

炭黑N339在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用

金玉龙, 宁振威*, 向 婵, 马 浩

[中策橡胶(建德)有限公司, 浙江 杭州 311607]

摘要:研究炭黑N339在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明:与加入52份炭黑N220的胶料相比,采用炭黑N339替代50%或全部替代炭黑N220的胶料的硫化速率增大,硫化胶的硬度和300%定伸应力增大,压缩生热分别降低3.8和4.5℃,耐磨性能提高;当炭黑N339和炭黑N220用量比为1/1时,硫化胶的滚动阻力和动态生热低,成品轮胎的耐久性能优异,高速性能相当。

关键词:高耐磨炭黑;全钢载重子午线轮胎;胎面胶;耐磨性能;滚动阻力;耐久性能;生热

中图分类号:TQ330.38⁺1

文章编号:2095-5448(2023)09-0434-04

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2023.09.0434



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

炭黑是芳烃在高温下不完全燃烧形成,其层状六边形碳环倾向于堆叠成3—4层晶体结构,层面边缘主要由氢、自由基以及含氧官能团组成^[1-4]。在轮胎行业中,炭黑是用量最大的填料。目前,原料煤焦油价格不断上涨,国内炭黑市场价格稳步走高。中超耐磨炭黑作为轮胎用量较大的炭黑品种之一,价格涨幅超过高耐磨炭黑,因此对于高耐磨系列炭黑的应用研究增加^[5-7]。

轮胎行驶过程中胎面胶直接接触地面,抵抗路面冲击,胎面胶磨损主要是由粘附和磨粒磨损以及疲劳磨损而形成^[8],耐磨性能是评价胎面胶性能的重要指标之一。炭黑N339是采用新工艺生产的高结构、高耐磨炭黑,结构度高、粒径小,耐磨性能较好,适用于轻卡全钢载重子午线轮胎。

本工作主要研究炭黑N339在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),TSR10,科特迪瓦产品;炭黑

作者简介:金玉龙(1967—),男,浙江杭州人,中策橡胶(建德)有限公司总工程师,学士,主要从事轮胎配方、结构设计开发和工艺管理工作。

*通信联系人(276890043@qq.com)

N220,山西安仑化工有限公司产品;炭黑N339,杭州中策清泉实业有限公司产品;氧化锌,杭州贝兴新型环保材料有限公司产品。

1.2 配方

胶料的配方见表1,其中配方1为生产配方。

表1 胶料的配方

组 分	基本配方		试验配方			份
	J1	J2	1	2	3	
NR	100	100	100	100	100	
炭黑N220	50	0	52	26	0	
炭黑N339	0	50	0	26	52	
氧化锌	3	3	3.5	3.5	3.5	
硬脂酸	5	5	2	2	2	
芳烃油	0	0	2.6	2.6	2.6	
硫黄和促进剂DM	3.1	3.1	2.45	2.45	2.45	
其他	0	0	6.5	6.5	6.5	

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,广东湛江机械厂产品;F270型密炼机,大连橡胶塑料机械股份有限公司产品;一次法混炼机组,青岛软控股份有限公司产品;MDR2000型硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;50 t平板硫化机,湖州宏侨橡胶机械有限公司产品;WGJ-2500B II型电子拉力机,桂林奥峰电器制造有限公司产品;GT-7017型老化箱、阿克隆磨耗机和DIN磨耗机,高铁检测仪器(东莞)有限公

公司产品;Y3000E型压缩生热试验机,北京友深电子仪器有限公司产品;VR-7120型动态力学机械分析(DMA)仪,日本上岛株式会社产品。

1.4 混炼工艺

1.4.1 小配合试验

小配合试验胶料在XK-160型开炼机上混炼。

混炼工艺为:加入NR热炼→加入2/3炭黑→左右各割刀1次→加氧化锌、硬脂酸→加剩余炭黑和其他小料→左右各割刀1次→加硫黄和促进剂DM→薄通、打3次三角包、下片,混炼总时长约为20 min。

1.4.2 大配合试验

大配合试验在一次法混炼机组上进行,一次法生产线工艺布局:F270型密炼机排胶→0#开炼机→1#—6#开炼机(并联方式)→压片机。

F270型密炼机混炼工艺:转子转速为42 r·min⁻¹,压力为5 MPa,加入生胶、炭黑、小料→压压砣(25 s)→提压砣(转子转速降为38 r·min⁻¹)→压压砣(20 s)→提压砣(转子转速降为35 r·min⁻¹)→压压砣(108 s)→148℃排胶。

0#开炼机混炼工艺:将辊距设为3 mm,进料→冷却(22 s)→成环(26 s)→拉断→排胶。

1#—6#开炼机混炼工艺:进料(辊距为4 mm, 10 s)→成环(辊距为2 mm, 15 s)→冷却(辊距为3 mm, 150 s)→摆胶(辊距为2 mm, 20 s)→摆胶(辊距为1.2 mm, 130 s)→摆胶(辊距为2 mm, 20 s)→摆胶(辊距为1.2 mm, 130 s)→摆胶(辊距为2 mm, 20 s)→冷却(辊距为3 mm, 20 s)→加硫黄和促进剂(辊距为3.5 mm, 130 s)→摆胶(辊距为2.5 mm, 40 s)→摆胶(辊距为2 mm, 160 s)→摆胶(辊距为2.5 mm, 20 s)→冷却(辊距为3.5 mm, 45 s)→拉断→排胶。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 基本配方试验

按照GB/T 3780.18—2017测试炭黑N220和N339填充基本配方胶料的物理性能,结果如表2所示。

表2 基本配方胶料的物理性能

项 目	配方J1	配方J2
硫化时间(145℃)/min	30	30
密度/(Mg·m ⁻³)	1.12	1.12
邵尔A型硬度/度	69	70
300%定伸应力/MPa	14.7	15.1
拉伸强度/MPa	25.8	24.5
拉断伸长率/%	491	472
拉断永久变形/%	35	33
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	107	96
阿克隆磨耗量/cm ³	0.53	0.53
DIN磨耗量/mm ³	126	126
压缩生热 ¹⁾ /℃	43.6	39.0
110℃×24 h热空气老化后		
邵尔A型硬度/度	70	71
拉伸强度/MPa	6.6	8.6
拉断伸长率/%	160	157
拉断永久变形/%	10	11

注:1)冲程 4.45 mm,预应力 1.0 MPa,试验温度 55℃。

从表2可以看出,与配方J1硫化胶相比,配方J2硫化胶的邵尔A型硬度和300%定伸应力增大,拉伸强度和拉断伸长率减小,压缩生热明显降低,耐磨性能相当。由于炭黑的结构度主要与胶料的耐磨性能相关,这表明炭黑N339的结构度达到了轮胎胎面胶对耐磨性能的要求。

2.2 小配合试验

2.2.1 硫化特性

小配合试验胶料的硫化特性如表3所示。

表3 小配合试验胶料的硫化特性(151℃×60 min)

项 目	配方1	配方2	配方3
F_L /(dN·m)	2.11	2.13	2.17
F_{max} /(dN·m)	14.82	14.57	14.55
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	12.71	12.44	12.38
t_{10} /min	4.04	4.48	4.74
t_{50} /min	6.44	6.31	6.26
t_{90} /min	12.20	11.34	11.84
$t_{R97}^{1)}/min$	40.65	38.42	37.77
$t_{R95}^{2)}/min$	52.63	52.33	50.23

注:1)胶料硫化转矩达到 F_{max} 后再下降至97% F_{max} 所对应的时间;2)胶料硫化转矩达到 F_{max} 后再下降至95% F_{max} 所对应的时间。

从表3可以看出,与配方1混炼胶相比,配方2和3混炼胶的 t_{10} 延长, t_{90} 缩短,硫化速率增大, t_{R97} 和 t_{R95} 缩短。

2.2.2 物理性能

小配合试验胶料的物理性能如表4所示。

从表4可以看出:随着炭黑N339用量的增大,

表4 小配合试验胶料的物理性能

项 目	配方1		配方2		配方3	
硫化时间(151℃)/min	30	40	30	40	30	40
密度/(Mg·m ⁻³)	1.13		1.12		1.12	
邵尔A型硬度/度	66	66	67	67	68	68
300%定伸应力/MPa	11.3	10.7	12.1	11.2	14.0	14.8
拉伸强度/MPa	25.7	25.3	25.7	25.1	24.3	24.2
拉伸伸长率/%	545	551	543	531	470	457
拉伸永久变形/%	32	30	29	29	30	31
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	126	118	131	126	119	114
回弹值/%	36		37		38	
阿克隆磨耗量/cm ³	0.27		0.27		0.26	
DIN磨耗量/mm ³	124		112		107	
压缩生热 ¹⁾ /℃	48.5		44.7		44.0	
110℃×24 h热空气老化后						
邵尔A型硬度/度	71	70	71	70	71	70
300%定伸应力/MPa	14.8	13.8	15.3	14.5	16.7	16.1
拉伸强度/MPa	19.6	19.8	19.9	19.1	18.2	18.6
拉伸伸长率/%	352	380	364	357	302	311
拉伸永久变形/%	29	28	28	30	25	26
阿克隆磨耗量/cm ³	0.54		0.55		0.52	
DIN磨耗量/mm ³	159		156		149	

注:1)同表2。

硫化胶的硬度和300%定伸应力增大;拉伸强度和拉伸伸长率减小,这可能与胶料的 t_{R97} 和 t_{R95} 缩短有关;阿克隆磨耗量、DIN磨耗量和压缩生热减小。

从表4还可以看出,与配方1硫化胶相比,配方2和3硫化胶的硬度和300%定伸应力增大,压缩生热分别降低3.8和4.5℃,阿克隆磨耗量相当,DIN磨耗量减小,这说明炭黑N339硫化胶的耐磨性能达到了中超耐磨炭黑硫化胶的水平。根据炭黑在橡胶中的分散热力学理论^[9-10],炭黑N339的表面能与橡胶更接近,炭黑N339比炭黑N220更易在橡胶中分散,胶料动态生热和耐磨性能更优。热空气老化后硫化胶的物理性能变化趋势与老化前基本一致。

综上所述,配方2和3硫化胶的压缩生热均较配方1硫化胶减小。配方3硫化胶的300%定伸应力最大,相对而言不适宜用于轻卡全钢载重子午线轮胎冠部。故选择配方1和2进行大配合试验对比。

2.3 大配合试验

大配合试验结果如表5所示。

从表5可以看出,大配合试验胶料的硫化特性和物理性能与小配合试验胶料基本一致。

2.4 动态力学性能

采用DMA仪对大配合试验硫化胶(151℃×

表5 大配合试验结果

项 目	配方1		配方2	
硫化仪数据(151℃)				
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	2.28		2.33	
$F_{\max}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	15.32		15.51	
t_{10}/min	4.24		4.89	
t_{50}/min	6.41		6.28	
t_{90}/min	11.69		10.92	
R_{97}/min	39.85		37.66	
R_{95}/min	51.24		50.89	
硫化时间(151℃)/min	30	40	30	40
密度/ $(\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3})$	1.12		1.12	
邵尔A型硬度/度	65	66	67	68
300%定伸应力/MPa	10.8	11.0	11.0	11.4
拉伸强度/MPa	26.1	25.3	25.6	25.2
拉断伸长率/%	566	546	559	536
拉断永久变形/%	32	30	31	30
撕裂强度/ $(\text{kN}\cdot\text{m}^{-1})$	122	134	132	121
回弹值/%	36		37	
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.27		0.26	
DIN磨耗量/ mm^3	128		114	
压缩生热 ¹⁾ /℃	47.9		45.3	
110℃×24 h热空气老化后				
邵尔A型硬度/度	70	70	70	71
300%定伸应力/MPa	13.9	14.3	14.2	14.8
拉伸强度/MPa	19.6	19.3	19.2	19.5
拉断伸长率/%	381	361	376	355
拉断永久变形/%	29	29	30	29
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.53		0.52	
DIN磨耗量/ mm^3	142		144	

注:1)同表2。

30 min)进行应变扫描,测试条件:静态应变为10%,频率为10 Hz。大配合试验硫化胶的动态力学性能如表6所示,其中 $\tan\delta$ 为损耗因子, G' 为储能模量, G'' 为损耗模量。轮胎行业一般使用60℃时的 $\tan\delta$ 评价胶料的生热性能和滚动阻力。

表6 大配合试验硫化胶的动态力学性能

项 目	配方1	配方2
$\tan\delta$ (60℃)	0.181	0.176
G' /MPa	9.482	9.070
G'' /MPa	1.716	1.599

从表6可以看出,与配方1硫化胶相比,配方2硫化胶60℃时的 $\tan\delta$ 减小2.76%,表明炭黑N339和N220用量比为1/1的硫化胶的滚动阻力和动态生热降低。

2.5 成品性能

采用大配合试验配方1和2胎面胶制作7.50R16 6PR成品轮胎,其耐久性能和高速性能分

别见表7和8。

表7 成品轮胎耐久性能试验结果

项 目	生产轮胎	试验轮胎
累计行驶时间/h	98.63	101.13
试验结束时轮胎状态	胎肩破裂	胎肩破裂

注:充气压力 770 kPa,标准负荷 1 500 kg,行驶速度 80 km · h⁻¹。

表8 成品轮胎高速性能试验结果

项 目	试验阶段					
	1	2	3	4	5	6
行驶速度/(km · h ⁻¹)	110	110	120	130	140	150
生产轮胎行驶时间/min	10	10	10	30	30	7
试验轮胎行驶时间/min	10	10	10	30	30	3

注:充气压力 770 kPa,标准负荷 1 500 kg,测试从起始到结束负荷率均为100%。

从表7和8可以看出,与生产轮胎相比,试验轮胎的耐久性能更佳,高速性能相当。

3 结论

与填充炭黑N220的配方1胶料相比,用炭黑N330部分或全部替代炭黑N220的配方2和3胶料的 t_{10} 延长, t_{90} 缩短,硫化速率增大,硫化胶的硬度和300%定伸应力增大,压缩生热分别降低3.8和4.5℃,DIN磨耗量减小;当炭黑N339和N220用量比为1/1时,硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率相当,

60℃时的tanδ减小2.76%,滚动阻力和动态生热降低,成品轮胎的耐久性能更佳,高速性能相当。

参考文献:

[1] CHEN X, FARBER M, GAO Y M, et al. Mechanisms of surfactant adsorption on non-polar, air-oxidized and ozone-treated carbon surfaces[J]. Carbon, 2003, 41 (8) : 1489-1500.

[2] DONNET J B, CUSTODÉRO E, WANG T K, et al. Energy site distribution of carbon black surface by inverse gas chromatography at finite concentration conditions[J]. Carbon, 2002, 40 (2) : 163-167.

[3] 富有斌,吴晓辉,张立群,等. 炭黑在橡胶中分散技术研究进展[J]. 橡胶工业, 2022, 69 (3) : 228-233.

[4] 王霞,张虽栓,王花丽. 炭黑填充对聚偏二氟乙烯/磷酸银复合薄膜光催化性能的影响[J]. 塑料科技, 2022, 50 (4) : 41-45.

[5] 张雪. 废轮胎热解残渣升级为商业炭黑的研究[D]. 太原:太原理工大学, 2018.

[6] 吴崇光,马兴法. N-339炭黑填充天然橡胶与金属硫化粘接复合体剥离特性的研究[J]. 化学世界, 1996, 37 (1) : 38-40.

[7] 朱永康. 炭黑结构对工业轮胎胶料机械性能的影响[J]. 橡塑资源利用, 2012 (2) : 1-4.

[8] 唐源,张春华,田庆丰,等. 高性能轮胎胎面胶“魔三角”性能平衡研究进展[J]. 橡胶工业, 2019, 66 (5) : 388-394.

[9] DING W B, WANG L, YANG Q, et al. Progress on polymer grafted carbon black and its novel applications[J]. Polymer Processing, 2013, 28 (2) : 134-142.

[10] 郭巧静. 国内外抗硫化返原剂的研究现状与展望[J]. 聚合物与助剂, 2021 (2) : 1-4, 9.

收稿日期:2023-04-27

Application of Carbon Black N339 in Tread Compound of All-steel Truck and Bus Radial Tire

JIN Yulong, NING Zhenwei, XIANG Chan, MA Hao
[Zhongce Rubber (Jiande) Co., Ltd, Hangzhou 311607, China]

Abstract: The application of carbon black N339 in the tread compound of all-steel truck and bus radial tires was studied. The results showed that, compared with the compound filled with 52 phr carbon black N220, the vulcanization rate of the compounds in which 50% or all of carbon black N220 was replaced by carbon black N339 increased, the hardness and modulus at 300% elongation of the vulcanizates increased, the compression heat build-up decreased by 3.8 and 4.5℃, respectively, and wear resistance was improved. When the mass ratio of carbon black N339 to carbon black N220 was 1/1, the rolling resistance of the vulcanizate decreased, dynamic heat build-up decreased, and the durability of the finished tire was excellent, with similar high-speed performance compared with the finished tire having the tread compound with all carbon black N220.

Key words: high wear-resistant carbon black; all-steel truck and bus radial tire; tread compound; wear resistance; rolling resistance; durability; heat build-up