橡胶30,丁苯橡胶50,顺丁橡胶20,炭黑N22050~60,氧化锌4~6,硬脂酸2~4,防老剂3~4,防护蜡1.5~2,低凝点软化油5~6,粘合树脂7~9,均相剂2~4。终炼胶配方为:母炼胶174.5~195,防焦剂CTP0.3~1,促进剂NOBS1~2,硫黄2.5~3。该配方可有效改善轮胎的耐低温性能,从而避免水田轮胎在严寒地区使用时产生龟裂和根裂现象。

(本刊编辑部 赵敏)