

炭黑 N330 在全钢载重子午线轮胎胎体胶中的应用

黎勤珠, 李 健

(广州市华南橡胶轮胎有限公司, 广东 广州 511400)

摘要:研究炭黑 N330 在全钢载重子午线轮胎胎体胶中的应用。结果表明:在胎体胶中以炭黑 N330 等量替代炭黑 N326,胶料的 M_H 增大,炭黑分散性提高,硫化胶的定伸应力增大,压缩生热升高,耐屈挠性能下降;以炭黑 N330 减量替代炭黑 N326,并适当调整硫黄用量,胶料的 M_H 减小,炭黑分散性改善,硫化胶的撕裂强度减小,压缩生热降低,耐屈挠性能提高,成品轮胎的耐久性能达到企业标准要求。

关键词:炭黑;全钢载重子午线轮胎;胎体胶;分散性

中图分类号:TQ330.38⁺1;U463.341⁺.3/.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2015)01-0031-06

目前全钢载重子午线轮胎胎体钢丝帘布胶中使用的炭黑主要是 N326。这种低结构炭黑补强胶料的硬度和定伸应力较小,生热低,耐屈挠性能较好,但炭黑在橡胶中的分散较为困难。若炭黑分散不良,将导致胶料的拉伸强度和耐磨性能下降,疲劳寿命缩短^[1]。

为了降低材料成本,同时解决低结构炭黑补强胶料加工性能差的问题,本工作研究炭黑 N330 替代炭黑 N326 在全钢载重子午线轮胎胎体胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SMR20,马来西亚产品;炭黑 N330,河北龙星化工有限公司产品;炭黑 N326,国内某公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表 1 所示。

表 1 试验配方

组 分	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
炭黑 N326	58	0	0
炭黑 N330	0	58	52
硫黄	4	4	3.2

注:配方其余组分及用量为 NR 100,防老剂 2.5,粘合剂 5.6,其他 14。

作者简介:黎勤珠(1966—),男,广西桂林人,广州市华南橡胶轮胎有限公司工程师,学士,从事轮胎制造技术工作。

1.3 主要设备和仪器

XK-160 型开炼机,广东湛江机械厂产品;1 L 密炼机,广州华工百川科技股份有限公司产品;F370 型密炼机,美国法雷尔公司产品;M2000 型门尼粘度计和 RPA2000 型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;橡胶应力-应变拉伸试验机,美国英斯特朗公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料采用两段混炼工艺,一段混炼在 1 L 密炼机中进行,转子转速为 $80\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,加料顺序为:生胶→小料→炭黑→排胶($140\text{ }^{\circ}\text{C}$);二段混炼在开炼机上进行,加入硫黄和促进剂。

大配合试验胶料采用五段混炼工艺,且均在 F370 型密炼机中进行,转子转速为 $0\sim60\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,最后在开炼机上出片。一段混炼时加入生胶、小料和炭黑等,排胶温度为 $165\text{ }^{\circ}\text{C}$;二至四段为混炼胶返炼过程;五段混炼时加入硫黄和促进剂,排胶温度为 $102\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家或企业标准测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

炭黑 N326 与 N330 的理化分析结果如表 2 所示。

从表2可以看出,两种炭黑的各项理化性能

表 2 两种炭黑的理化分析结果

项 目	实测值		企业标准
	N326	N330	
吸碘值/(g·kg ⁻¹)	82.6	81.4	82±6
DBP 吸收值/ [mL·(100 g) ⁻¹]	73.8	102.6	72±6 ¹⁾ 102±6 ²⁾
加热减量(105℃×2 h)/%	0.5	0.4	<0.5
44 μm 筛余物质量分数×10 ⁶	96	98	<500

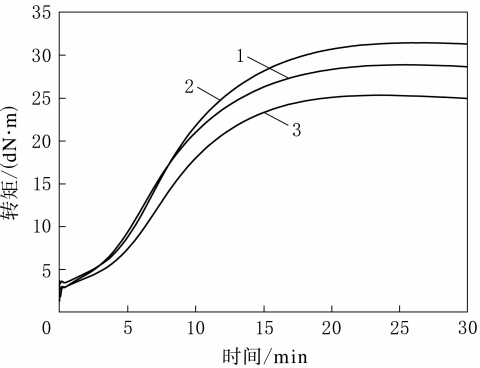
注:1)炭黑 N326 的标准值;2)炭黑 N330 的标准值。

均达到企业标准要求。

2.2 小配合试验

2.2.1 硫化特性

小配合试验胶料的硫化曲线如图 1 所示。



配方编号:1—1[#];2—2[#];3—3[#]。

图 1 小配合试验胶料的硫化曲线(150℃)

从图 1 可以看出,与 1[#] 配方胶料相比,2[#] 和 3[#] 配方胶料的硫化时间并未发生太大变化,只是 M_H 变化比较明显。以炭黑 N330 等量替代炭黑 N326,胶料的 M_H 明显增大,这说明炭黑 N330 与胶料之间的结合点比炭黑 N326 要多,前者补强胶料的模量较后者大。通过调整炭黑 N330 与硫黄的用量,减少了胶料与填料、胶料与胶料间的交联点,从而使炭黑 N330 补强胶料的 M_H 减小。

2.2.2 炭黑分散性与 Payne 效应

小配合试验胶料的炭黑分散度(X 值)如图 2 所示,混炼胶的剪切储能模量(G')与应变(ϵ)关系曲线如图 3 所示。

从图 2 可以看出,2[#] 和 3[#] 配方胶料的炭黑分散度明显大于 1[#] 配方胶料,这也说明低结构炭黑内聚力较大,在橡胶中较难分散。

从图 3 可以看出,2[#] 配方胶料较 1[#] 和 3[#] 配方胶料有更明显的Payne效应^[2-3],随着应变的增

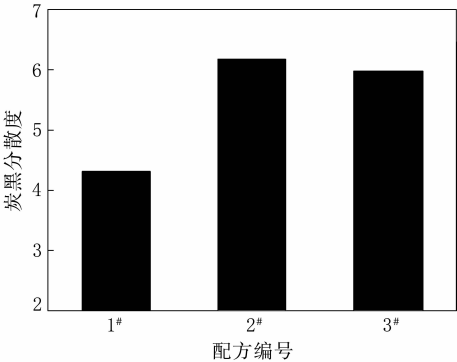


图 2 小配合试验胶料的炭黑分散度

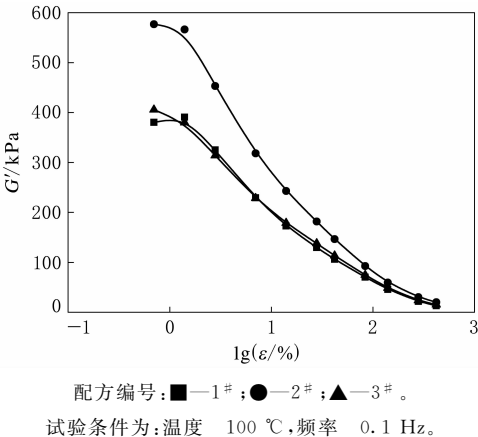


图 3 小配合试验混炼胶的 G' - $\lg\epsilon$ 关系曲线

大, G' 下降得更为剧烈,这说明 2[#] 配方中填料与填料、填料与胶料以及胶料与胶料之间的结合点更多,随着应变的增大,这些结合点被破坏,导致 G' 急剧下降。另外不难看出,3[#] 配方胶料的 G' 与 1[#] 配方胶料较为接近,这说明调整后的配方胶料 G' 更接近原配方胶料。

2.2.3 物理性能

小配合试验硫化胶的物理性能如表 3 所示。从表 3 可以看出:与 1[#] 配方胶料相比,3[#] 配方胶料老化前后的定伸应力和拉伸强度比较接近;2[#] 配方胶料老化前的拉伸强度和撕裂强度都有所减小,定伸应力明显增大,拉断伸长率减小,老化后拉伸强度增大,拉断伸长率减小。总体来说,以炭黑 N330 等量替代炭黑 N326,硫化胶的物理性能变化较大;通过调整炭黑 N330 和硫黄用量,3[#] 配方硫化胶的物理性能与原配方硫化胶较为接近,只是撕裂强度有所减小。

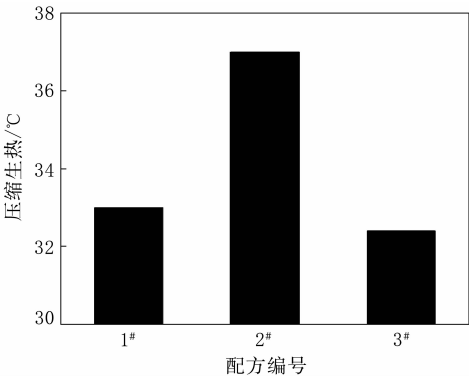
2.2.4 压缩生热与耐屈挠性能

小配合试验胶料的压缩生热和耐屈挠性能分别如图 4 和 5 所示。

表 3 小配合试验硫化胶的物理性能

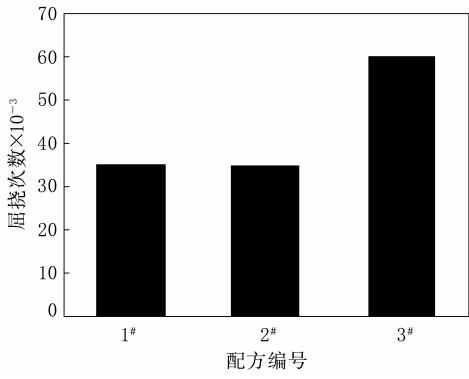
项 目	配方编号		
	1#	2#	3#
邵尔 A 型硬度/度	78	81	75
100%定伸应力/MPa	5.2	8.2	5.0
200%定伸应力/MPa	11.7	17.0	11.8
300%定伸应力/MPa	18.4	—	18.8
拉伸强度/MPa	24.6	20.4	23.7
拉断伸长率/%	395	245	365
拉断永久变形/%	24	13	18
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	70	36	40
回弹值/%	40	35	41
100℃×48 h 老化后			
邵尔 A 型硬度/度	84	87	84
100%定伸应力/MPa	9.5	—	9.3
拉伸强度/MPa	10.3	12.8	10.8
拉断伸长率/%	107	90	114
拉断永久变形/%	5	4	4
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	20	21	24

注:硫化条件为 150℃×30 min。



试验条件为:冲程 4.45 mm,负荷 2.5 MPa,温度 55℃。
硫化条件为 150℃×40 min。

图 4 小配合试验硫化胶的压缩生热



硫化条件为 150℃×40 min。

图 5 小配合试验硫化胶的耐屈挠性能

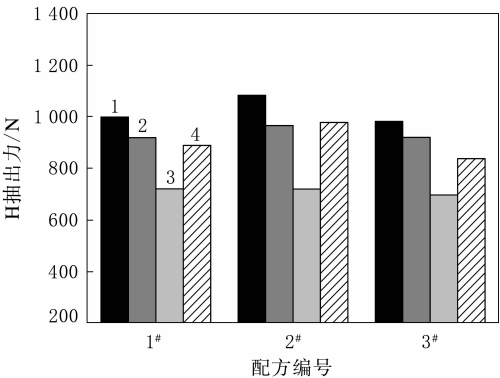
从图 4 可以看出:以炭黑 N330 等量替代炭

黑 N326,硫化胶的压缩生热明显升高(约高 4℃),这说明结构高的炭黑补强胶料的生热较高;通过调整炭黑 N330 和硫黄用量,硫化胶的压缩生热有所降低。

从图 5 可以看出:以炭黑 N330 等量替代炭黑 N326,硫化胶的屈挠次数相差不多,都在 3.5 万次左右全裂;3# 调整配方胶料的耐屈挠性能明显提高,屈挠次数已超过 6 万次。耐屈挠性能的提高有助于增加轮胎的翻新次数,保证轮胎的重复利用性能,进而实现节能减排。

2.2.5 粘合性能

小配合试验胶料的粘合性能如图 6 所示。



1—老化前;2—100℃×48 h 老化后;3—盐水(盐质量分数 0.05)喷雾老化后;4—95%相对湿度,70℃×7 d 老化后。

硫化条件为 150℃×40 min。

图 6 小配合试验硫化胶的粘合性能

从图 6 可以看出,3 种配方硫化胶在不同条件下的 H 抽出力相差不大,老化前后 2# 配方硫化胶的 H 抽出力略占优,盐雾老化结果显示 3 种配方硫化胶几乎没有差别,这说明 3 种不同配方硫化胶与钢丝的粘合性能比较接近。

2.3 大配合试验

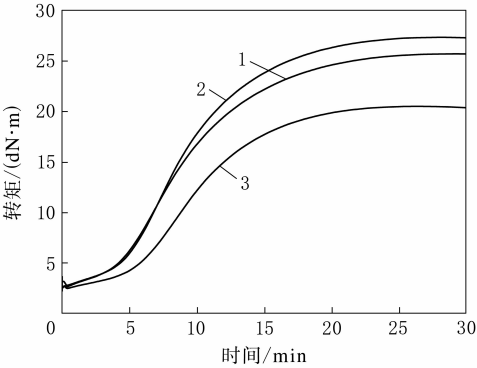
2.3.1 硫化特性

大配合试验胶料的硫化曲线如图 7 所示。

对比图 7 与图 1 可以看出,小配合与大配合试验胶料的硫化曲线比较相似,不同配方胶料之间的变化趋势也比较接近,不同的是大配合试验胶料的 M_H 较小配合试验胶料明显减小,这是由于大配合试验胶料所受剪切强度较大,橡胶相对分子质量较低,缠结点减少,因此胶料的 M_H 减小。

2.3.2 炭黑分散性与 Payne 效应

大配合试验胶料的炭黑分散度(X 值)如图 8



注同图1。

图7 大配合试验胶料的硫化曲线(150 °C)

所示,混炼胶的 $G'-\lg \epsilon$ 关系曲线如图9所示。

对比图8与图2可以看出,同小配合试验结果一样,2[#]和3[#]配方胶料的炭黑分散度较1[#]配方胶料有所增大,这是由于1[#]配方中低结构炭黑不易分散的结果。

对比图9与图3不难发现,大配合试验胶料的 G' 较小配合试验胶料有所减小,这说明在强大剪切力的作用下,橡胶相对分子质量急剧下降,填

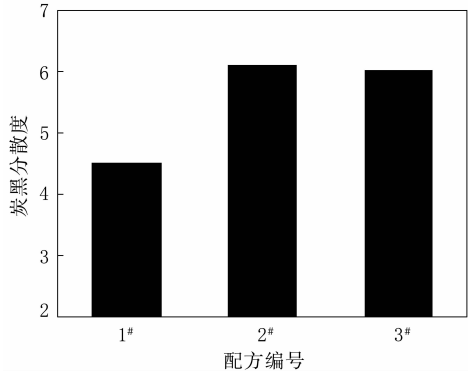
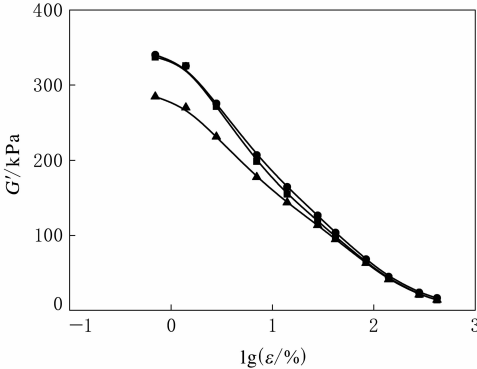


图8 大配合试验胶料的炭黑分散度



注同图3。

图9 大配合试验混炼胶的 $G'-\lg \epsilon$ 关系曲线

料与填料、填料与橡胶以及橡胶分子间的缠结点减少,导致混炼胶的 G' 减小,1[#]配方此时与2[#]配方胶料重合度较高,这说明以炭黑 N330 等量替代炭黑 N326 补强的橡胶体系中,在强大剪切力的作用下,填料与填料、填料与橡胶以及橡胶与橡胶之间的结合点数量接近。

2.3.3 物理性能

大配合试验硫化胶的物理性能如表4所示。

表4 大配合试验硫化胶的物理性能

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
邵尔 A 型硬度/度	75	77	71
100%定伸应力/MPa	5.0	6.0	3.8
200%定伸应力/MPa	11.4	14.0	9.2
300%定伸应力/MPa	18.6	21.3	15.6
拉伸强度/MPa	25.4	24.6	25.5
拉断伸长率/%	402	352	468
拉断永久变形/%	28	26	23
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	65	55	45
回弹值/%	41	40	43
100 °C×48 h 老化后			
邵尔 A 型硬度/度	84	83	80
100%定伸应力/MPa	10.0	12.3	7.5
200%定伸应力/MPa	—	—	16.4
拉伸强度/MPa	16.7	15.0	17.3
拉断伸长率/%	165	126	212
拉断永久变形/%	10	7	8
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	28	25	30

注:同表3。

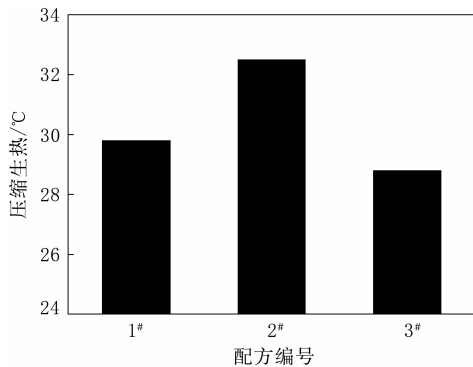
从表4可以看出:与1[#]配方硫化胶相比,2[#]配方硫化胶的定伸应力增大,拉伸强度和撕裂强度减小;3[#]配方硫化胶的定伸应力减小,拉伸强度比较接近,但撕裂强度明显减小,这与小配合试验结果基本一致。

2.3.4 压缩生热与耐屈挠性能

大配合试验硫化胶的压缩生热和耐屈挠性能分别如图10和11所示。

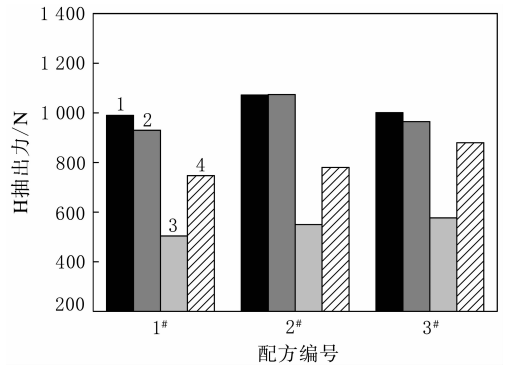
从图10可以看出,1[#]与3[#]配方硫化胶的压缩生热较低,2[#]配方硫化胶的压缩生热最高,这与小配合试验结果比较相符。

从图11可以看出,3[#]配方硫化胶的耐屈挠性能最佳,屈挠次数接近12万,1[#]和2[#]配方硫化胶比较接近,但2[#]配方硫化胶稍差,这一趋势与小配合试验结果比较接近。



注同图 4。

图 10 大配合试验硫化胶的压缩生热



注同图 6。

图 12 大配合试验硫化胶的粘合性能

h, 累计行驶里程分别为 5 281.2 和 5 130 km, 试验结束时两种轮胎状况均为带束离层, 顺利通过了室内耐久里程试验(累计行驶时间不少于 71 h 为合格)。

3 结论

(1)以炭黑 N330 等量替代炭黑 N326 用于全钢载重子午线轮胎胎体胶中,可显著提高炭黑分散性,但硫化胶的硬度和定伸应力增大,压缩生热升高。

(2)通过适当调整炭黑 N330 和硫黄用量,可在保持硫化胶物理性能的前提下提高胶料的炭黑分散性和硫化胶的耐屈挠性能,降低压缩生热,从而延长轮胎的使用寿命。

参考文献:

- [1] 陈新中. N326 炭黑在载重胎体胶中的应用[J]. 科技资讯, 2008, 24(4): 31-33.
- [2] 李键, 苏普文, 黎勤珠, 等. 橡胶均匀分散剂 FC-303 在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2014, 34(4): 220-224.
- [3] 王梦蛟. 聚合物-填料和填料-填料相互作用对填充硫化胶动态力学性能的影响[J]. 轮胎工业, 2000, 20(10): 601-605.

收稿日期: 2014-08-02

Application of Carbon Black N330 in Carcass Ply Compound of Truck and Bus Radial Tire

LI Qin-zhu, LI Jian

(Guangzhou South China Rubber & Tire Co., Ltd, Guangzhou 511400, China)

Abstract: The application of carbon black N330 in the carcass ply compound of truck and bus ra-

dial tire was investigated. The results showed that, by using carbon black N330 to replace carbon black N326 at equal weight in the carcass ply compound, the M_H of the compound increased, the dispersion of carbon black was improved, the modulus of the vulcanizates increased, the compression heat build-up was higher, and the flexing resistance decreased. By using carbon black N330 to replace carbon black N326 but with less amount and adjusting the addition level of sulfur properly in the carcass ply compound, the M_H of the compound decreased, the dispersion of carbon black was improved, the tear strength of the vulcanizates decreased, the compression heat build-up was lower, the flexing resistance was improved, and the endurance performance of the finished tire met the requirements of enterprise standards.

Key words: carbon black; truck and bus radial tire; carcass ply compound; dispersion

普利司通南卡罗来纳州工程机械 轮胎厂投产

中图分类号: TQ336.1; U463.341⁺.5/.6 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2014年11月18日报道:

普利司通美洲公司第1家巨型工程机械子午线轮胎厂正式投产。该工厂位于美国南卡罗来纳州艾肯县,占地0.14 km²,产品为各种非公路子午线轮胎,装配于采矿及集料用重型拖运卡车。

普利司通集团首席运营官兼董事会成员 Kazuhisa Nishigai 和普利司通美洲公司首席执行官兼董事长 Gary Garfield 在艾肯县主持了盛大的投产仪式。南卡罗来纳州参议员等有关方面人士出席了仪式。

普利司通公司称,这家新的工程机械子午线轮胎厂增强了普利司通应对全球用户需求的能力。

“我们仍然高度重视我们全球范围内的矿业用户,并将对该项重要业务继续做出正确的投资决定。”Nishigai 称。

2011年,普利司通宣布计划投资9.7亿美元建设该公司在美国的第1家工程机械子午线轮胎厂,同时扩大其美国田纳西州克拉克斯维尔及日本佐贺的普利司通钢丝帘线制造厂的产能。普利司通美国艾肯县非公路子午线轮胎厂的投产标志着该项投资计划已实现大半。

克拉克斯维尔和佐贺的工厂为新工厂提供作为生产大型及巨型工程机械子午线轮胎关键原材料的钢丝帘线。

“大型和巨型矿用轮胎工艺技术要求较高,普利司通在将这类轮胎推向市场方面一直扮演着领导者的角色,”Garfield 称,“南卡罗来纳州非公路子午线轮胎新工厂的投产是战略业务决策,将赋予普利司通在美国制造这些轮胎并改善全球供货系统的能力。在较长一段时期内,采矿业务都将呈增长态势,现在我们可以更迅速、有效、可靠地对消费者的需求作出回应。”

工厂经理 Ron Brooks 称,该工程机械轮胎厂现有约350名员工,未来2~3年内,当满负荷生产时员工人数将增至550名。

(马晓摘译 许炳才校)

环保耐切割工程机械轮胎胎面胶

中图分类号: TQ336.1; TQ330.6⁺1 文献标志码: D

由中国化工橡胶桂林有限公司申请的专利(公开号 CN 103849012A,公开日期 2014-06-11)“环保耐切割工程机械轮胎胎面胶”,涉及的环保抗切割工程机械轮胎胎面胶配方为:天然橡胶 100,炭黑 N115 45~65,芳纶短纤维 1~3,环保芳烃油 0.5~3.5,氧化锌 3~7,硬脂酸 0.5~2.5,N-异丙基-N-苯基对苯二胺 0.5~2.5,2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体 0.5~2.5,防护蜡 0.5~2.5,硫黄 0.8~1.2,N-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺 0.5~1.7,防焦剂 CTP 0.1~0.5。该配方胎面胶在满足 REACH 法规的同时具有优良的抗切割、耐磨和抗崩花掉块性能,并获得韧性、生热值、热老化性能、耐磨性能之间的优良平衡。

(本刊编辑部 马晓)