碳-硅双相填料在载重轮胎胎面胶中的应用

周宏斌, 王宝金, 丁元强, 张元洪, 王梦蛟

(怡维怡橡胶研究院有限公司, 山东 青岛 266500)

摘要: 研究碳-硅双相填料(CSDPF)在载重轮胎胎面胶中的应用。结果表明: 在胎面胶中加入CSDPF, 胶料的门尼粘度和 M_n 增大, 硫化胶的硬度和定伸应力增大, 60 °C时的损耗因子减小, 压缩生热降低, 回弹值增大, 耐磨性能提高; 成品轮胎的滚动阻力降低, 耐久性能提高, 耐磨性能相近。

关键词: 双相填料; 载重轮胎; 胎面胶; 耐磨性能; 滚动阻力

中图分类号: TQ330.38⁺3; U463.341⁺.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8171(2016)03-0157-04

延长使用寿命、降低滚动阻力和提高安全性一直是载重轮胎的研究方向, 其中从环保、绿色、降低碳排放角度看, 降低轮胎滚动阻力尤为重要。一般认为, 轮胎滚动阻力导致油耗占整车油耗的14%~17%, 滚动阻力每降低10%, 可使燃料消耗减少1%~2%^[1]。滚动阻力降低一方面可以节约燃油, 另一方面可使胶料生热下降, 延长轮胎使用寿命, 因此有必要研究和开发降低轮胎滚动阻力的配方, 减少碳排放。一般轮胎滚动阻力胎冠占70%, 胎侧占15%, 胎圈占15%^[2], 因此胎面胶配方是研究降低滚动阻力的首选配方。

胶料在动态往复变形过程中会产生滞后损失, 滞后损失会消耗能量同时转化为热, 导致轮胎产生滚动阻力, 通常以60 °C时硫化胶的损耗因子($\tan\delta$)来表征轮胎滚动阻力^[3], 减小胶料60 °C时 $\tan\delta$ 就可以降低滚动阻力。轮胎配方中影响胶料 $\tan\delta$ 的主要材料是聚合物和填料, 载重轮胎配方中的聚合物主要是天然橡胶(NR)^[4], 这是因为NR的综合性能较好, 如抗撕裂、抗刺扎、与钢丝帘线的粘合性能好等。我们在设计低滚动阻力配方时对聚合物的选择余地较小, 主要是对填料进行选取和配比。填料对胶料滞后损失的影响有两个方面: 一方面, 填料与聚合物之间的相互作用, 其越大越好, 既可降低滞后损失, 又能提高耐磨性能; 另一方面, 填料和填料之间的相互作用, 其越小越

好, 可降低滚动阻力。目前通用填料一般选择炭黑和白炭黑, 虽然炭黑与聚合物之间的作用较强, 但是炭黑粒子间作用也较强, 容易形成填料网络, 导致滞后损失增大; 白炭黑由于其表面极性与非极性聚合物之间作用小, 填料间作用很强, 很容易形成填料网络且很难分散, 但加入有机硅烷偶联剂, 一方面可以与白炭黑反应降低白炭黑表面能, 减少白炭黑网络聚集, 另一方面可以与聚合物反应, 使白炭黑与聚合物之间通过化学键相互作用, 从而达到减小60 °C时 $\tan\delta$, 降低滚动阻力的目的。但通常认为, 在载重轮胎中大量使用白炭黑, 会使胶料的耐磨性能下降。

碳-硅双相填料(CSDPF)很好地解决了上述问题。CSDPF是由含碳和含硅的原料在高温下共混而成的。与含90%~99%的碳、氧和氢的炭黑不同, CSDPF中二氧化硅相以小于1 nm的尺寸均匀地分布在碳相中。在胶料中它具有较高的橡胶-填料相互作用和较低的填料-填料相互作用。本工作研究CSDPF在载重轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, SMR20, 马来西亚产品; 高分散白炭黑, 牌号833MP, 无锡恒诚硅业有限公司产品; 有机硅烷偶联剂X50S[50%炭黑N330和50%双(三乙氧基丙基硅烷)四硫化物的混合物], 赢创岚星(日照)化学工业有限公司产品; 炭黑N234, 卡博特(上海)投资有限公司产品; CSPDF, 牌号CRX2125, 美国卡

作者简介: 周宏斌(1969—), 男, 山东青岛人, 怡维怡橡胶研究院有限公司高级工程师, 学士, 主要从事载重子午线轮胎配方及材料的研究工作。

博特公司产品。

1.2 配方

试验配方和参比配方见表1。

组 分	试验配方	参比配方
NR	100	100
炭黑N234	0	45
CSPDF	50	0
白炭黑	0	10
硅烷偶联剂X50S	3	2
促进剂NS-80	2.3	1.6
硫黄(S-80)	1.8	1.5

注:配方其余组分及用量为氧化锌 3.5,硬脂酸 2,防老剂RD 1.5,防老剂4020 2,防护蜡 1.5,防焦剂CTP 0.25。

1.3 主要设备和仪器

F270型和F370型密炼机,美国法雷尔公司产品;MV2000型门尼粘度仪、MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;3366型拉力机,美国英斯特朗公司产品;GT-7012-D型DIN磨耗试验机、GT-7012-A型阿克隆磨耗试验机和RH-2000N型压缩生热试验机,高铁检测仪器有限公司产品;LX-A型邵氏硬度计,上海六菱仪器厂产品;XLB-D型600 mm×600 mm平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;动态粘弹谱仪,德国GABO公司产品;耐久性试验机,软控股份有限公司产品;滚动阻力试验机,美国STL公司产品。

1.4 混炼工艺

胶料采用三段混炼工艺,一段混炼在F370型密炼机中进行,压砣压力为0.6 MPa,转子转速为45 r·min⁻¹,混炼工艺为:加入NR,加压45 s→加入45份CSPDF和硅烷偶联剂,加压50 s→提压砣,清扫,加压45 s→提压砣,加压30 s→排胶(160~165℃);二段混炼在F370型密炼机中进行,压砣压力为0.6 MPa,转子转速为40 r·min⁻¹,混炼工艺为:加入一段混炼胶、5份CSPDF(防止混炼时防老剂熔化打滑)、防老剂、氧化锌及硬脂酸,加压40 s→提压砣,加压60 s→提压砣,加压60 s→排胶(150~155℃);三段混炼在F270型密炼机中进行,压砣压力为0.6 MPa,转子转速为20 r·min⁻¹,混炼工艺为:加入二段混炼胶、促进剂、硫黄和防焦剂CTP,加压40 s→提压砣,加压40 s→提压砣,加压60 s→排胶(100~105℃)。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

CSDPF的理化分析结果见表2。

表2 CSDPF的理化分析结果

项 目	CSDPF ¹⁾	炭黑N134 ²⁾	炭黑N234 ²⁾
吸油值×10 ² /(mL·g ⁻¹)	108.8	97~109	96~108
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	132.7	128~146	105~119
硅质量分数	0.051		

注:1)测试结果来自卡博特PAMPA工厂检验报告;2)GB 3778—2011指标。

从表2可以看出,CSDPF的比表面积与炭黑N134接近,比炭黑N234大,而吸油值与炭黑N134和N234相近,说明CSDPF的粒径与炭黑N134相近,比炭黑N234小,结构与炭黑N134和N234相近,但其含有硅相,因而填料与聚合物间的作用更强,填料与填料间的作用更弱,采用CSDPF的胶料tanδ小,生热低,磨耗性能不降低^[5]。

2.2 硫化特性

胶料的硫化特性见表3。

表3 胶料的硫化特性

项 目	试验配方	参比配方
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	63	59
门尼焦烧时间(125℃) t ₅ /min	16	23
硫化仪数据(150℃×60 min)		
M _L /(dN·m)	2.2	2.3
M _H /(dN·m)	19.6	16.6
t ₁₀ /min	4.5	5.6
t ₉₀ /min	11.5	13.8

从表3可以看出:与参比配方胶料相比,试验配方胶料的门尼粘度增大,这是由于CSDPF的比表面积大,有硅相掺杂在炭黑相中,表面活性高,同时又有硅烷偶联剂的作用,使填料与聚合物之间的相互作用增强,形成的结合胶多^[4],因此门尼粘度增大;由于试验配方中硫黄和促进剂的用量比参比配方多,因此胶料的M_H增大,门尼焦烧时间、t₁₀和t₉₀均缩短,但都能满足生产和加工要求。

2.3 物理性能

硫化胶的物理性能见表4。

表4 硫化胶的物理性能

项 目	试验配方	参比配方
邵尔A型硬度/度	63	60
100%定伸应力/MPa	3.1	2.4
300%定伸应力/MPa	16.5	12.4
拉伸强度/MPa	26.2	26.9
拉断伸长率/%	441	593
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	72	82

注:硫化条件为150℃×30 min。

从表4可以看出,与参比配方硫化胶相比,试验配方硫化胶的硬度和定伸应力增大,拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度相近,这是由于CSDPF的结合胶多于参比配方,且促进剂和硫黄的用量也比参比配方多。

2.4 动态力学性能

硫化胶的 $\tan\delta$ 与温度的关系曲线如图1所示。

试验条件:静态应变 5%;动态应变 2.5%;频率 10 Hz。

图1 硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

从图1可以看出,试验配方胶料在60℃时的 $\tan\delta$ 比参比配方胶料减小了42.7%。这是由于CSDPF粒子表面碳相和硅相的作用较低,减弱了填料聚集体间的相互作用,使填料间网络不容易形成,降低了滞后损失, $\tan\delta$ 减小^[4]。

2.5 压缩生热和弹性

由于橡胶具有粘弹性,应力滞后于应变,轮胎行驶中往复变形,产生滞后损失,不断有能量转化为热,使温度升高,因此可以通过压缩生热来评价CSDPF对胶料生热的影响;同样也可以用弹性回复来表示能量转化的多少,弹性回复大则能量转化的少,生热低。

压缩生热试验条件为预应力 (1.00±0.03) MPa,冲程 (4.45±0.03) mm,温度 (55±1)

℃。试验配方和参比配方胶料的压缩生热分别为23.2和29.8℃,回弹值(60℃)分别为68.3%和60.8%。可以看出,试验配方胶料的压缩生热比参比配方胶料降低了22.1%,回弹值增大了12.3%,说明试验配方中橡胶与填料的作用强,而填料与填料之间的作用弱,填料间网络少,滞后损失小,弹性高,生热低。

2.6 耐磨性能

试验配方和参比配方胶料的阿克隆磨耗量分别为0.19和0.30 cm³,DIN磨耗指数分别为134和118。可以看出,无论是阿克隆磨耗量还是DIN磨耗指数都体现了试验配方胶料的耐磨性能优于参比配方胶料。这是由于CSDPF的表面活性高,与聚合物间的作用强,同时有硅烷偶联剂的偶联反应,使填料与聚合物间产生化学作用,因此试验配方胶料的耐磨性能较好。

2.7 成品室内试验

为了更好地评价CSDPF对轮胎性能的影响,分别采用试验配方和参比配方胶料制备10.00R20 18PR轮胎(混合型花纹),并进行滚动阻力和耐久性性能测试。

滚动阻力试验按ISO 28580进行,行驶速度为80 km·h⁻¹。耐久性试验采用标准轮辋(7.5-20)和标准气压(930 kPa),行驶速度为55 km·h⁻¹,实验室温度控制在(38±3)℃,试验从标准负荷(3 250 kg)的65%开始,逐级增大,到负荷150%时不再增大负荷,运行到轮胎破坏为止。试验结果如表5所示。

表5 成品轮胎的室内机床试验结果

项 目	试验轮胎	参比轮胎
滚动阻力系数/(N·kN ⁻¹)	4.88	5.97
耐久性试验		
累计行驶时间/h	240	198
试验结束时轮胎破坏形式	胎圈脱层	胎肩脱层

从表5可以看出,试验轮胎的滚动阻力系数比参比轮胎下降了18.3%,累计行驶时间延长了42 h。这主要是由于试验配方胶料在60℃时的 $\tan\delta$ 减小,生热降低,因此滚动阻力降低,耐久性能提高。

2.8 实际里程试验

为了更好地评价CSDPF对轮胎耐磨性能的影响

响,分别采用试验配方和参比配方胶料制备16条轮胎,装配在两部车上,在同轴上装两个配方的轮胎,保证试验条件一致,每部车约2万km换位一次,磨耗性能采用单耗评价,单耗即磨损单位花纹深度时轮胎的行驶里程($\text{km} \cdot \text{mm}^{-1}$),单耗越高则耐磨性能越好。经过一年多的实际里程试验,参比轮胎的单耗为 $11\ 089\ \text{km} \cdot \text{mm}^{-1}$,试验轮胎的单耗为 $10\ 882\ \text{km} \cdot \text{mm}^{-1}$ 。以参比轮胎为对比样,换算成磨耗指数,则参比轮胎和试验轮胎的实际里程试验磨耗指数分别为100%和98%,二者基本相近。

3 结论

CSDPF是碳-硅双相填料,其表面活性高,与聚合物间作用强,填料间作用弱,不容易形成填料网络。在载重轮胎胎面胶中加入CSDPF,硫化胶的物理性能相近或略好,高温下动态滞后损失减小,生热低,弹性高,滚动阻力降低,成品轮胎的耐

久性能提高,耐磨性能相近。

参考文献:

- [1] 赵敏.降低轮胎滚动阻力的途径[J].轮胎工业,2006,26(10):586-592.
- [2] 马改陵,徐鸿,崔文勇,等.子午线轮胎滚动阻力的研究进展[J].橡胶工业,2005,52(8):501-511.
- [3] Wang M J. Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1998, 71(3):521.
- [4] Wang M J, Zhang P, Khaled Mahmud. Carbon-Silica Dual Phase Filler, a New Generation Reinforcing Agent for Rubber. Part IX. Application to Truck Tire Tread Compound[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2001, 74(2):129.
- [5] Wang M J, Mahmud K, Murphy L, et al. Carbon/Silica Dual Phase Filler, a New Generation Reinforcing Agent for Rubber. Part I. Characterization of Carbon/Silica Dual Phase Filler[J]. Kautsch Gummi Kunstst., 1998, 51(3):348.

收稿日期:2015-10-28

Application of Carbon/Silica Dual Phase Filler in Tread Compound of Truck Tire

ZHOU Hongbin, WANG Baojin, DING Yuanqiang, ZHANG Yuanhong, WANG Mengjiao

(EVE Rubber Institute Co., Ltd, Qingdao 266500, China)

Abstract: The application of carbon/silica dual phase filler (CSDPF) in the tread compound of truck tire was investigated. The results showed that, by adding CSDPF in the tread compound, the Mooney viscosity and M_H of the compound increased, the hardness and modulus of the vulcanizate increased, the loss factor at $60\ ^\circ\text{C}$ decreased, the compression temperature rise decreased, the rebound value increased, and the wear resistance was improved. The rolling resistance of finished tire decreased, the endurance performance was improved, and the wear resistance was similar.

Key words: dual phase filler; truck tire; tread compound; wear resistance; rolling resistance

轮胎重量在线自动检测装置

中图分类号:TQ336.1;TQ330.4⁺92 文献标志码:D

由无锡弘宜智能科技有限公司申请的专利(公开号 CN 105043517A,公开日期 2015-11-11)“轮胎重量在线自动检测装置”,涉及的轮胎质量在线自动检测装置是在采用带式输送机运送轮胎的同时对轮胎进行在线称量的装置。它包括平台、控制器和电动机。平台上有与其形状适配

的秤台,平台与秤台间有传感器,与控制器相连。秤台的相对两边均有上凸边,两上凸边的同一端间均有传动辊,两传动辊间连有输送带,其中一个传动辊一端通过V形带轮和V形带与电动机输出轴相连。该轮胎质量在线自动检测装置需要的操作人员少,生产效率高,适用于轮胎生产企业生产线。

(本刊编辑部 马晓)