

白炭黑在工程机械轮胎胎冠胶中的应用

李华峰

(山东振泰轮胎股份有限公司, 山东 潍坊 261000)

摘要: 研究白炭黑和偶联剂Si69在工程机械轮胎胎冠胶中的应用。结果表明: 与传统炭黑胎冠胶相比, 用白炭黑部分替代炭黑并添加偶联剂Si69的胎冠胶加工性能、物理性能、耐磨性能、抗割口增长性能和耐老化性能提高, 压缩生热降低; 成品轮胎胎冠胶性能改善。

关键词: 白炭黑; 偶联剂Si69; 工程机械轮胎; 胎冠胶; 耐磨性能; 抗割口增长; 耐热老化性能

随着汽车和工矿业的发展, 工程机械轮胎的性能要求逐渐提高。工程机械轮胎不仅要求抓着性能和牵引性能好, 还要求滚动阻力低, 耐磨性能好, 油耗小, 使用寿命长, 这成为轮胎配方设计者面临的难题。白炭黑作为新一代绿色轮胎的主要原材料, 可以解决上述难题。白炭黑最初仅用作轿车轮胎胎侧白色装饰胶条的填料, 后来其用途逐渐扩大, 目前已在轮胎各部件中广泛使用。在工程机械轮胎胎面胶中使用白炭黑, 特别是将白炭黑与硅烷偶联剂并用, 可提高胎面胶的抗刺扎性能、抗撕裂性能、抗崩花掉块性能、抗割口增长性能和耐热老化性能, 并减小轮胎的滚动阻力, 降低生热。

本工作以传统炭黑作对比, 考察白炭黑部分替代炭黑在工程机械轮胎胎冠胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), 牌号SMR20, 马来西亚产品; 丁苯橡胶(SBR), 牌号1500, 中国石油齐鲁石化公司产品; 白炭黑, 无锡恒诚硅业有限公司产品; 偶联剂Si69, 青岛世大化工科技有限公司产品。

1.2 配方

工程机械轮胎胎冠胶生产配方(1[#]配方)为: NR, 70; SBR, 30; 炭黑N234, 52; 氧化锌, 5; 硬脂酸, 3; 防老剂, 4.5; 芳烃油, 5; 促进剂, 3.1。

用白炭黑部分替代炭黑, 工程机械轮胎胎冠胶试验配方如下。

2[#]配方: NR, 70; SBR, 30; 炭黑N234, 47; 白炭黑, 5; 氧化锌, 5; 硬脂酸, 3; 防老剂, 4.5; 芳烃油, 5; 促进剂, 3.1。

3[#]配方: NR, 70; SBR, 30; 炭黑N234, 42; 白炭黑, 10; 氧化锌, 5; 硬脂酸, 3; 防老剂, 4.5; 芳烃油, 5; 促进剂, 3.1。

4[#]配方: NR, 70; SBR, 30; 炭黑N234, 37; 白炭黑, 15; 氧化锌, 5; 硬脂酸, 3; 防老剂, 4.5; 芳烃油, 5; 促进剂, 3.1。

为了提高白炭黑与橡胶的相容性, 发挥白炭黑的最大效能, 在工程机械轮胎胎冠胶配方中添加偶联剂Si69, 并对其他组分进行适当调整, 调整后的试验配方如下。

5[#]配方: NR, 70; SBR, 30; 炭黑N234, 47; 白炭黑, 5; 氧化锌, 5; 硬脂酸, 3; 防老剂, 4.5; 芳烃油, 5; 偶联剂Si69, 0.5; 促进剂, 3.15。

6[#]配方: NR, 70; SBR, 30; 炭黑N234, 42; 白炭黑, 10; 氧化锌, 5; 硬脂酸, 3; 防老剂, 4.5; 芳烃油, 5; 偶联剂Si69, 1; 促进剂, 3.2。

7[#]配方: NR, 70; SBR, 30; 炭黑N234, 37; 白炭黑, 15; 氧化锌, 5; 硬脂酸, 3; 防老剂, 4.5; 芳烃油, 5; 偶联剂Si69, 1.5; 促进剂, 3.3。

1.3 主要设备与仪器

XK-160型开炼机和XLB-400×400型平板硫化机, 青岛橡胶机械有限公司产品; F270型密炼机, 益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品; M140/20型密炼机, 大连橡胶塑料机械集团有限公司产品; 门尼粘度仪和无转子硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; 电子式拉力机, 高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料混炼分2段在XK-160型开炼机上进行。一段混炼加料顺序为: 生胶→白炭黑和偶联剂Si69→氧化锌、硬脂酸和防老剂→炭黑→芳烃油→薄通→下片→停放4 h; 二段混炼加料顺序为: 一段混炼胶→硫磺和促进剂→薄通→下片。

大配合试验胶料混炼分3段进行。一段混炼在F270型密炼机中进行, 加料顺序为: 生胶→白炭黑、偶联剂Si69和小料→排胶→停放4 h; 二段混炼在F270型密炼机中进行, 加料顺序为: 一段混炼胶→炭黑→芳烃油→排胶; 三段混炼在M140/20型密炼机中进行, 加料顺序为: 二段混炼胶→硫化剂和促进剂→排胶。

1.5 性能测试

性能测试按照相应国家、行业或企业标准进行。

2 结果与讨论

2.1 白炭黑和偶联剂Si69的理化分析

白炭黑的理化性质见表1, 偶联剂Si69的理化性质见表2。

从表1和2可以看出: 白炭黑和偶联剂Si69的理化性质符合企业标准要求。

表1 白炭黑的理化性质

项 目	测试值	HG/T 3061—2009
二氧化硅质量分数/%	93	≥90
pH值	6	5.5~7
加热减量 (105 ℃ × 2 h) /%	5.5	≤7
150 μm筛余物质量分数/%	0	≤0.5
硫化胶性能 ¹⁾		
500%定伸应力/MPa	6.8	5.5~8
拉伸强度/MPa	18.4	≥16
拉断伸长率/%	735	≥700

注: 1) 配方为SBR1500, 100; 白炭黑, 40; 氧化锌, 3; 硬脂酸, 3; 硫磺, 0.4; 促进剂TMTD, 2; 促进剂TBBS, 2。硫化条件为150 ℃ × 15 min。

表2 偶联剂Si69的理化性质

项 目	测试值	企业标准
偶联剂Si69质量分数/%	25.4	≥25
加热减量 (105 ℃ × 2 h) /%	1	≤2
灼烧后氧化物质量分数 (2 h) /%	26.8	27 ± 2

2.2 小配合试验

小配合试验胶料性能见表3。从表3可以看出: 随着白炭黑用量增大, 胶料的门尼粘度增大, 焦烧时间略缩短, 硫化速度略减慢, 加工性能略变差; 硬度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度略提高; 拉断伸长率、耐磨性能和抗裂口增长性能提高; 压缩生热降低; 耐热老化性能改善。

与炭黑相比, 白炭黑比表面积更大、粒径更小, 粒子间相互聚集趋势更大。另外, 白炭黑表面的硅氧烷和硅醇基不但会干扰硫磺的硫化进程, 还会削弱橡胶与填料之间的相互作用, 导致白炭黑粒子周围胶料的交联密度减小, 应力传递效率降低, 因此需要添加硅烷偶联剂进一步改善胶料性能。添加偶联剂Si69的小配合试验胶料性能见表4。

表3 白炭黑部分替代炭黑的小配合试验胶料性能

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方
炭黑/白炭黑并用比	52/0	47/5	42/10	37/15
门尼粘度 [ML (1+4) 100 ℃]	58	60	62	64
门尼焦烧时间 t_5 (120 ℃) /min	28.5	28.0	27.5	27.1
硫化仪数据 (150 ℃)				
M_L / (dN · m)	1.54	1.64	1.70	1.74
M_H / (dN · m)	7.50	7.60	7.80	8.00
t_{10} /min	7.0	6.5	6.3	6.1
t_{90} /min	15.5	15.8	16.0	16.2

续表3

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方
硫化胶性能 (143 °C × 40 min)				
密度/(g · cm ⁻³)	1.134	1.135	1.136	1.137
邵尔A型硬度/度	67	68	70	70
300%定伸应力/MPa	12.6	12.8	13.0	13.0
拉伸强度/MPa	23.6	24.0	24.5	25.0
拉断伸长率/%	550	560	580	620
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	80	82	84	86
阿克隆磨耗量/cm ³	0.15	0.14	0.12	0.10
屈挠割口增长 ¹⁾ /mm	10.1	9.8	9.5	8.9
压缩生热/°C	90	85	80	78
100 °C × 24 h老化后				
邵尔A型硬度变化/度	+5	+5	+3	+4
300%定伸应力变化率/%	+15.9	+17.2	+16.9	+18.5
拉伸强度变化率/%	-12.7	-8.3	-6.1	-4.0
拉断伸长率变化率/%	-18.2	-14.3	-12.1	-10.0
撕裂强度变化率/%	-25.0	-22.0	-19.0	-18.6

注：1) 屈挠15万次。

表4 添加偶联剂Si69的小配合试验胶料性能

项 目	1 [#] 配方	5 [#] 配方	6 [#] 配方	7 [#] 配方
炭黑/白炭黑/偶联剂Si69并用比	52/0/0	47/5/0.5	42/10/1	37/15/1.5
门尼粘度 [ML (1+4) 100 °C]	58	57	56	55
门尼焦烧时间t ₅ (120 °C) /min	28.2	28.5	28.8	29.1
硫化仪数据 (150 °C)				
M _L /(dN · m)	1.54	1.52	1.50	1.46
M _H /(dN · m)	7.50	7.48	7.45	7.40
t ₁₀ /min	7.0	7.2	7.4	7.5
t ₉₀ /min	15.5	15.3	15.2	15.0
硫化胶性能 (143 °C × 40 min)				
密度/(g · cm ⁻³)	1.134	1.134	1.133	1.132
邵尔A型硬度/度	67	68	70	70
300%定伸应力/MPa	12.6	12.8	13.0	13.0
拉伸强度/MPa	23.8	24.2	24.4	24.8
拉断伸长率/%	550	565	585	615
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	79	80	82	84
阿克隆磨耗量/cm ³	0.16	0.14	0.12	0.10
屈挠割口增长 ¹⁾ /mm	10.2	10.0	9.8	8.9
压缩生热/°C	92	87	85	80
100 °C × 24 h老化后				
邵尔A型硬度变化/度	+4	+4	+2	+3
300%定伸应力变化率/%	+15.9	+17.2	+16.9	+18.5
拉伸强度变化率/%	-13.4	-10.7	-6.6	-4.0
拉断伸长率变化率/%	-18.2	-14.2	-12.0	-8.9
撕裂强度变化率/%	-24.1	-22.5	-17.1	-19.0

注：1) 同表3。

从表4可以看出：随着白炭黑和偶联剂Si69用量增大，胶料的门尼粘度减小，焦烧时间略延长，硫化速度略加快，加工性能略提高；硬度、定伸应力、拉伸强度、撕裂强度略提高；拉断伸长率、耐磨性能、抗割口增长性能提高；压缩生热降低；耐热老化性能改善。这是由于硅烷偶联剂抑制了白炭黑表面硅氧烷和硅醇基的团聚作用，并通过化学键使白炭黑与橡胶结合在一起，胶料交联密度增大，白炭黑与橡胶的相容性改善，因而加工性能提高。

2.3 大配合试验

为进一步验证试验结果，选用7[#]配方胶料进行大配合试验，并与1[#]配方胶料进行对比。大配合试验结果见表5。

从表5可以看出：大配合试验与小配合试验结果基本一致。与1[#]配方胶料相比，7[#]配方胶料门尼粘度减小，焦烧时间略延长，加工性能提高；硬度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度略提高；拉断伸长率、耐磨性能和抗割口增长性能提高；压缩生热降低；耐热老化性能改善。

从胶料加工过程可以看出：7[#]配方胶料混炼时表面光滑，韧性好；挤出表面光滑，不破变；断面气孔致密，尺寸稳定；成型工艺正常，胎坯挺性好。

2.4 成品性能

用7[#]配方胶料试制17.5-25工程机械轮胎，其胎

表5 大配合试验结果

项 目	1 [#] 配方	7 [#] 配方
门尼粘度 [ML (1+4) 100 °C]	56	54
门尼焦烧时间 t_5 (120 °C) /min	27.2	28.1
硫化仪数据 (150 °C)		
M_L / (dN · m)	1.5	1.4
M_H / (dN · m)	7.5	7.2
t_{10} /min	6.8	7.2
t_{90} /min	14.5	14.8
硫化胶性能 (143 °C × 40 min)		
密度 / (g · cm ⁻³)	1.134	1.132
邵尔A型硬度/度	68	69
300%定伸应力/MPa	12.6	13.0
拉伸强度/MPa	23.2	24.5
拉断伸长率/%	560	580
撕裂强度 / (kN · m ⁻¹)	80	82
阿克隆磨耗量/cm ³	0.15	0.12
屈挠割口增长 ¹⁾ /mm	9.8	8.7
压缩生热/°C	90	80
100 °C × 24 h老化后		
邵尔A型硬度变化/度	+3	+4
300%定伸应力变化率/%	+12.7	+16.9
拉伸强度变化率/%	-12.9	-5.3
拉断伸长率变化率/%	-19.6	-13.8
撕裂强度变化率/%	-22.5	-19.5

注：1) 同表3。

冠胶物理性能见表6。从表6可以看出，试验轮胎胎冠胶性能优于生产轮胎胎面胶。

表6 成品轮胎胎冠胶物理性能

项 目	试验轮胎胎冠胶		生产轮胎胎冠胶	
	上层	中层	上层	中层
邵尔A型硬度/度	68	69	67	68
300%定伸应力/MPa	13.0	13.0	12.6	12.8
拉伸强度/MPa	23.2	23.5	22.5	22.2
拉断伸长率/%	580	585	560	565
撕裂强度 / (kN · m ⁻¹)	82	84	79	80
阿克隆磨耗量/cm ³	0.15	0.14	0.18	0.16
100 °C × 24 h老化后				
邵尔A型硬度变化/度	+4	+4	+4	+4
300%定伸应力变化率/%	+9.2	+10.8	+7.9	+9.4
拉伸强度变化率/%	-4.3	-2.9	-8.4	-2.7
拉断伸长率变化率/%	-11.2	-11.1	-19.6	-14.2
撕裂强度变化率/%	-17.1	-19.0	-24.1	-22.5

3 结语

在工程机械轮胎胎冠胶中添加白炭黑和偶联剂 Si69, 胶料的加工性能、物理性能、耐磨性能和抗

割口增长性能提高, 压缩生热降低, 耐热老化性能改善, 这有利于提高轮胎在恶劣环境下的使用性能。

Application of Silica in the Crown Compound of OTR Tire

Li Huafeng

(Shandong Zhentai Tire Co., Ltd., Weifang 261000, China)

Abstract: The application of silica and coupling agent Si69 in the crown compound of OTR tire was investigated. The results showed that, compared with the traditional crown compound filled with carbon black, when silica was applied to replace part of the carbon black and coupling agent Si69 was added in the compound, the processing properties, physical properties, wear resistance, cut resistance and heat aging resistance of the crown compound were improved, the heat build-up was reduced, and the performance of the finished tire crown was improved.

Keywords: silica; coupling agent si69; OTR tire; crown compound; wear resistance; cut resistance; heat aging resistance

信息·资讯

世界各地区合成橡胶消费状况

从橡胶消费量来看, 亚太地区主导了全球橡胶市场。亚太地区橡胶消费量在世界橡胶总消费量中占62%, 欧盟占15%, 北美洲占11%, 拉丁美洲占6%, 非欧盟欧洲国家占5%, 非洲占1%。

但是, 在全球各地区中, 亚太地区合成橡胶(SR)消费量在橡胶总消费量中所占的比例是最低的。2012年, 亚太地区SR消费量占比仅为52%, 而拉丁美洲为54%, 非洲为60%, 北美洲为64%, 欧盟为69%, 非欧盟欧洲国家为82%。世界SR消费量平均占比不到58%。

橡胶最终用户的生产类型等因素都会影响区域橡胶消费。靠近天然橡胶(NR)产地无疑是亚洲SR消费量占比偏低的重要原因。而出于战略方面的考虑, 俄罗斯和一些东欧国家的SR消费比例

相对较高。

世界合成橡胶总消费量中, 大约有65%由SBR, BR, EPDM, NBR和CR消费量构成。其中消费量最大的为SBR, 其次是BR和EPDM, 而NBR和CR消费量相对较小。但是, 各国家和地区不同SR品种的消费量占比大不相同。以上5种橡胶消费量, 在北美洲SR消费量中占比为80%, 其中仅SBR消费量占比就达40%; 在欧洲(不包括俄罗斯)SR消费量中占比为66%, 其中SBR和BR消费量占比均为25%~26%; 在俄罗斯SR消费量中占比为34%, 其中SBR消费量占比近20%; 在中国SR消费量中占比为53%, 其中SBR消费量占比约25%。

朱永康