

湿法白炭黑天然橡胶母胶在全钢载重子午线轮胎中的应用

陆 铭¹, 巫 超², 王 婷¹, 丁爱武³, 李花婷¹, 李德新³

(1. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143; 2. 中国化工橡胶桂林轮胎有限公司, 广西 桂林 541004; 3. 海南天然橡胶产业集团股份有限公司, 海南 海口 570105)

摘要:对湿法白炭黑天然橡胶(NR)母胶(简称湿法母胶)进行理化分析,并将其应用于NR基本配方以及全钢载重子午线轮胎的胎面胶、基部胶和带束层胶配方中进行性能测试。结果表明:湿法母胶的灰分质量分数达到指标要求;在NR基本配方以及高速胎面胶、矿山胎面胶、基部胶和带束层胶配方中,湿法母胶的胶料性能与干法加入白炭黑的胶料基本相当,可以满足全钢载重子午线轮胎配方的使用要求。

关键词:湿法白炭黑天然橡胶母胶;全钢载重子午线轮胎;胎面胶;基部胶;带束层胶

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ332;U463.341⁺.3/.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2017)02-0089-05

白炭黑是绿色轮胎的理想填料,将其应用于轮胎,可以降低胶料的生热和滞后以及轮胎的滚动阻力,并且节约燃料。但由于白炭黑粒子比表面积较大、表面自由能高、表面原子数目多且极不稳定,易与其他原子结合,因此当白炭黑用量较大时,采用传统干法混炼工艺很难使白炭黑均匀分散到橡胶材料中。在实际应用中,通过加入偶联剂来提高白炭黑的分散程度,但仍需采用多段炼胶工艺,耗能耗时。

为解决此技术难题,北京橡胶工业研究设计院(以下简称北橡院)采用湿法混炼工艺制备了湿法白炭黑天然橡胶(NR)母胶(以下简称湿法母胶)。湿法母胶是将白炭黑浆液与NR胶乳通过共混、共凝、造粒、干燥等制成。

本工作是中国化工橡胶桂林轮胎有限公司将北橡院制备的湿法母胶用于全钢载重子午线轮胎的胎面胶、基部胶和带束层胶配方中,并对其进行应用性能评价。

基金项目:2015年海南省应用技术研发与示范推广专项资助项目(ZDXM2015107)

作者简介:陆铭(1975—),女,黑龙江佳木斯人,北京橡胶工业研究设计院高级工程师,博士,主要从事橡胶复合材料和橡胶助剂的开发及新产品推广等工作。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, SMR20, 马来西亚产品;炭黑N121, N234, N375和N330以及白炭黑,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;硅烷偶联剂,江西南昌赣宇有机硅有限公司产品。

湿法母胶:10[#], 20[#]和30[#]分别为100份NR中加入10, 20和30份白炭黑,北橡院提供。

1.2 配方

1.2.1 基本配方

(1)NR标准配方(GB/T 15340—2008《天然、合成生胶取样及制样方法,配方2》):生胶 100, 氧化锌 6, 硬脂酸 0.5, 硫黄 3.5, 促进剂NS 0.7。

(2)北橡院推荐配方:湿法母胶 110(或120, 130), 氧化锌 5, 硬脂酸 1.5, 防老剂4020 0.8, 硫黄 1.5, 促进剂CZ 1.3。

1.2.2 实用配方

将湿法母胶用于全钢载重子午线轮胎,实用配方分别采用高速胎面胶配方、矿山胎面胶配方、基部胶配方和带束层胶配方,具体配方组分示于表1—4。

表1 高速胎面胶配方 份

组 分	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
NR	100	0	0
湿法母胶20 [#]	0	120	0
湿法母胶30 [#]	0	0	130
白炭黑	15	0	0

注:配方其余组分及用量为炭黑N121 43,氧化锌 3.5,硬脂酸 2,防老剂 6,固体硅烷偶联剂 3(偶联剂Si69/炭黑N330质量比为1/1),其他 3。

表2 矿山胎面胶配方 份

组 分	配方编号		
	4 [#]	5 [#]	6 [#]
NR	100	0	0
湿法母胶20 [#]	0	120	0
湿法母胶30 [#]	0	0	130
白炭黑	15	0	0

注:配方其余组分及用量为炭黑N234 40.5,氧化锌 3.5,硬脂酸 2,防老剂 5,固体硅烷偶联剂 3(偶联剂Si69/炭黑N330质量比为1/1),其他 2.25。

表3 基部胶配方 份

组 分	配方编号		
	7 [#]	8 [#]	9 [#]
NR	100	0	0
湿法母胶10 [#]	0	110	0
湿法母胶20 [#]	0	0	120
白炭黑	10	0	0

注:配方其余组分及用量为炭黑N330 30,氧化锌 3.5,硬脂酸 2,防老剂 1.7,固体硅烷偶联剂 2(偶联剂Si69/炭黑N330质量比为1/1),其他 3.4。

表4 带束层胶配方 份

组 分	配方编号		
	10 [#]	11 [#]	12 [#]
NR	100	0	0
湿法母胶10 [#]	0	110	0
湿法母胶20 [#]	0	0	120
白炭黑	10	0	0

注:配方其余组分及用量为炭黑N375 42,氧化锌 8,防老剂 3,固体硅烷偶联剂 1.5(偶联剂Si69/炭黑N330质量比为1/1),其他 15.4。

表6 NR标准配方胶料性能

项 目	湿法母胶10 [#]				湿法母胶20 [#]				湿法母胶30 [#]			
	20	30	40	50	20	30	40	50	20	30	40	50
硫化时间(142℃)/min	20	30	40	50	20	30	40	50	20	30	40	50
邵尔A型硬度/度	50	52	52	50	50	52	53	52	50	55	56	58
拉伸强度/MPa	27.8	25.5	26.0	25.4	26.9	25.8	25.3	24.3	22.4	21.7	22.0	22.2
拉断伸长率/%	650	630	630	640	680	650	640	650	620	630	610	590

1.3 主要设备和仪器

BB2型密炼机,日本神户制钢公司产品;
 $\Phi 160\text{ mm} \times 320\text{ mm}$ 开炼机,广东湛江机械厂产品;
 XLB2Q型平板硫化机,浙江湖州宏图机械有限公司产品;
 T-10型橡胶电子拉力试验机、MV2000型门尼粘度计、Y-25型压缩疲劳试验机和HZXJ-005型阿克隆磨耗机,中国台湾高铁科技有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺混炼,一段混炼工艺为:生胶或湿法母胶 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 氧化锌、硬脂酸、防老剂 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 补强剂 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 软化剂 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 清理 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 排胶,停放4 h;二段混炼工艺为:一段混炼胶 \rightarrow 促进剂、硫黄 \rightarrow 薄通5次 \rightarrow 下片。

1.5 性能测试

胶料性能按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

从母胶产品中随机取3个点对湿法母胶灰分质量分数进行测试,测试结果见表5。

表5 湿法母胶灰分质量分数测试结果

项 目	母胶编号			指标
	A	B	C	
湿法母胶10 [#]	0.088	0.093	0.084	0.08~0.10
湿法母胶20 [#]	0.163	0.161	0.164	0.14~0.17
湿法母胶30 [#]	0.215	0.222	0.214	0.20~0.23

从表5可以看出,湿法母胶10[#],20[#]和30[#]的3个测试结果均非常接近,且都在产品指标范围内,表明白炭黑在湿法母胶中的分布非常均匀。

2.2 基本配方性能对比

2.2.1 NR标准配方

NR标准配方胶料性能测试结果见表6。

从表6可以看出:随着硫化时间的延长,胶料

的拉伸强度呈下降趋势;随着白炭黑比例的增加,胶料具有硬度增大、拉伸强度减小的趋势,但拉伸强度均在20 MPa以上。

2.2.2 北橡院推荐配方

北橡院推荐配方胶料性能测试结果见表7。

从表7可以看出:随着硫化时间的延长,胶料

的拉伸强度同样呈下降趋势;随着白炭黑比例增加,胶料的硬度呈增大趋势;在相同硫化条件下,湿法母胶20#的拉伸强度最大,湿法母胶30#次之,湿法母胶10#最低,表明白炭黑用量增大,可有效补强胶料,但用量较大时反而降低拉伸强度。北橡院推荐配方胶料性能明显优于NR标准配方胶料性能。

表7 北橡院推荐配方胶料性能

项 目	湿法母胶10#				湿法母胶20#				湿法母胶30#			
	20	30	40	50	20	30	40	50	20	30	40	50
硫化时间(142℃)/min	20	30	40	50	20	30	40	50	20	30	40	50
邵尔A型硬度/度	50	50	50	50	55	55	56	54	58	58	59	59
拉伸强度/MPa	27.6	26.0	24.1	24.0	31.2	29.8	28.3	28.6	30.1	28.5	27.2	27.1
拉伸伸长率/%	680	630	640	680	680	650	675	700	670	630	680	690

2.3 实用配方性能对比

2.3.1 高速胎面胶

高速胎面胶性能测试结果见表8。

从表8可以看出:1#和3#配方胶料的硬度相当,

2#配方胶料略低;2#配方胶料的拉伸强度高于1#和3#配方胶料,且老化后拉伸强度均有所下降;老化前2#配方胶料的生热和压缩永久变形较低,1#和2#配方胶料的耐磨性和抗切割性相当;老化后3个配方胶料的耐磨性和抗切割性均下降。

总之,湿法母胶在高速胎面胶配方中的性能与干法加白炭黑配方胶料的性能相当。

表8 高速胎面胶性能

项 目	配方编号		
	1#	2#	3#
硫化仪数据(151℃)			
M_L /(dN·m)	4.35	5.76	5.74
M_H /(dN·m)	41.83	27.20	25.53
t_{30} /min	6.19	6.33	6.41
t_{90} /min	14.83	17.07	15.88
邵尔A型硬度/度	82	76	81
100%定伸应力/MPa	4.7	3.6	4.9
300%定伸应力/MPa	18.5	17.0	19.7
拉伸强度/MPa	24.2	25.9	24.8
拉伸伸长率/%	411	422	392
拉伸永久变形/%	16	18	17
撕裂强度(C型)/(kN·m ⁻¹)	148	154	126
回弹值/%	36	41	37
压缩疲劳试验 ¹⁾			
温升/℃	32	27	35
永久变形/%	6	3	6
阿克隆磨耗量/cm ³	0.192	0.191	0.256
切割减量/g	1.585	1.606	1.516
100℃×24h老化后			
邵尔A型硬度/度	84	78	84
拉伸强度/MPa	23.7	24.1	22.9
拉伸伸长率/%	341	387	350
撕裂强度(C型)/(kN·m ⁻¹)	121	132	123
压缩疲劳试验 ¹⁾			
温升/℃	33	33	33
永久变形/%	3.6	3.2	3.2
阿克隆磨耗量/cm ³	0.249	0.221	0.230
切割减量/g	2.084	2.356	2.394

注:1)冲程 5.71 mm,负荷 0.437 MPa,恒温室温度 38℃。硫化条件为151℃×30 min。

2.3.2 矿山胎面胶

矿山胎面胶性能测试结果见表9。

从表9可以看出:5#配方胶料的硬度较低;4#和6#配方胶料的拉伸强度相当,5#配方胶料略高;老化前5#和6#配方胶料的撕裂强度明显高于4#配方胶料,表明湿法母胶可以提高胶料的抗撕裂性能;5#配方胶料的切割减量低于4#和6#配方胶料,表明在矿山胎面胶中加入湿法母胶可以提高胶料的抗切割性能。

2.3.3 基部胶

基部胶性能测试结果见表10。

从表10可以看出:3个配方胶料的硬度、拉伸强度和拉伸伸长率相当;老化前7#和8#配方胶料的撕裂强度相当,且明显低于9#配方胶料;3个配方胶料的生热较低,其中8#配方胶料最低。

2.3.4 带束层胶

带束层胶性能测试结果见表11。

从表11可以看出:10#和11#配方胶料的拉伸强度、拉伸伸长率和回弹值相当,且略高于12#配方胶料;3个配方胶料的H抽出力相当。数据表明,湿法母胶应用于带束层胶中,与干法加入白炭黑的胶料性能相当。

表9 矿山胎面胶性能

项 目	配方编号		
	4 [#]	5 [#]	6 [#]
硫化仪数据(151℃)			
$M_L/(dN \cdot m)$	3.67	3.50	4.09
$M_H/(dN \cdot m)$	19.41	17.75	20.91
t_{30}/min	6.52	6.87	6.94
t_{90}/min	13.12	13.33	13.20
邵尔A型硬度/度	79	69	76
100%定伸应力/MPa	2.5	1.8	2.8
300%定伸应力/MPa	11.2	9.4	13.0
拉伸强度/MPa	22.6	23.6	22.6
拉断伸长率/%	552	578	499
拉断永久变形/%	20	20	18
撕裂强度(C型)/(kN·m ⁻¹)	112	138	126
回弹值/%	32	37	33
压缩疲劳试验 ¹⁾			
温升/℃	45	39	43
永久变形/%	21	12	19
阿克隆磨耗量/cm ³	0.404	0.382	0.403
切割减量/g	0.876	0.764	0.836
100℃×24h老化后			
邵尔A型硬度/度	81	71	78
拉伸强度/MPa	23.1	25.5	23.8
拉断伸长率/%	510	580	493
撕裂强度(C型)/(kN·m ⁻¹)	148	154	127
压缩疲劳试验 ¹⁾			
温升/℃	41	31	41
永久变形/%	7	4	7
阿克隆磨耗量/cm ³	0.560	0.533	0.458
切割减量/g	0.920	0.858	0.934

注:1)同表8注1)。硫化条件为151℃×25 min。

3 结论

(1)在基本配方中,湿法母胶随着硫化时间的延长,胶料的拉伸强度呈下降趋势;随着白炭黑比例的增加,胶料的硬度呈增大趋势。

(2)在高速胎面胶和矿山胎面胶配方中,20[#]母胶配方胶料的拉伸强度和撕裂强度较高,抗切割性能较好。

(3)在基部胶配方中,20[#]母胶配方胶料的生热最低,表明加入120份湿法母胶可以明显降低胶料的生热。

(4)在带束层胶配方中,3个配方胶料的H抽出力相当。

综上所述,湿法母胶胶料的性能与干法加入白炭黑的胶料基本相当,可以满足全钢载重子午

表10 基部胶性能

项 目	配方编号		
	7 [#]	8 [#]	9 [#]
硫化仪数据(151℃)			
$M_L/(dN \cdot m)$	1.76	2.28	3.08
$M_H/(dN \cdot m)$	33.35	31.70	36.63
t_{30}/min	5.23	5.90	6.30
t_{90}/min	12.69	11.97	15.40
邵尔A型硬度/度	72	70	74
100%定伸应力/MPa	3.3	2.9	4.0
300%定伸应力/MPa	17.0	16.6	19.4
拉伸强度/MPa	26.3	27.6	27.1
拉断伸长率/%	416	428	408
拉断永久变形/%	10	10	12
撕裂强度(C型)/(kN·m ⁻¹)	101	101	145
回弹值/%	67	63	56
压缩疲劳试验 ¹⁾			
温升/℃	16	12	18
永久变形/%	2	2	2
100℃×24h老化后			
邵尔A型硬度/度	74	72	78
拉伸强度/MPa	24.8	24.0	24.5
拉断伸长率/%	363	368	348
撕裂强度(C型)/(kN·m ⁻¹)	90	74	96
压缩疲劳试验 ¹⁾			
温升/℃	15	12	19
永久变形/%	1	1	1

注:同表9。

表11 带束层胶性能

项 目	配方编号		
	10 [#]	11 [#]	12 [#]
硫化仪数据(151℃)			
$M_L/(dN \cdot m)$	4.35	5.76	5.74
$M_H/(dN \cdot m)$	37.02	30.73	28.85
t_{30}/min	8.41	8.34	7.64
t_{90}/min	21.66	21.15	21.47
邵尔A型硬度/度	82	82	88
100%定伸应力/MPa	4.8	4.8	6.1
300%定伸应力/MPa	18.4	18.8	—
拉伸强度/MPa	23.0	23.6	19.9
拉断伸长率/%	374	376	296
拉断永久变形/%	23	20	19
撕裂强度(C型)/(kN·m ⁻¹)	117	108	108
回弹值/%	45	44	39
H抽出力/N	1 254.6	1 201.4	1 237.6
100℃×24h老化后			
邵尔A型硬度/度	87	87	92
拉伸强度/MPa	17.2	18.1	16.2
拉断伸长率/%	199	231	174
撕裂强度(C型)/(kN·m ⁻¹)	50	55	53

注:硫化条件为151℃×30 min。

线轮胎配方的使用要求。

Application of Wet Silica NR Masterbatch in Truck and Bus Radial Tire

LU Ming¹, WU Chao², WANG Ting¹, DING Aiwu³, LI Huating¹, LI Dexin³

(1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China; 2. ChemChina Gulin Tire Co., Ltd, Guilin 541004, China; 3. Hainan Rubber Industry Group Co., Ltd, Haikou 570105, China)

Abstract: The physico-chemical property of wet silica NR masterbatch (wet masterbatch in brief) was analyzed in this study. The wet masterbatch was applied in the standard NR formulation compound, tread compound, tread base compound and belt compound of all steel truck and bus radial tire, and the properties of those compounds were tested. The results showed that, the ash content of wet masterbatch met the requirements specification. The property of the wet masterbatch compound was equal to that of the compound prepared by adding silica directly. The properties of high speed tire tread compound, mining tire tread compound, tread base compound and belt compound with the wet masterbatch all met the application requirements of all steel truck and bus radial tire.

Key words: wet silica NR masterbatch; all steel truck and bus radial tire; tread compound; tread base compound; belt compound

Hercules将All Country CHT加入 Ironman系列

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2016年11月8日报道:

Hercules轮胎和橡胶公司将All Country CHT加入Ironman系列,以扩展该系列轮胎,这是该系列的首款商业公路轮胎。

Ironman All Country CHT是一款商业公路牵引花纹轮胎,如图1所示,加入现有All Country的SUV和轻型载重泥地和全地形轮胎阵容。



图1 Hercules All Country CHT轮胎

“在过去几年里,我们一直在扩大Ironman产品系列,使该品牌成为我们经销商的完整解决方

案,因此总是有一个Ironman品牌轮胎来完成这项工作。”Hercules公司市场营销副总裁Jedd Emans说,“扩张已经非常全面周到,它直接来源于客户信息,因此非常成功。”

该轮胎是Hercules专为商用车的频繁启动、停止和转弯而设计的,M+S级All Country CHT特点如下:

- (1) 连续胎肩花纹可抵抗不规则磨损,有助于增加胎面寿命,并改善转向响应;
- (2) 坚固的胎肩下部和胎侧可防止路边划伤等问题;
- (3) 优化的胎面花纹利于低噪声和舒适行驶;
- (4) 在各种路面上均匀磨损和稳定性高;
- (5) 商业级结构和配方可确保耐用性和使用寿命。

入门级Ironman All Country CHT有11个轻型载重规格,涵盖406~457 mm(16~18英寸)轮毂直径。

All Country CHT目前在美国通过美国轮胎分销商公司(ATD)销售,不久后在加拿大和拉丁美洲将分别通过国家轮胎分销商(NTD)和Hercules轮胎国际有限公司销售。

(孙斯文摘译 吴秀兰校)