

纳米微珠二氧化硅用量对空气弹簧用天然橡胶胶料性能的影响

高新文, 裴世鹏, 郑立霞

(山东智衡减振科技股份有限公司, 山东 青岛 266114)

摘要:将纳米微珠二氧化硅添加至空气弹簧用天然橡胶(NR)胶料中,研究纳米二氧化硅用量对NR胶料的加工性能和物理性能以及空气弹簧耐疲劳性能的影响。结果表明:随着纳米微珠二氧化硅用量的增大,NR胶料的硫化特性和门尼粘度未发生明显变化,NR硫化胶的邵尔A型硬度先减小后增大,300%定伸应力无明显变化,拉伸强度和拉伸伸长率呈减小趋势;当纳米微珠二氧化硅用量为10~15份时,NR硫化胶的耐屈挠性能较佳;在空气弹簧用NR胶料中加入10份纳米微珠二氧化硅能够有效地提高空气弹簧的耐常温疲劳性能和耐高温疲劳性能。

关键词:纳米微珠二氧化硅;空气弹簧;天然橡胶;硫化特性;耐屈挠性能;耐疲劳性能

中图分类号:TQ330.38⁺³;TQ336.4⁺²;TQ332.6

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2023)02-0130-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2023.02.0130



OSID 开放科学标识码
(扫码与作者交流)

装配空气弹簧的车辆在曲折路面上行驶时由于空气弹簧具有刚度特性和减震性能,可以使车辆具有较好的行驶平顺性和稳定性^[1],并可保证轮胎与路面的良好接触,有效减少车辆对路面的破坏^[2-3],进而提高车辆在高速行驶时的操纵性和安全性。

随着汽车工业的发展,空气弹簧在汽车上的应用越来越广泛,尤其在美国、德国和日本等发达国家生产的高速客车和城市客车上的使用率已经达到100%,在中、重型货车以及挂车上的使用率超过80%^[4-5]。随着GB 7258—2017《机动车运行安全技术条件》强制性标准的实施,我国汽车用空气弹簧将迎来快速发展,预计在未来10年内,空气弹簧将普遍装配在各种类型的汽车上,其普及率将达到欧洲的现代水平^[6]。

与原有钢弹簧悬挂系统相比,空气弹簧减振悬架具有质量小、弹性好和刚度低的特点,其装配车辆高速行驶时轮胎与地面的附着性好、制动距

离短^[7-8],但空气弹簧的耐疲劳性能和使用寿命仍是短板^[9]。

本工作将纳米微珠二氧化硅添加至空气弹簧用天然橡胶(NR)胶料中,研究纳米微珠二氧化硅用量对NR胶料加工性能和物理性能以及空气弹簧耐疲劳性能的影响,以期为提高汽车空气弹簧用胶料的耐屈挠性能和延长空气弹簧的使用寿命提供参考。

1 实验

1.1 原材料

NR,牌号SCR5,海南天然橡胶产业集团股份有限公司产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化齐鲁石油化工公司产品;炭黑N550,上海卡博特化工有限公司产品;氧化锌,大连氧化锌厂产品;纳米微珠二氧化硅,青岛泰洋圣化工有限公司产品;其他材料均为市售品。

纳米微珠二氧化硅是一种球形二氧化硅,平

作者简介:高新文(1982—),男,山东滨州人,山东智衡减振科技股份有限公司工程师,硕士,主要从事减振橡胶制品研究工作。

E-mail:188063845@163.com

引用本文:高新文,裴世鹏,郑立霞.纳米微珠二氧化硅用量对空气弹簧用天然橡胶胶料性能的影响[J].橡胶工业,2023,70(2):130-135.

Citation:GAO Xinwen, PEI Shipeng, ZHENG Lixia. Effect of nanobead silica amount on properties of NR compound for air spring[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(2): 130-135.

均直径为120 nm,这种球形结构填料添加至橡胶中,可以降低胶料在动态过程中产生的摩擦力。纳米微珠二氧化硅在扫描电子显微镜(SEM)下的微观结构如图1所示。

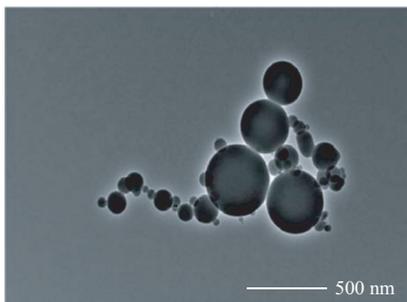


图1 纳米微珠二氧化硅的微观结构
Fig. 1 Microstructure of nanobead silica

1.2 配方

NR 60, BR 40, 炭黑N550 45, 纳米微珠二氧化硅 变量, 氧化锌 5, 硬脂酸 2.5, 增塑剂 8, 酚醛树脂 2.5, 防老剂RD 2.5, 防老剂4020 2.5, 硫黄 2.2, 促进剂CBS 0.6, 促进剂MBTS 1, 其他 5。

1.3 主要设备和仪器

1 L密炼机,利拿机械(东莞)实业有限公司产品;GT-M2000-A型硫化仪、AI-7000S型电子拉力机和GT-7017-M型老化箱,高特威尔检测仪器(青岛)有限公司产品;UM-2050型门尼粘度仪,优肯科技股份有限公司产品;LX-A型橡胶邵氏硬度计,无锡锡晶橡塑测量仪器厂产品;MZ-4003B型屈挠试验机,江苏明珠试验机械有限公司产品;SDZ0025型疲劳试验机,中机试验装备股份有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺混炼,一段混炼在密炼机中进行,先加入橡胶,再加入小料、炭黑N550和纳米微珠二氧化硅;二段混炼在开炼机上进行,一段混炼胶在开炼机上包辊后加入硫黄、促进剂CBS和促进剂MBTS,混炼均匀后下片,得到的NR混炼胶在室温下停放16 h后备用。

物理性能试样直接在平板硫化机上硫化,硫化条件为160 °C/12 MPa×10 min。

空气弹簧试样先在空气弹簧专用成型机上成型,再在平板硫化机上硫化,硫化条件为165

°C/2.2 MPa×10 min。

1.5 性能测试

NR胶料各项性能测试均执行相应国家标准。

空气弹簧的耐常温疲劳性能测试条件为:载荷控制SIN波,频率 3 Hz,振幅 ±20 mm,空气内压 1 MPa,环境箱温度 (23±2) °C。

空气弹簧的耐高温疲劳性能测试条件为:载荷控制SIN波,频率 2 Hz,振幅 ±17 mm,空气内压 0.7 MPa,环境箱温度 (80±5) °C。

2 结果与讨论

2.1 纳米微珠二氧化硅用量对NR胶料硫化特性和门尼粘度的影响

纳米微珠二氧化硅用量对NR胶料硫化特性的影响如表1所示。

表1 纳米微珠二氧化硅用量对NR胶料硫化特性的影响
Tab. 1 Effect of nanobead silica amounts on vulcanization characteristics of NR compounds

项 目	纳米微珠二氧化硅用量/份				
	0	5	10	15	20
$F_L/(dN \cdot m)$	1.42	1.40	1.45	1.49	1.52
$F_{max}/(dN \cdot m)$	8.62	8.50	8.86	9.13	9.12
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	7.20	7.10	7.41	7.64	7.60
t_{10}/min	2.9	3.0	2.3	2.8	2.7
t_{90}/min	7.2	7.6	6.8	6.8	7.0

从表1可以看出:随着纳米微珠二氧化硅用量的增大,NR胶料的 F_L 和 F_{max} 呈增大趋势,但增幅不大,其中 F_L 的小幅增大说明纳米微珠二氧化硅对胶料流动性的影响比一般补强填料要小^[10];NR胶料的 t_{10} 和 t_{90} 变化不大。

纳米微珠二氧化硅用量对NR胶料门尼粘度的影响如图2所示。

从图2可以看出,随着纳米微珠二氧化硅用量的增大,NR胶料的门尼粘度呈略增大趋势,这与NR胶料的 F_L 变化趋势相一致。

2.2 纳米微珠二氧化硅用量对NR硫化胶物理性能的影响

纳米微珠二氧化硅用量对NR硫化胶邵尔A型硬度和300%定伸应力的影响分别如图3和4所示。

从图3和4可以看出:NR硫化胶的邵尔A型硬度随着纳米微珠二氧化硅用量的增大呈先减小后增大趋势,且增大阶段增幅较小,纳米微珠二氧化

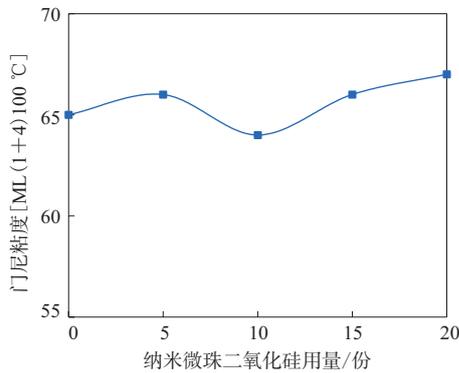


图2 纳米微珠二氧化硅用量对NR胶料门尼粘度的影响
Fig. 2 Effect of nanobead silica amounts on Mooney viscosities of NR compounds

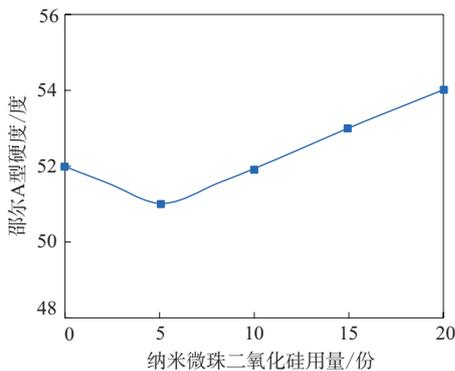


图3 纳米微珠二氧化硅用量对NR硫化胶邵尔A型硬度的影响
Fig. 3 Effect of nanobead silica amounts on Shore A hardnesses of NR vulcanizates

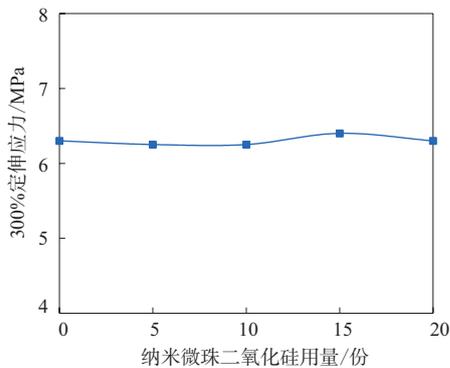


图4 纳米微珠二氧化硅用量对NR硫化胶300%定伸应力的影响

Fig. 4 Effect of nanobead silica amounts on tensile stresses at 300% elongation of NR vulcanizates

硅用量每增大7~10份,硫化胶的邵尔A型硬度可增大1度,这是因为纳米微珠二氧化硅呈球形结构,其对NR的补强效果较差造成的,因此空气弹簧用NR胶料中添加少量纳米微珠二氧化硅可忽略其

对硫化胶邵尔A型硬度的影响;纳米微珠二氧化硅用量对NR硫化胶的300%定伸应力无明显影响。

纳米微珠二氧化硅用量对NR硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率的影响如图5所示。

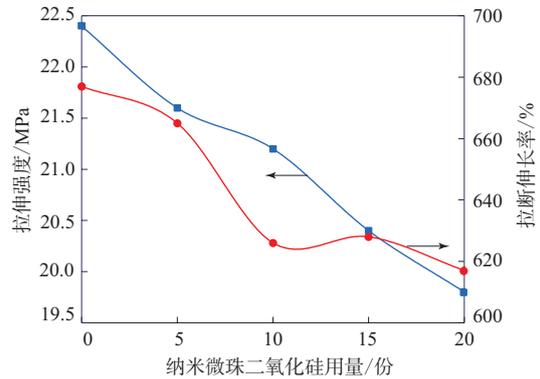


图5 纳米微珠二氧化硅用量对NR硫化胶拉伸强度和拉断伸长率的影响

Fig. 5 Effect of nanobead silica amounts on tensile strengths and elongations at break of NR vulcanizates

从图5可以看出:随着纳米微珠二氧化硅用量的增大,NR硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率都呈减小趋势;当纳米微珠二氧化硅用量为20份时, NR硫化胶的拉伸强度为19.7 MPa,已经不能满足GB/T 13061—2017《商用车空气悬架用空气弹簧技术规范》中空气弹簧橡胶的拉伸强度不小于20 MPa的要求,因此在空气弹簧用NR胶料中纳米微珠二氧化硅用量要小于20份。

纳米微珠二氧化硅的用量对NR硫化胶耐屈挠性能的影响如图6所示。

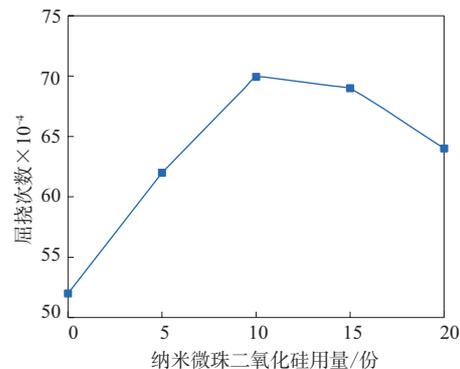


图6 纳米微珠二氧化硅用量对NR硫化胶耐屈挠性能的影响

Fig. 6 Effect of nanobead silica amounts on flexure resistance of NR vulcanizates

从图6可以看出,随着纳米微珠二氧化硅用量的增大,NR硫化胶的屈挠次数先增大后减小,在其用量为10~15份时,NR硫化胶的耐屈挠性能较佳。填充填料的硫化胶的物理性能主要取决于填料的结构、分散形态、橡胶-填料相互作用^[11-12],即填料的结构、粒径和表面活性是影响其在橡胶中补强的三大要素^[13-15],因此纳米微珠二氧化硅的球形结构以及其粒径都对NR硫化胶的耐屈挠性能有直接的影响。

在硫化胶屈挠过程中纳米微珠的球形结构可以为橡胶分子提供润滑作用(如图7所示),从而降低NR硫化胶在屈挠过程中的生热,提高NR硫化胶的耐屈挠性能;当纳米微珠二氧化硅用量超过15份时,NR硫化胶的拉伸强度下降明显,纳米微珠二氧化硅的润滑作用不足以弥补NR硫化胶的拉伸强度下降对耐屈挠性能产生的影响,导致NR硫化胶的耐屈挠性能降低;当纳米二氧化硅用量为20份时,NR硫化胶的屈挠寿命为64.2万次,其耐屈挠性能仍比未添加纳米微珠二氧化硅的NR硫化胶的耐屈挠性能提高了23%。

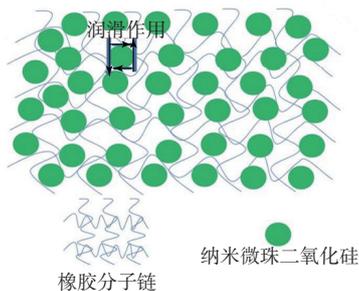


图7 纳米微珠二氧化硅的润滑机理示意

Fig. 7 Schematic diagram of lubrication mechanism of nanobead silica

2.3 空气弹簧的耐疲劳性能

根据NR胶料的加工性能和物理性能的分析结果,本工作以未添加纳米微珠二氧化硅的1[#]配方NR胶料和添加10份纳米微珠二氧化硅的2[#]配方NR胶料作为空气弹簧的内外层胶,经胶料压延、成型、硫化和组装工序制成空气弹簧后,对空气弹簧进行耐常温疲劳性能试验,结果如表2所示。

从表2可以看出:常温(23℃)下,1[#]配方胶料的空气弹簧在疲劳290万次时开始出现帘线外露,其耐疲劳性能不能满足GB/T 13061—2017中规定的台架疲劳寿命长于300万次的要求;2[#]配方胶

表2 空气弹簧的耐常温疲劳性能

Tab. 2 Fatigue resistances of air springs at room temperature

疲劳次数× 10 ⁴	胶料配方	
	1 [#] 配方	2 [#] 配方
270	外层胶开始出现小鼓包	正常
290	帘线外露	正常
302	空气弹簧漏气,停止试验	正常
350		开始出现小鼓包
368		空气弹簧漏气,停止试验

料的空气弹簧在疲劳368万次时出现漏气(内压由1 MPa下降至0.9 MPa)。综合来看,在空气弹簧用NR胶料中加入10份纳米微珠二氧化硅可以明显提高空气弹簧的耐常温疲劳性能。

1[#]和2[#]配方胶料的空气弹簧耐常温疲劳试验后的状态如图8所示。



(a) 1[#]配方胶料(疲劳次数为302×10⁴)



(b) 2[#]配方胶料(疲劳次数为350×10⁴)

图8 空气弹簧耐常温疲劳试验后的状态

Fig. 8 States of air springs after room temperature fatigue resistance tests

1[#]和2[#]配方胶料的空气弹簧的耐高温疲劳性能试验结果如表3所示。

从表3可以看出,高温(80℃)下,1[#]配方胶料的空气弹簧疲劳43万次时爆裂,2[#]配方胶料的空气弹簧疲劳52万次时出现帘线外露。可以得出,NR的高温疲劳寿命由43万次增长至52万次,其耐高

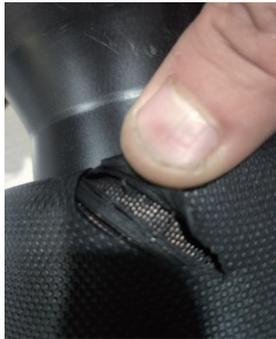
表3 空气弹簧的耐高温疲劳性能

Tab. 3 Fatigue resistances of air springs at high temperature

疲劳次数× 10 ⁻⁴	胶料配方	
	1 [#] 配方	2 [#] 配方
43	爆裂, 停止试验	正常
52		帘线外漏, 停止试验

温疲劳性能提高了21%。

1[#]和2[#]配方胶料的空气弹簧耐高温疲劳试验后的状态如图9所示。



(a) 1[#]配方胶料(疲劳次数为43×10⁴)



(b) 2[#]配方胶料(疲劳次数为52×10⁴)

图9 空气弹簧耐高温疲劳试验后的状态

Fig. 9 States of air springs after high temperature fatigue resistance tests

3 结论

(1) 随着纳米微珠二氧化硅用量的增大,NR胶料的 F_L , F_{max} 和门尼粘度略增大, t_{10} 和 t_{90} 变化不大,即NR胶料的硫化特性和门尼粘度未发生明显变化。

(2) 随着纳米微珠二氧化硅用量的增大,NR硫化胶的邵尔A型硬度先略减小后略增大,300%定伸应力无明显变化,拉伸强度和拉断伸长率呈减小趋势,纳米微珠二氧化硅用量小于20份的空气弹簧用NR胶料的拉伸强度可达到国家标准要

求;当纳米微珠二氧化硅用量为10~15份时,NR硫化胶的耐屈挠性能最佳。

(3) 在NR胶料中加入10份纳米微珠二氧化硅制备的空气弹簧,其耐常温疲劳性能和耐高温疲劳性能都明显提高。

参考文献:

- [1] 丛寅学. 空气悬架的力学特性及平顺性研究[D]. 长春: 吉林大学, 2012.
- [2] 刘波. 汽车空气弹簧悬架及其市场前景[J]. 城市车辆, 2008(2): 43-47.
LIU B. Automobile air spring suspension and its market prospect[J]. Urban Vehicles, 2008(2): 43-47.
- [3] 陈平亮, 李殿起, 刘光辉, 等. 汽车空气弹簧特性分析[J]. 机械工程师, 2018(2): 33-35.
CHEN P L, LI D Q, LIU G H, et al. Characteristics analysis of automotive air spring[J]. Mechanical Engineer, 2018(2): 33-35.
- [4] 李敬东. 汽车悬架空气弹簧匹配技术研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2007.
- [5] 张建文, 庄德君, 林逸, 等. 汽车用空气弹簧悬架系统综述[J]. 公路交通科技, 2002, 19(6): 151-155.
ZHANG J W, ZHUANG D J, LIN Y, et al. Survey of automotive air spring suspension system[J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2002, 19(6): 151-155.
- [6] 刘道春, 肖九梅. 探秘汽车橡胶空气弹簧悬架及其发展[J]. 广东橡胶, 2021(7): 20-25.
LIU D C, XIAO J M. Exploring the rubber air spring suspension of automobile and its development[J]. Guangdong Rubber, 2021(7): 20-25.
- [7] 刘国漪, 张少波, 周劲松. 汽车空气弹簧动静刚度特性分析[J]. 海南大学学报(自然科学版), 2018, 3(2): 197-202.
LIU G Y, ZHANG S B, ZHOU J S. Dynamic and static stiffness characteristics of automobile air spring[J]. Natural Science Journal of Hainan University, 2018, 3(2): 197-202.
- [8] 葛跃峰. 汽车空气悬架在我国的应用与发展[J]. 商用汽车, 2007(1): 115-117.
GE Y F. Development and application of automobile air suspension in China[J]. Commercial Vehicle, 2007(1): 115-117.
- [9] 吕宁宇. 空气弹簧用橡胶复合材料制备及疲劳性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2020.
- [10] 钟枢. CS微珠在橡胶中的作用[J]. 中国橡胶, 2010, 26(24): 40-41.
ZHONG S. The role of CS beads in rubber[J]. China Rubber, 2010, 26(24): 40-41.
- [11] 胡晨曦, 王宇韬, 祝桂香, 等. 无机填料在生物可降解塑料改性的应用进展[J]. 塑料科技, 2022, 50(8): 83-87.
HU C X, WANG Y T, ZHU G X, et al. Application progress of inorganic fillers in modification of biodegradable plastics[J]. Plastics

- Science and Technology, 2022, 50 (8) : 83-87.
- [12] 韩越, 成鹏, 王傲松, 等. 碳纳米管对环氧树脂/氢氧化铝复合材料阻燃性能的影响[J]. 塑料科技, 2022, 50 (5) : 88-92.
- HAN Y, CHENG P, WANG A S, et al. Effect of carbon nanotubes on flame retardancy of epoxy resin/aluminum hydroxide composites[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50 (5) : 88-92.
- [13] 庄清平. 纳米粒子链的弹性及其填料网络的补强机理[J]. 过程工程学报, 2004, 4 (z1) : 75-79.
- ZHUANG Q P. Reinforcing mechanism of silicone rubber by SiO₂ NCA[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2004, 4 (z1) : 75-79.
- [14] 张立群, 王益庆, 王一中, 等. 填充补强剂在橡胶基质中分散状态的研究[J]. 北京化工大学学报, 2000, 27 (2) : 10.
- ZHANG L Q, WANG Y Q, WANG Y Z, et al. Research on dispersed states of filling reinforcing agent in rubber matrix[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2000, 27 (2) : 10.
- [15] 陈巧. 原位生成-共沉淀法天然橡胶/(炭黑-二氧化硅)复合材料的制备、结构与性能[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- 收稿日期: 2022-09-17

Effect of Nanobead Silica Amount on Properties of NR Compound for Air Spring

GAO Xinwen, PEI Shipeng, ZHENG Lixia

(Zhiheng Vibration Damping Technology Co., Ltd, Qingdao 266114, China)

Abstract: The nanobead silica was added to the natural rubber (NR) compound for the air spring, and the processing properties and physical properties of the NR compound and the fatigue resistance of the air spring were studied. The results showed that, with the increase of nanobead silica amount, the vulcanization characteristics and Mooney viscosity of the NR compound did not change significantly, the Shore A hardness of the NR vulcanizate decreased first and then increased, the tensile stress at 300% elongation did not change significantly, and the tensile strength and elongation at break both showed a decreasing trend. It was found that when the nanobead silica amount was 10~15 phr, the flexure resistance of the NR vulcanizate was better. With the addition of 10 phr nanobead silica in the NR compound for the air spring, the fatigue resistances of the air spring at room temperature and at high temperature were effectively improved.

Key words: nanobead silica; air spring; NR; vulcanization characteristics; flexure resistance; fatigue resistance

专利2则

由中国热带农业科学院橡胶研究所申请的专利(公布号 CN 114230690A, 公布日期 2022-03-25)“一种低生热高性能天然橡胶的制备方法”, 提供了一种低生热高性能天然橡胶(NR)的制备方法: 在干净、新鲜采收的无氨鲜NR胶乳中加入微生物真菌*Trichoriella ornithopoda* Oorschot et de Hoog菌种、凝固助剂, 搅拌混合, 调节pH值, 升温发酵, 自然熟化, 熟化后压绉、裁片、晾片, 制得成品NR。该NR生产工艺简单, 蛋白质含量较高, 老化性能、力学性能、抗菌性能和加工性能好, 压缩生热低, 且其含有香味。

由赛轮集团股份有限公司申请的专利(公布号 CN 114757081A, 公布日期 2022-07-15)“一

种轮胎有限元分析用胎圈部位胎体网格划分方法及装置”, 提供一种轮胎有限元分析用胎圈部位胎体网格划分方法及装置, 首先识别出轮胎材料分布图左右两侧的胎圈部位, 然后在胎圈部位添加辅助分割线将胎圈部位下部划分为胎体反包外段和胎体反包内段, 在胎圈部位添加垂虚线对胎圈部位胎体反包外段和胎圈部位胎体反包内段进行等分, 最后对胎圈部位胎体反包外段和胎圈部位胎体反包内段的垂虚线进行拉伸变换。本发明方案能够减少或杜绝目前在轮胎有限元仿真分析中胎圈部位胎体网格过度扭曲导致仿真结果不收敛而无法获得结果的情况, 提高了轮胎有限元仿真分析效率, 节约了仿真计算资源, 缩短了轮胎产品开发周期。

(本刊编辑部 赵敏, 马晓)