

工程机械轮胎胎面基部胶配方的开发

贾振梅^{1,2}, 李向军^{1,2}, 高雪梅², 蔡利超^{1,2}

[1. 双钱集团上海轮胎研究所有限公司, 上海 200245; 2. 双钱集团(江苏)轮胎有限公司, 江苏 如皋 226500]

摘要:研究炭黑/白炭黑用量比对工程机械轮胎胎面基部胶性能的影响。结果表明:随着炭黑用量的减小、白炭黑用量的增大,胶料的Payne效应逐渐减弱, t_{10} 和 t_{90} 呈逐渐延长趋势;硫化胶的100%和300%定伸应力逐渐减小,拉伸伸长率逐渐增大,耐屈挠性能提高,生热降低;将炭黑/白炭黑用量比为23/30的试验配方用于制备成品轮胎,轮胎的高速耐久性性能大幅提高。

关键词:工程机械轮胎;胎面基部胶;白炭黑;Payne效应;生热;高速耐久性

中图分类号:U463.341⁺.5;TQ330.38⁺3

文章编号:1006-8171(2019)10-0607-04

文献标志码:A

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2019.10.0607

目前国内工程机械行业轮胎起重机增长较为迅速,履带起重机呈现逐年下降趋势,因轮胎起重机的机动性等特殊性,对配套轮胎在负荷承载基础上提出更高要求。随着公路型轮胎起重机市场销售量的快速增长,对工程机械轮胎的高速性能提出更高要求,高载低速的使用条件已不适用于新的车型。

公路型轮胎起重机虽大多在较平坦的路面上工作,但载荷大,速度快(要求达到 $80\text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$),使用过程中轮胎易出现热脱层或由于沟底裂导致的带束层被刺穿、生热较高导致的肩空现象,因此对轮胎胎面基部胶的生热性能提出了更高要求。白炭黑在降低胶料生热和提高抗撕裂性能方面具有明显的优势^[1],偶联剂Si69可以明显降低白炭黑的团聚,提高白炭黑的分散性^[2-3]。

本工作主要研究炭黑/白炭黑用量比对工程机械轮胎胎面基部胶加工性能、硫化特性、物理性能等的影响,选择合适的炭黑/白炭黑用量比进行成品轮胎的试制,并通过室内高速耐久性性能进行验证。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SMR20,泰国华泰橡胶有

限公司产品;炭黑N234,上海卡博特化工有限公司产品;白炭黑,确成硅化学股份有限公司产品;偶联剂Si69,景德镇宏柏化学科技有限公司产品。

1.2 配方

NR 100,氧化锌 4,硬脂酸 2,防老剂4020 1.3,防老剂RD 0.9,硫黄、促进剂和防焦剂 3.65,炭黑和白炭黑(变用量比) 53,偶联剂Si69 白炭黑用量的10%。

1.3 主要设备和仪器

BB370型密炼机,日本神户制钢公司产品;XLB型平板硫化机,上海橡胶机械一厂有限公司产品;MDR2000型无转子硫化仪、MV2000E型门尼粘度仪和RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品;GT-RH2000型压缩生热试验机和WPD-100型橡胶疲劳龟裂试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;H10KL型电子拉力机,美国锡莱-亚太拉斯有限公司产品;INSTRON 3366型高温拉力机,美国英斯特朗公司产品;ST-CN型热空气老化箱,南通宏达试验仪器有限公司产品;Diammd DNNA型动态力学分析(DMA)仪,美国PE公司产品;3 m转鼓工程机械轮胎耐久性试验机,天津久荣车轮技术有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料混炼分两段在密炼机中进行,其中添加

作者简介:贾振梅(1982—),女,江苏徐州人,双钱集团上海轮胎研究所有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎配方的研发。

E-mail:jiazhenmei@126.com

白炭黑和偶联剂阶段需控制反应时间和温度。一段混炼转子转速为 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶、炭黑、白炭黑和偶联剂 $\rightarrow$ 小料(110°C) $\rightarrow$ 提压砣(140°C) $\rightarrow$ 排胶(153°C)。二段混炼转子转速为 $24 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:一段混炼胶 $\rightarrow$ 硫黄、促进剂和防焦剂 $\rightarrow$ 排胶(105°C)。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $150^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$ 。

1.5 性能测试

1.5.1 RPA分析

RPA分析采用RPA仪进行,试验条件:应变(ε)扫描模式,温度 100°C ,频率 0.1 Hz ,应变范围 $1.4\% \sim 140\%$ 。

1.5.2 压缩疲劳性能

压缩疲劳性能采用压缩生热试验机进行测试,试样为高度 25 mm ,直径 18 mm 的圆柱体,试验条件:温度 55°C ,冲程 4.45 mm ,负荷 25 kg ,频率 30 Hz 。

1.5.3 动态力学性能

动态力学性能采用DMA仪进行测试,试样尺寸 $10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$,试验条件:拉伸模式,频率 10 Hz ,温度 $-30 \sim 60^\circ\text{C}$ 。

1.5.4 高温拉伸性能

高温拉伸性能采用高温拉力机进行测试,试样尺寸 $15 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$,试验条件:高温箱温度 100°C ,预热 3 min ,拉伸速率 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.5.5 轮胎高速耐久性能

轮胎高速耐久性能采用工程机械轮胎耐久性试验机进行测试,测试条件根据实际使用情况进行设定。

1.5.6 其他性能

其他各项性能均按相应国家和企业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 混炼胶RPA分析

胶料的剪切储能模量(G')与 $\lg \varepsilon$ 的关系曲线如图1所示。

从图1可以看出:在低 ε 下,填料网络不发生破坏, G' 变化不大;随着 ε 的增大,填料网络部分破

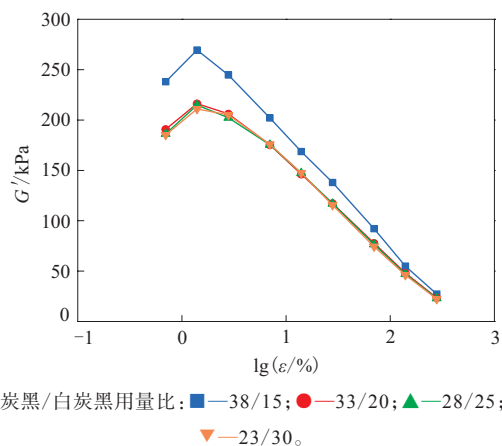


图1 胶料的 G' 与 $\lg \varepsilon$ 的关系曲线

坏, G' 逐渐降低;当 ε 更高时,填料网络完全破坏, G' 下降更快。随着炭黑用量的减小、白炭黑用量的增大,胶料的Payne效应逐渐减弱,这可能是由于混炼时硅烷偶联剂对白炭黑进行表面改性,白炭黑表面羟基减少,使其对橡胶的亲合力增强,并与橡胶进行偶联反应,填料-填料间的网络结构程度变弱,但当白炭黑用量增大至25和30份时,填料的网络化程度区别很小。

2.2 加工性能和硫化特性

胶料的加工性能和硫化特性如表1所示。

表1 胶料的加工性能和硫化特性

项 目	炭黑/白炭黑用量比			
	38/15	33/20	28/25	23/30
门尼粘度[ML(1+4) 100 $^\circ\text{C}$]	77	71	71	71
门尼焦烧时间 t_5 (125 $^\circ\text{C}$)/min	15.6	16.7	17.5	18.1
硫化仪数据(150 $^\circ\text{C}$)				
F_L /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	3.70	3.10	3.51	3.62
$F_{\max}$ /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	22.12	21.07	20.02	21.34
t_{10} /min	4.09	3.97	4.50	4.67
t_{50} /min	6.08	6.21	6.87	7.55
t_{90} /min	9.34	9.15	9.43	11.87

从表1可以看出,随着炭黑用量的减小、白炭黑用量的增大,胶料的 t_{10} 和 t_{90} 呈逐渐延长趋势,这主要是由于白炭黑吸收了更多的促进剂,导致胶料的 t_{10} 延长。虽然硅烷偶联剂可以对白炭黑表面进行改性,减少对促进剂的吸收,但在白炭黑用量较大时,硅烷偶联剂不足以对白炭黑表面进行充分地改性。胶料的 F_L 在白炭黑用量增大到20份后随着白炭黑用量的继续增大而逐渐增大,说明胶料的加工性能变差。 $F_{\max}$ 与交联密度有关系,随着

炭黑用量的减小、白炭黑用量的增大,胶料的交联密度有下降的趋势。

2.3 物理性能

硫化胶的物理性能如表2所示。

项 目	炭黑/白炭黑用量比			
	38/15	33/20	28/25	23/30
邵尔A型硬度/度	63	61	59	61
100%定伸应力/MPa	2.91	2.61	2.63	2.59
300%定伸应力/MPa	15.47	13.69	13.82	12.50
拉伸强度/MPa	28.63	28.32	28.84	28.86
拉断伸长率/%	492	524	516	568
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	104	113	122	106
屈挠次数×10 ⁻⁴ (裂纹等级6)	9.0	11.0	12.5	13.5
压缩疲劳温升/℃	26.5	26.7	23.8	23.2
100℃×48 h老化后				
100%定伸应力/MPa	3.76	3.58	3.40	3.12
300%定伸应力/MPa	18.30	17.01	16.43	14.84
拉伸强度/MPa	26.15	25.46	24.97	25.56
拉断伸长率/%	418	444	430	500
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	69	65	76	81

从表2可以看出,随着炭黑用量的减小、白炭黑用量的增大,胶料的硬度呈现减小趋势,100%定伸应力呈下降趋势,300%定伸应力由15.47 MPa降至12.50 MPa,拉断伸长率由492%增大至568%,拉伸强度变化不大。此次试验结果与N. Rattanasom等^[4]的研究结果相一致。

从表2还可以看出:随着炭黑用量的减小、白炭黑用量的增大,裂纹等级为6时硫化胶的屈挠次数由9.0万次增至13.5万次;压缩疲劳温升由26.5℃降至23.2℃;当炭黑/白炭黑用量比为23/30时,硫化胶老化后的拉断伸长率高达500%,撕裂强度达81 kN·m⁻¹,这对提高工程机械轮胎胎面基部胶的生热、抗刺扎和抗撕裂等性能有明显的优势。

硫化胶的高温拉伸性能如表3所示。

项 目	炭黑/白炭黑用量比			
	38/15	33/20	28/25	23/30
100%定伸应力/MPa	2.15	1.79	1.98	1.67
300%定伸应力/MPa	8.02	7.79	7.90	5.46
拉伸强度/MPa	18.23	17.87	15.70	15.72
拉断伸长率/%	545	547	503	608

从表3可以看出:随着炭黑用量的减小、白炭黑用量的增大,硫化胶高温下的100%和300%定伸应力表现出与常温下相似的逐渐降低的变化趋势;当炭黑/白炭黑用量比为23/30时,硫化胶高温下拉断伸长率高达608%。

2.4 动态力学性能

胶料的动态力学性能[以不同温度下的损耗因子(tanδ)表示]如表4所示。

温度/℃	炭黑/白炭黑用量比			
	38/15	33/20	28/25	23/30
0	0.223 1	0.213 4	0.213 9	0.211 4
60	0.125 1	0.116 7	0.114 4	0.110 9

一般用0℃的tanδ来表征胶料的抗湿滑性能,60℃的tanδ表征胶料的生热性能。前者越大,胶料的抗湿滑性能越好;后者越小,胶料的生热越低。从表4可以看出,随着炭黑用量的减小、白炭黑用量的增大,胶料0和60℃时的tanδ均呈逐渐减小的趋势,说明胶料的抗湿滑性能降低,生热降低。对于工程机械轮胎的胎面基部胶,生热性能更为关键。

2.5 成品性能

针对配套厂家提出的80 km·h⁻¹的轮胎起重机高速要求,选择生热更低的配方(炭黑/白炭黑用量比为23/30,偶联剂Si69用量为3份)进行成品轮胎的试制,并与生产配方轮胎进行胶料性能和成品轮胎室内高速耐久性能对比。

2.5.1 胶料性能

胶料的硫化特性和物理性能如表5所示。

从表5可以看出:与生产配方相比,试验配方 t_{10} 缩短,硫化速度加快, F_L 增大,胶料的加工性能略微变差;老化前定伸应力和拉伸强度均变化不大;老化前后的拉断伸长率和老化后的撕裂强度均增大;压缩疲劳温升降低3.4℃。

2.5.2 高速耐久性能

分别采用生产配方和试验配方进行445/95R25和385/95R25轮胎的试制,并对成品轮胎进行室内高速耐久性能测试,测试条件和试验结果分别如表6和7所示。

从表7可以看出,将试验配方应用于445/95R25

表5 胶料的硫化特性和物理性能

项 目	试验配方	生产配方
门尼焦烧时间 t_5 (125 ℃)/min	17.4	32.9
硫化仪数据 (150 ℃)		
F_L /(dN·m)	2.97	2.55
F_{max} /(dN·m)	21.43	23.06
t_{10} /min	4.40	6.67
t_{90} /min	9.77	10.95
硫化胶性能		
邵尔A型硬度/度	63	64
100%定伸应力/MPa	2.75	2.67
300%定伸应力/MPa	14.36	14.21
拉伸强度/MPa	29.11	29.29
拉伸伸长率/%	540	524
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	121	130
屈挠次数×10 ⁻⁴ (裂纹等级6)	15.5	11.5
压缩疲劳温升/℃	24.2	27.6
tanδ (60 ℃)	0.091 1	0.120 5
100 ℃×48 h老化后		
100%定伸应力/MPa	3.21	3.47
300%定伸应力/MPa	16.49	17.79
拉伸强度/MPa	28.69	27.86
拉伸伸长率/%	508	448
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	88	81

表6 成品轮胎室内高速耐久性能测试条件

项 目	445/95R25	385/95R25
速度/(km·h ⁻¹)	80	80
负荷/kg	6 700	6 000

注:充气压力为900 kPa。

和385/95R25两个规格轮胎的胎面基部胶中,轮胎的高速耐久性能与原生产配方轮胎相比均有较大

表7 成品轮胎室内高速耐久性能累计行驶时间 h

轮胎规格	试验配方	生产配方
445/95R25	15.10	5.73
385/95R25	16.53	5.57

幅度地提高。

3 结 论

(1) 随着炭黑用量的减小、白炭黑用量的增大,胶料的Payne效应逐渐减弱; t_{10} 和 t_{90} 呈逐渐延长趋势;硫化胶的定伸应力逐渐减小,拉断伸长率逐渐增大,耐屈挠性能提高,生热降低。

(2) 将炭黑/白炭黑用量比为23/30的试验配方用于工程机械轮胎胎面基部胶中,轮胎的高速耐久性能明显优于生产配方轮胎。

参考文献:

[1] Veiga V D, Rossignol T M, De Silva Crespo J, et al. Tire Tread Compounds with Reduced Rolling Resistance and Improved Wet Grip[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134 (39): 45334.

[2] Gheller J J, Ellwanger M V, Oliveira V. Polymer-filler Interactions in a Tire Compound Reinforced with Silica[J]. Journal of Elastomers and Plastics, 2016, 48 (3): 217-226.

[3] 彭迁迁, 丁乃秀. 白炭黑在溶聚丁苯橡胶中的分散性研究[J]. 橡胶工业, 2019, 66 (3): 184-188.

[4] Rattanasom N, Saowapark T, Deeprasertkul C. Reinforcement of Nature Rubber with Silica/Carbon Black Hybrid Filler[J]. Polymer Testing, 2007, 26: 369-377.

收稿日期: 2019-05-11

Development of Tread Base Compound of OTR Tire

JIA Zhenmei^{1,2}, LI Xiangjun^{1,2}, GAO Xuemei², CAI Lichao^{1,2}

[1. Double Coin Group Shanghai Type Research Institute Co., Ltd, Shanghai 200245, China; 2. Double Coin (Jiangsu) Type Group Co., Ltd, Rugao 226500, China]

Abstract: The effects of the ratio of carbon black and silica on the properties of tread base compound of OTR tire were studied. The results showed that when the addition level of carbon black decreased and the addition level of silica increased, the Payne effect of the compound decreased, t_{10} and t_{90} were extended, meanwhile, the modulus at 100% and 300% elongation gradually decreased, elongation at break increased, flexing resistance was improved and heat build-up decreased. The high speed endurance of OTR tire with the experimental tread formula having the optimized ratio of carbon black and silica at 23/30 was greatly improved.

Key words: OTR tire; tread base compound; silica; Payne effect; heat build-up; high speed endurance