

白炭黑在全钢载重子午线轮胎胎肩垫胶中的应用

梁永波, 刘方方, 刘宏瑞, 程小虎

(河南好友轮胎有限公司, 河南 焦作 454450)

摘要: 试验研究在全钢载重子午线轮胎胎肩垫胶中采用白炭黑来改善胎肩脱层现象。结果表明, 在胎肩垫胶配方中使用白炭黑部分替代炭黑, 同时加入硅烷偶联剂, 可以提高硫化胶的拉伸强度、撕裂强度和弹性, 降低硫化胶动态生热和压缩生热, 提高轮胎耐久性能, 改善轮胎胎肩脱层现象。

关键词: 白炭黑; 全钢载重子午线轮胎; 胎肩垫胶; 生热; 胎肩脱层

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ336.1 **文献标志码:** B **文章编号:** 1006-8171(2013)06-0349-04

国内全钢载重子午线轮胎非正常损坏率较高, 其中胎肩脱层和胎圈空是两大典型病象, 各轮胎厂都围绕肩部和胎圈部位, 从配方、结构和工艺控制上进行技术改进和攻关, 以降低理赔率。针对我公司 11.00R20 等大规模全钢载重子午线轮胎胎肩脱层现象比例高问题, 从优化胎肩垫胶配方着手, 使用白炭黑部分替代炭黑, 以降低胎肩部位生热。本工作研究在全钢载重子午线轮胎胎肩垫胶中采用白炭黑改善胎肩脱层现象。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), SMR20, 马来西亚产品; 炭黑 N375, N326 和 N660, 江西黑猫炭黑股份有限公司产品; 白炭黑, 无锡确成硅化学有限公司产品; 间接法氧化锌, 山东潍坊庆联氧化锌有限公司产品; 硅烷偶联剂, 南京曙光硅烷化工有限公司产品; 硬脂酸, 益海(连云港)精细化工有限公司产品; 不溶性硫黄 IS-HS-7020 和 IS-HS-6033, 无锡华盛橡胶材料科技股份有限公司产品; 促进剂 NS 和 CZ, 山东尚舜化工有限公司产品; 芳烃油, 偃师市中亿石油化工有限公司产品; 超级增粘树脂 T6000C, 圣莱科特化工(上海)有限公司产品。

1.2 配方

生产配方: NR 100, 炭黑 N375 22.5, 炭黑

N660 24, 间接法氧化锌 3.5, 硬脂酸 3, 超级增粘树脂 T6000C 3, 不溶性硫黄 IS-HS-7020 1.75, 促进剂 NS 1.4, 其他 3.1。

试验配方: NR 100, 炭黑 N326 39, 白炭黑 10, 芳烃油 2, 硅烷偶联剂 2, 活性剂 6.5, 抗硫化返原剂 1.5, 防老剂 4020 1.5, 防老剂 RD 1, 微晶蜡 1, 防焦剂 0.2, 不溶性硫黄 IS-HS-6033 2.4, 促进剂 NS 0.8, 促进剂 CZ 0.7, 其他 5.2。

1.3 主要设备和仪器

SXK-160 型开炼机, 常州市东方华阳机械厂产品; F370 型和 F270 型密炼机, 大连橡胶塑料机械股份有限公司产品; 600×600×6 型平板硫化机, 江苏金坛市伟力橡塑机械厂产品; GT-TCS-2000 型电子拉力机, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; MDR2000 型硫化仪和 MV2000 型门尼粘度仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; 401-A 型老化箱, 江都市精科试验机械厂产品; RCD-II 型橡胶炭黑分散度测定仪, 北京万汇一方科技发展有限公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料在 SXK-160 型开炼机上进行混炼, 辊温为(70±5)℃。混炼工艺为: 生胶塑炼 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 氧化锌、硬脂酸、1/3 炭黑、1/2 芳烃油 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 硅烷偶联剂、白炭黑、1/3 炭黑、1/2 芳烃油 $\xrightarrow{3.5\text{ min}}$ 防老剂、抗硫化返原剂、1/3 炭黑 $\xrightarrow{4\text{ min}}$ 硫黄 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 促进剂、防焦剂 $\rightarrow$ 下片(辊距 2.0 mm)。

作者简介: 梁永波(1982—), 男, 河南沁阳人, 河南好友轮胎有限公司工程师, 学士, 主要从事原材料管理、胶料加工工艺控制和配方设计工作。

大配合试验胶料分四段混炼,一~三段混炼在 F370 型密炼机中进行,四段混炼在 F270 型密炼机中进行。一段混炼转子转速 $45\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:NR、氧化锌、硬脂酸、硅烷偶联剂、白炭黑 $\xrightarrow{45\text{ s}}$ 芳烃油 $\xrightarrow{40\text{ s}}$ 清扫 $\xrightarrow{25\text{ s}}$ 排胶($160\text{ }^{\circ}\text{C}$)。二段混炼转子转速 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:一段混炼胶、防老剂、抗硫化返原剂、炭黑 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 清扫 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 清扫 $\xrightarrow{40\text{ s}}$ 排胶($145\text{ }^{\circ}\text{C}$)。三段混炼转子转速 $35\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:二段混炼胶 $\xrightarrow{20\text{ s}}$ 清扫 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 清扫 $\xrightarrow{20\text{ s}}$ 排胶($140\text{ }^{\circ}\text{C}$)。四段混炼转子转速 $20\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:三段混炼胶、硫黄、促进剂、防焦剂 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 清扫 $\xrightarrow{35\text{ s}}$ 清扫 $\xrightarrow{25\text{ s}}$ 排胶($100\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

1.5 性能测试

胶料的各项性能均按相应国家标准或企业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 小配合试验

小配合试验结果见表 1 和 2。从表 1 和 2 可以看出:与生产配方相比,试验配方胶料的炭黑分散度以及与炭黑分散度有线性关系的 $\tan\delta(M_L)$ 低、门尼粘度高,说明加入白炭黑后加工性能下降,大配合试验时需要增加混炼段数;拉伸强度、撕裂强度和弹性提高,且热空气老化后各项性能保持好; $\tan\delta(M_H)$ 减小说明生热降低,这与压缩生热、硫化胶的动态损耗因子测试结果一致。降低胎肩垫胶生热是改善胎肩脱层问题的关键。

2.2 大配合试验

大配合试验结果如表 3 和 4 所示。从表 3 和 4 可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

大配合试验增加一段混炼,试验配方白炭黑分散度明显提高,胶料加工性能有一定提高;试验配方胶料的拉伸强度、弹性和撕裂强度提高;试验配方硫化胶的 $\tan\delta(M_H)$ 低于生产配方,说明硫化胶的动态生热降低,达到了配方设计的目的。

2.3 工艺性能

第 1 次试验时,挤出垫胶表面麻面,并有轻微破边,提高口型温度效果不明显。经调整混炼工

表 1 小配合试验结果

项 目	试验配方	生产配方
胶料快检数据		
炭黑分散度/级	5.0	5.5
门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	55	50
门尼焦烧时间(127 $^{\circ}\text{C}$)/min		
t_5	19.0	18.3
t_{35}	23.3	24.6
密度/($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1.120	1.108
硫化仪数据(151 $^{\circ}\text{C}$)		
M_L /($\text{dN}\cdot\text{m}$)	2.0	1.7
M_H /($\text{dN}\cdot\text{m}$)	16.2	14.6
t_{10} /min	4.0	4.2
t_{90} /min	10.1	10.7
t_{s1} /min	3.5	3.6
t_{s2} /min	4.3	4.4
$\tan\delta(M_L)^{1)}$	0.24	0.25
$\tan\delta(M_H)^{2)}$	0.02	0.03
硫化胶性能(151 $^{\circ}\text{C}\times 20\text{ min}$)		
邵尔 A 型硬度/度	60	60
100%定伸应力/MPa	2.7	2.8
300%定伸应力/MPa	12.5	12.9
拉伸强度/MPa	26.6	25.9
拉断伸长率/%	552	515
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	74	68
回弹值/%	56	52
压缩疲劳温升 ³⁾ / $^{\circ}\text{C}$	18	22
100 $^{\circ}\text{C}\times 24\text{ h}$ 老化后		
邵尔 A 型硬度/度	67	68
100%定伸应力/MPa	3.5	3.8
300%定伸应力/MPa	16.3	17.0
拉伸强度/MPa	24.1	23.6
拉断伸长率/%	449	396
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	58	45

注:1)最小模量时的损耗因子;2)最大模量时的损耗因子;3)负荷 1.0 MPa,冲程 4.45 mm,温度 55 $^{\circ}\text{C}$ 。

表 2 小配合试验硫化胶的 $\tan\delta$ 值

应变扫描角度/ $^{\circ}$	试验配方	生产配方
1	0.059	0.078
2	0.062	0.077
3	0.068	0.083
4	0.071	0.085
5	0.078	0.092
6	0.087	0.101
7	0.099	0.112

注:温度为 60 $^{\circ}\text{C}$,频率为 $20\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,应变扫描范围为 $1^{\circ}\sim 7^{\circ}$ 。硫化条件为 151 $^{\circ}\text{C}\times 20\text{ min}$ 。

艺,并适当降低终炼胶门尼粘度,安排第 2 次挤出试验。生产 11.00R20 规格垫胶,尺寸、质量合

表 3 大配合试验结果		
项 目	试验配方	生产配方
胶料快检数据		
炭黑分散度/级	5.8	5.6
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	50	48
门尼焦烧时间(127 ℃)/min		
t_5	17.5	16.7
t_{35}	24.2	25.0
密度/(Mg·m ⁻³)	1.123	1.104
硫化仪数据(151 ℃)		
M_L /(dN·m)	1.8	1.6
M_H /(dN·m)	15.8	16.9
t_{10} /min	4.5	4.2
t_{90} /min	10.2	9.5
t_{s1} /min	3.6	3.4
t_{s2} /min	5.1	4.5
$\tan\delta(M_L)^{1)}$	0.27	0.25
$\tan\delta(M_H)^{2)}$	0.03	0.04
硫化胶性能(151 ℃×30 min)		
邵尔 A 型硬度/度	60	61
100%定伸应力/MPa	3.0	3.0
300%定伸应力/MPa	14.1	14.8
拉伸强度/MPa	28.2	26.8
拉断伸长率/%	549	542
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	80	65
回弹值/%	61	55
压缩疲劳温升 ³⁾ /℃	16	25
100 ℃×24 h 老化后		
邵尔 A 型硬度/度	67	67
100%定伸应力/MPa	4.4	4.1
300%定伸应力/MPa	16.4	16.8
拉伸强度/MPa	26.3	24.3
拉断伸长率/%	452	432
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	65	49

注:同表 1。

表 4 大配合试验硫化胶的 $\tan\delta$ 值		
应变扫描角度/(°)	试验配方	生产配方
1	0.060	0.075
2	0.062	0.076
3	0.066	0.080
4	0.072	0.085
5	0.080	0.091
6	0.090	0.103
7	0.101	0.115

注:同表 2。

格,表面光滑,粘性较好。跟踪成型 11.00R20 GF118 PT 规格轮胎,垫胶粘性稍好于正常垫胶,

其他正常。

2.4 成品轮胎耐久性能

采用 11.00R20 16PR GF118 规格进行试验,成品轮胎耐久性试验结果如表 5 和 6 所示。

表 5 成品轮胎耐久性试验结果		
项 目	试验轮胎	生产轮胎
试验速度/(km·h ⁻¹)	60	60
累计行驶时间/h	98.35	80.62
累计行驶里程/km	5 403.3	4 533.1
试验结束时轮胎状况	胎面脱层	爆胎

注:按企业标准进行试验,累计行驶时间不少于 77 h 为合格。

表 6 成品轮胎耐久性试验肩部升温情况				
试验 阶段	试验轮胎		生产轮胎	
	试验时间/h	肩部温度/℃	试验时间/h	肩部温度/℃
1	7	41.4	7	43.9
2	16	45.2	16	46.8
3	24	50.3	24	60.8
4	10	51.5	10	59.4
5	10	55.2	10	59.6
6	10	56.3	10	61.2
7	10	58.9	3.62	65.6
8	10	60.3		
9	1.35	63.9		

从表 5 和 6 可以看出,成品轮胎的耐久性能均达到企业标准要求,且试验轮胎的耐久性能明显优于正常生产轮胎,试验过程肩部生热明显降低。

3 结论

在全钢载重子午线轮胎胎肩垫胶配方中采用白炭黑部分替代炭黑,同时加入硅烷偶联剂,可以提高硫化胶的拉伸强度、撕裂强度和弹性,降低硫化胶动态生热和压缩生热,提高轮胎耐久性能,改善轮胎胎肩脱层现象。试验配方于 2012 年 2 月底转入试生产,试制轮胎发往某市场跟踪,胎肩脱层现象出现比例明显下降。

致谢:本工作得到了我公司结构组和实验室各位同事的大力配合与协助,在此深表感谢!

Application of Silica in Shoulder Pad Compound of Truck and Bus Radial Tire

LIANG Yong-bo, LIU Fang-fang, LIU Hong-rui, CHENG Xiao-hu

(Henan Good Friend Tire Co., Ltd., Jiaozuo 454450, China)

Abstract: The application of silica in the shoulder pad compound of truck and bus radial tire (TBR) to solve the shoulder separation problem was investigated. The results showed that, by using silica to partly replace carbon black in the shoulder pad compound of TBR tire, and adding silane coupling agent, the tensile strength, tear strength and resilience of the vulcanizates were increased, the dynamic heat build-up and compression heat build-up of the vulcanizates were reduced, the endurance of tire was improved, and the shoulder separation was minimized.

Key words: silica; truck and bus radial tire; shoulder pad; heat build-up; shoulder separation

生产商在亚洲轮胎展上展示 新轮胎和新计划

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com) 2013年3月28日报道:

2013年3月19—21日在新加坡举办的2013年亚洲轮胎展(Tyrexpo Asia)上,一些制造商推出了新轮胎。

风神轮胎股份有限公司(以下简称风神轮胎)宣布进入东南亚乘用车市场并将所有规格的轿车子午线轮胎产品投放其中,该行为的前提是该公司在焦作建成一家年生产能力为600万套的轿车轮胎生产厂。

风神轮胎还雄心勃勃地想成为世界排名前10位的轮胎制造商之一。总经理王锋称:“我们的目标是有一个高于韩国韩泰轮胎公司的价格/质量定位。目前,我公司在世界轮胎制造商中的排名在20位左右,我们的目标是成为世界十大轮胎制造商之一。”

印度工程机械轮胎制造商BKT公司推荐了两款物料输送领域用轮胎。445/95 R25 Airomax AM27轮胎用于高速起重机, Maglift STF实心轮胎系列用于叉式起重车,两款轮胎均是初次亮相。同时展出的还有最近推出的在亚洲港口盛行的 Container King 18.00—25轮胎。

BKT公司被普遍认为占有全球工程机械轮

胎市场的5%左右,该公司称其长远目标是2020年将市场份额扩大2倍,达到10%。到2014年年底,第4家制造厂将使其日产量增大350 t,使得总产量达到750 t。

另一家印度轮胎制造商,以自行车和两轮产品闻名的GRL公司,展示了其近期在农业、工业和建设用非公路轮胎方面的战略投资。此举是一项发展计划的一部分,该计划最终将于2015年在古吉拉特邦耗资2.75亿美元建成一家新生产厂,新增产能将使日产量从50 t增大到325 t。

ATG(联盟轮胎集团)推出4款用于物料输送领域的轮胎,包括 Galaxy Giraffe XLW, Galaxy Jumbo Hulk, Galaxy Beefy Baby III 和 Galaxy Port Star Plus。

新加坡供应商 Mindtrac 公司推出印度制备的 Ultra X 系列载重和轻型载重斜交轮胎。

斯里兰卡工业轮胎制造商 LAUGFS 公司推出了两款实心叉式起重车轮胎,是规格为 18×7—8 的 Ultima 高级款和 Optima 经济款轮胎。其中 Ultima 款型瞄准南亚的工程机械用户。

ECI 轮胎展承办商称,亚洲轮胎展吸引了来自 97 个国家的 4 355 名参观者及 250 家参展商,参观者和参展商数量均创纪录。

国际橡胶研究组织秘书长 Stephen Evans 博士预测了未来 10 年轮胎工业的机遇。

(马 晓摘译 许炳才校)