

硅格粉在全钢载重子午线轮胎胎肩垫胶中的应用

王鹏君, 张进生, 刘立杰, 张晨, 王洋, 李慧, 高绪风, 王桂林, 薛霖
(青岛双星轮胎工业有限公司, 山东 青岛 266400)

摘要: 研究硅格粉在全钢载重子午线轮胎胎肩垫胶中的应用。结果表明: 在胎肩垫胶中使用硅格粉部分替代炭黑, 胶料的加工性能和物理性能变化不大, 工艺性能满足生产要求, 同时可降低生热, 减小滞后损失; 成品轮胎的高速性能和耐久性能符合国家标准要求, 滚动阻力减小。

关键词: 硅格粉; 全钢载重子午线轮胎; 胎肩垫胶; 滞后损失; 滚动阻力

中图分类号: TQ330.38⁺3; U463.341⁺.3/.6

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2023)12-0733-05

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2023.12.0733



OSID 开放科学标识码
(扫码与作者交流)

轮胎在行驶过程产生的热量积累在胎肩内部, 容易导致肩空脱层, 增加安全风险。为避免上述问题, 应在带束层端部加入胎肩垫胶^[1-3]。目前, 常采用在胎肩垫胶中加入白炭黑来降低其生热。但白炭黑粒径小, 极易团聚, 很难在橡胶中分散^[4]。为促进白炭黑在橡胶基体中的分散, 提升加工性能, 白炭黑改性成为热点研究方向^[5-7]。

硅格粉是一种新型的改性二氧化硅(SiO₂), 以非结晶SiO₂为主要成分, 不仅具有优异的低生热特性, 还可以有效解决白炭黑在橡胶中难以分散的问题, 因此在橡胶领域中可替代白炭黑使用。张林峰等^[8]将炭黑和硅格粉进行化学结合, 由自动水射流器分散混合形成悬浊液喷入炭黑反应炉, 形成新型的双相炭黑, 并将其用于胶料中, 提高了胶料的物理性能, 降低了滚动阻力的同时又不损失抗湿滑性能。

本工作将硅格粉应用于全钢载重子午线轮胎胎肩垫胶中, 研究其对胶料性能和轮胎使用性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), SMR20, 马来西亚产品; 炭黑

作者简介: 王鹏君(1983—), 男, 山东青岛人, 青岛双星轮胎工业有限公司高级工程师, 博士, 从事全钢子午线轮胎配方开发与研究工作。

E-mail: wangpengjun@doublestar.com.cn

N330和白炭黑, 山东联科科技股份有限公司产品; 硅格粉, 哈尔滨硅格新材料有限公司产品。

1.2 配方

试验配方如表1所示。

组 分	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
NR	100	100	100
炭黑N330	45	35	35
白炭黑	0	10	0
硅格粉	0	0	10
硅烷偶联剂	0	2	2
氧化锌	8	8	8
硬脂酸	2	2	2
防老剂	5.5	5.5	5.5
硫黄和促进剂	2.5	2.5	2.5

1.3 主要设备和仪器

1.5 L BB-1600IM型密炼机, 日本株式会社神户制钢所产品; GK400N型密炼机, 德国克虏伯公司产品; GK270N型密炼机, 益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品; BL-6175-AL型高低温开炼机, 宝轮精密检测仪器有限公司产品; XLB-D500×500×2型平板硫化机, 浙江湖州东方机械有限公司产品; PREMIER MV型门尼粘度仪和PREMIER MDR型无转子硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; 5965型电子万能材料试验机, 美国Instron公司产品; WAH17A型邵氏A型硬度计, 美国Wallace仪器有限公司产品; Digi test II型高低温回弹试验机, 德国博锐仪器有限公司产品;

GT-70120D型DIN磨耗试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验采用2段混炼工艺。一段混炼在1.5 L BB-1600IM型密炼机中进行,初始温度为60 ℃,转子转速为90 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶、炭黑等填料及小料→恒温混炼→排胶。二段混炼工艺为:加入一段混炼胶、硫黄和促进剂→恒温混炼→排胶,在BL-6175-AL型开炼机上薄通,下片。胶料停放8 h后,在平板硫化机上硫化,硫化条件为151 ℃×30 min。

大配合试验采用2段混炼工艺,均执行自动混炼工艺。一段混炼在GK400N型密炼机中进行,二段混炼在GK270N型密炼机中进行。

1.5 性能测试

(1) 硫化特性。按照 GB/T 16584—1996测定胶料硫化曲线,摆动弧度范围为±1°,频率为1.67 Hz,每隔12 s自动记录转矩值。

(2) 物理性能。胶料的硬度测试按照GB/T 531.1—2008进行;拉伸性能按照GB/T 528—2009进行,采用哑铃形试样;撕裂性能按照GB/T 529—2008进行,采用直角形试样。

(3) 生热性能。压缩生热测试按照GB/T 1687.3—2016进行。

(4) 动态性能。采用动态热机械分析(DMA)仪,按照GB/T 9870.1—2006进行。温度扫描条件为:温度范围 -20~80 ℃,升温速率 2 ℃·min⁻¹,应变 7%±0.25%。

(5) 成品轮胎室内性能。轮胎耐久和高速性能按照GB/T 4501—2016《载重汽车轮胎性能室内试验方法》进行测试;滚动阻力按照ISO 28580:2018《乘用车、载重汽车和客车轮胎滚动阻力测量法 单点试验和测量结果的相关性》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

硅格粉的理化性能如表2所示。

从表2可以看出,硅格粉的各项理化分析结果均符合标准要求。从氮吸附比表面积上看,其与高分散115型白炭黑相似,但加热减量较高,这是

表2 硅格粉的理化分析结果

项目	测定值	标准值
外观	浅灰色粉末	灰色或浅灰色
SiO ₂ 质量分数/%	80	≥75
氮吸附比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	112	72~120
加热减量(65 ℃×0.5 h)/%	7.9	≤8
pH值	5.0	5.0~8.0
45 μm筛余物质量分数/%	0.1	≤1

由于硅格粉中存在大量官能团。

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

项目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	59	61	60
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	18.43	18.56	18.88
硫化仪数据(151 ℃)			
F_L /(dN·m)	1.96	2.01	1.83
F_{max} /(dN·m)	14.99	14.92	13.22
t_{s1} /min	4.05	4.22	4.18
t_{s2} /min	4.89	5.52	5.05
t_5 /min	2.89	3.89	3.63
t_{10} /min	4.04	4.62	4.49
t_{30} /min	5.05	5.85	5.76
t_{40} /min	5.98	6.52	6.35
t_{50} /min	6.02	6.87	6.53
t_{60} /min	7.10	8.23	7.56
t_{90} /min	11.53	13.26	12.29
硫化速率指数(CRI)/%	13.35	11.57	12.82

从表3可以看出:1[#]—3[#]配方胶料的门尼焦烧时间变化不大,说明添加硅格粉不影响胶料的加工安全性能;与1[#]配方胶料相比,2[#]和3[#]配方胶料的门尼粘度均略有提高,且2[#]配方胶料的门尼粘度高于3[#]配方胶料,这是由于白炭黑表面含有羟基基团,其与橡胶的作用力大于硅格粉与橡胶之间的作用力^[9]。

从表3还可以看出,1[#]和2[#]配方胶料的 F_L 和 F_{max} 基本相同,而3[#]配方胶料的 F_L 和 F_{max} 较低,说明3[#]配方胶料的流动性优于1[#]和2[#]配方胶料,其交联程度稍低于1[#]和2[#]配方。 t_{90} 和CRI表征胶料的硫化速度, t_{90} 越短,CRI越大,表明胶料的硫化速度越快。由表3可知, t_{90} 由短到长的胶料配方排序为1[#],3[#],2[#],CRI指数由大到小的胶料配方排序为1[#],3[#],2[#]。说明1[#]配方胶料硫化速度最快,2[#]配方胶料硫

化速度最慢,3[#]配方胶料硫化速度居中。这是因为白炭黑对促进剂的吸附作用要高于硅格粉,导致胶料中的促进剂含量减小,使硫化速度降低。添加硅格粉能够缓解白炭黑加工性能差、硫化效率低的问题,不易产生焦烧^[6,10]。

2.2.2 物理性能

小配合试验硫化胶的物理性能如表4所示。

表4 小配合试验硫化胶的物理性能

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
密度/(Mg·m ⁻³)	1.096	1.102	1.099
邵尔A型硬度/度	60	60	60
25%定伸应力/MPa	0.92	0.89	0.88
50%定伸应力/MPa	1.40	1.36	1.30
100%定伸应力/MPa	2.64	2.47	2.30
300%定伸应力/MPa	12.58	11.66	10.99
拉伸强度/MPa	26.38	25.54	24.78
拉伸伸长率/%	542	548	544
拉伸永久形变/%	16	18	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	51	53	55
回弹值/%	62.8	63.2	63.8

从表4可以看出:2[#]和3[#]配方硫化胶的密度均大于1[#]配方硫化胶;与1[#]配方硫化胶相比,2[#]配方硫化胶的定伸应力和拉伸强度略有下降,撕裂强度和回弹值略高;与2[#]配方硫化胶相比,3[#]配方硫化胶的邵尔A型硬度相同,定伸应力和拉伸强度略有下降,回弹值略有提高。

2.2.3 生热性能

生热性能分析主要分为压缩生热分析和DMA分析。压缩生热能够反应橡胶在压缩屈挠后的温升情况^[11],而DMA可以较好地表征硫化胶的滚动阻力性能,硫化胶在60℃时的损耗因子(tanδ)越小,表明胶料的滚动阻力越小,滞后损失越少,生热越低。

小配合试验硫化胶的生热性能如表5所示。

从表5可以看出,与1[#]配方硫化胶相比,2[#]配方硫化胶的压缩生热和tanδ分别下降6.52%和10.20%,3[#]配方硫化胶的压缩生热和tanδ分别下

表5 小配合试验硫化胶的生热性能

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
压缩生热/℃	16.42	15.35	14.78
60℃时的tanδ	0.098	0.088	0.081

降9.99%和17.35%。3[#]配方硫化胶的压缩生热和tanδ较2[#]配方硫化胶明显下降。这是因为硅格粉的某些官能团与橡胶内部大分子形成了作用力,限制了橡胶内部大分子的运动,减少了橡胶分子的内摩擦,从而使得胶料的生热下降,滞后损失降低,滚动阻力减小。

2.3 大配合试验

2.3.1 硫化特性

大配合试验胶料的硫化特性如表6所示。

表6 大配合试验胶料的硫化特性

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	60	61	60
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	18.37	18.54	18.79
硫化仪数据(151℃)			
F_L /(dN·m)	1.92	1.98	1.84
F_{max} /(dN·m)	14.98	14.91	13.25
t_{s1} /min	4.01	4.24	4.15
t_{s2} /min	4.91	5.48	5.02
t_s /min	2.87	3.87	3.66
t_{10} /min	4.06	4.65	4.48
t_{30} /min	5.08	5.84	5.78
t_{40} /min	5.99	6.51	6.32
t_{50} /min	6.04	6.85	6.50
t_{60} /min	7.09	8.21	7.54
t_{90} /min	11.50	13.24	12.28
CRI/%	13.44	11.64	12.82

从表6可以看出,2[#]和3[#]配方胶料的门尼粘度、门尼焦烧时间、 t_{90} 和CRI的变化趋势基本与小配合试验胶料相同,两者具有较好的相关性,说明3[#]配方胶料在生产中的加工安全性高,可用于批量化生产。

2.3.2 物理性能

大配合试验硫化胶的物理性能如表7所示。

从表7可以看出,大配合试验硫化胶的各项物理性能与小配合试验相差不大。与2[#]配方硫化胶相比,3[#]配方硫化胶的邵尔A型硬度、定伸应力和拉伸强度略有下降,回弹值略有提高。

2.3.3 生热性能

大配合试验硫化胶的生热性能如表8所示。

从表8可以看出,与1[#]配方硫化胶相比,2[#]配方硫化胶的压缩生热和tanδ分别下降6.72%和10.78%,3[#]配方硫化胶的压缩生热和tanδ分别下降10.01%和17.65%,3[#]配方硫化胶的生热水平明

表7 大配合试验硫化胶的物理性能

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
密度/(Mg·m ⁻³)	1.095	1.101	1.098
邵尔A型硬度/度	60	60	59
25%定伸应力/MPa	0.90	0.87	0.85
50%定伸应力/MPa	1.36	1.32	1.31
100%定伸应力/MPa	2.58	2.46	2.32
300%定伸应力/MPa	12.54	11.65	11.00
拉伸强度/MPa	26.2	25.4	24.6
拉断伸长率/%	543	549	545
拉断永久形变/%	17	19	21
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	52	53	54
回弹值/%	62.3	63.2	64.1

表8 大配合试验硫化胶的生热性能

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
压缩生热/℃	16.38	15.28	14.74
60℃时的tanδ	0.102	0.091	0.084

显低于2[#]配方硫化胶,变化趋势与小配合试验相同,进一步验证了硅格粉具有降低生热的作用。

2.4 工艺性能

试验轮胎在生产过程中工艺性能正常,压出胶料表面光滑平整,无异常现象出现;压出半成品尺寸正常,符合工艺要求,各工序均未见不良问题出现。

2.5 成品轮胎室内性能

为验证硅格粉在成品轮胎中的实际使用性能,选择在12R22.5 18PR规格的轮胎中以1[#]配方胶料作为正常生产轮胎,以3[#]配方胶料作为试验轮胎,进行了轮胎室内性能测试,具体结果如表9所示。

表9 成品轮胎室内性能对比

项 目	累计行驶时间/h	试验结束时轮胎状况
高速性能		
正常生产轮胎	1.5	未损坏
试验轮胎	1.5	未损坏
耐久性能		
正常生产轮胎	64.6	胎肩裂口
试验轮胎	65.2	胎肩裂口

从表9可以看出,正常生产轮胎和试验轮胎的高速和耐久性能均达到国家标准要求,耐久性能测试累计行驶时间均在65 h左右,超过国家标准(≥47 h)要求。

正常生产轮胎和试验轮胎25℃时的滚动阻力

系数分别为6.10和6.05 N·kN⁻¹,与硫化胶的压缩生热和tanδ测试结果相一致。

以上结果说明加入硅格粉的轮胎高速和耐久性能满足使用要求,同时可降低轮胎的滚动阻力。

3 结论

(1)在全钢载重子午线轮胎胎肩垫胶中加入硅格粉,其焦烧时间基本不变,门尼粘度和硫化速度适中,添加硅格粉不影响胶料的加工安全性,适合大批量生产。

(2)通过小配合和大配合试验结果可知,加入硅格粉胶料的邵尔A型硬度基本不变,定伸应力和拉伸强度略有降低,回弹值提高,压缩生热和tanδ均下降。

(3)通过轮胎室内性能测试结果可知,使用硅格粉的轮胎不仅能够满足高速和耐久性能的国家标准要求,而且其滚动阻力系数小于正常生产轮胎,可以节约燃油费用,提高品牌竞争力。

参考文献:

- [1] 杨茜. 2022年我国汽车市场趋势分析[J]. 汽车纵横, 2022(2): 3.
- [2] 贾毅. 橡胶加工实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 468-470.
- [3] 刘瑞强, 崔淑芳, 权艳, 等. 白炭黑在全钢载重子午线轮胎胎肩垫胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2008, 28(6): 350-353.
- [4] MAJESTÉ J C, VINCENT F. A kinetic model for silica-filled rubber reinforcement[J]. Journal of Rheology, 2015, 59(2): 405-427.
- [5] 付文, 苏绍昌, 王丽. 改性白炭黑补强天然橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(1): 9-13.
- [6] 周克刚, 张晓林, 曹江勇, 等. 改性白炭黑在天然橡胶中的应用研究[J]. 橡胶科技, 2021, 19(12): 595-598.
- [7] 王兵辉, 王魁业, 熊玉竹. 有机湿法改性白炭黑对天然橡胶复合材料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2020, 67(11): 803-811.
- [8] 张林峰, 孙亚光. 活性硅格粉与炭黑结合机理与生产工艺探索[J]. 橡塑技术与装备, 2021, 47(6): 31-33.
- [9] 王丹灵, 宋义虎, 冯杰, 等. 白炭黑的特性及其硅烷化反应机理和混炼工艺[J]. 轮胎工业, 2020, 40(9): 515-525.
- [10] 梅俊飞. 改性白炭黑/天然橡胶复合材料的制备及性能研究[D]. 海口: 海南大学, 2020.
- [11] 徐文龙, 宫亭亭, 于海洋, 等. 高比表面积白炭黑在轿车子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶科技, 2021, 19(1): 28-31.

收稿日期: 2023-08-08

Application of Silicon Powder in Shoulder Pad Compound of Truck and Bus Radial Tire

WANG Pengjun, ZHANG Jinsheng, LIU Lijie, ZHANG Chen, WANG Yang, LI Hui, GAO Xufeng,
WANG Guilin, XUE Lin

(Qingdao Doublestar Tire Industry Co., Ltd, Qingdao 266400, China)

Abstract: The application of silicon powder in shoulder pad compound of truck and bus radial tires was studied. The results showed that when silicon powder was used as a partial substitute for carbon black in shoulder pad, the processability and physical properties of the compound had little change, and the processing properties met the production requirements, while heat build-up and hysteresis loss were reduced. The high-speed performance and durability of finished tires met the requirements of national standards, and the rolling resistance was reduced.

Key words: silica powder; truck and bus radial tire; shoulder pad compound; hysteresis loss; rolling resistance

轮胎龙头企业三季度报预喜

日前,在10家轮胎上市企业中,两家龙头企业——山东玲珑轮胎股份有限公司(简称玲珑轮胎)和赛轮集团股份有限公司(简称赛轮轮胎)已发布2023年三季度业绩预告,全部预增。此外,贵州轮胎股份有限公司(简称贵州轮胎)、青岛森麒麟轮胎股份有限公司(简称森麒麟)、三角轮胎股份有限公司(简称三角轮胎)等企业分别在投资者互动平台中表示公司的相关经营数据表现较好。

2023年以来,受国内经济活动明显恢复以及海外需求强劲等因素影响,轮胎行业景气度持续上行。10月17日,赛轮轮胎发布前三季度业绩快报,实现营业收入190.12亿元,同比增长13.72%;实现归属于上市公司股东的净利润20.25亿元,同比增长90.16%。公司表示,随着国内经济活动明显恢复,国外轮胎去库存的负面影响也逐步消除。轮胎销量在报告期内屡创历史新高,产品毛利率同比也明显提升。

玲珑轮胎预计前三季度实现归属于上市公司股东的净利润为9亿~10.8亿元,同比增长317%~400%。公司表示,这受益于国内经济活动持续恢复以及海外市场需求提升,叠加原材料价格和海运费回落,公司产品销量实现较大增

长。公司前三季度累计实现轮胎销量同比增长20.80%,其中毛利较高的乘用车轮胎同比增长23.25%。贵州轮胎表示三季度生产销售正常,上半年营业收入和净利润同比分别增长12.45%和112.02%。森麒麟表示其泰国二期轮胎项目自三季度开始已处于满产运行状态。风神轮胎股份有限公司表示,经初步核算,公司8月营业收入和净利润同比分别增长11.23%和113.93%。有机构指出,轮胎行业2023—2025年将处于上行通道,在此趋势下,行业集中度将不断提升。同时,轮胎行业需求仍将保持较高水平,企业盈利将进一步改善。

由于人工和材料成本增加的因素,三季度轮胎行业迎来开年之后最猛烈的轮胎涨价潮,甚至许多轮胎企业已经不接受预付款。玲珑轮胎对其国内零售市场的轿车子午线轮胎涨价幅度为2%~5%,载重子午线轮胎涨价幅度为3%~6%。赛轮轮胎将其载重子午线轮胎价格上调2%~3%,轿车子午线轮胎价格上调3%~5%。三角轮胎将轿车轮胎价格上调3%~5%,商用车轮胎价格上调2%~3%。2023年轮胎行业突如其来的“爆单”主要是受新车销售增长、出口需求暴涨以及中国品牌在替换市场份额的增加等因素拉动。

(摘自《中国化工报》,2023-10-25)