

湿法白炭黑/天然橡胶母胶在全钢载重子午线轮胎带束层中的应用

陆 铭¹, 丁爱武², 王 婷¹, 王永伟¹, 白先权², 李花婷¹

(1. 北京橡胶工业研究设计院 新材料研究所, 北京 100143; 2. 海南天然橡胶产业集团股份有限公司 科技研发中心, 海南 海口 570100)

摘要:采用湿法制备白炭黑/天然橡胶(NR)母胶,并分别采用 NR 标准配方和带束层粘合配方制备硫化胶,对硫化胶的性能进行研究,并与干法制备硫化胶性能进行对比。结果表明:湿法白炭黑/NR 母胶中白炭黑均匀分散;当采用 NR 标准配方时,随着白炭黑用量的增大,胶料的门尼粘度和拉伸强度增大,填充 10 份高分散白炭黑硫化胶的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均明显高于易分散白炭黑硫化胶;当采用带束层粘合配方时,含湿法母胶胶料的加工性能较好,白炭黑用量为 10 份时,含湿法母胶硫化胶老化后钢丝帘线的粘合力保持率较大,粘合性能较好。

关键词:白炭黑;天然橡胶;湿法母胶;全钢载重子午线轮胎;带束层;粘合性能

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ332.6;U463.341⁺.3/.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2015)05-0279-06

湿法白炭黑/天然橡胶(NR)母胶是将白炭黑预先分散于水中制成淤浆或悬浮液,然后与 NR 胶乳混合、凝聚共沉制得。湿法白炭黑/NR 母胶提高了白炭黑在 NR 中的混入和分散速度及分散均匀性,可有效缩短混炼时间、降低混炼能耗,提高生产效率。湿法白炭黑/NR 母胶具有生热低、滚动阻力小及抗湿滑性能好的特点,且胶料的拉伸强度和撕裂强度大,可以任意比例与 NR、合成橡胶及炭黑母胶并用。采用湿法制备白炭黑/NR 母胶可降本增效,节能减排,满足环保要求,其是一种制备高性能填料/橡胶复合材料的重要方法,也是目前国内学者和业内人士在橡胶行业领域的研究新趋势。

将湿法白炭黑/NR 母胶用于全钢载重子午线轮胎带束层中能满足其关键技术要求,如胶料硬度高、定伸高、质量稳定均匀、白炭黑质量分数为 0.1 左右、胶料与钢丝帘线粘合性能好。且将湿法白炭黑/NR 母胶用于全钢载重子午线轮胎带束层中的研究少有报道。

本工作分别采用标准配方和带束层粘合配方对比研究湿法母胶与干法混炼白炭黑对胶料硫化

速率、物理性能及与钢丝粘合力的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

白炭黑/NR 母胶,实验室自制;高分散(1[#])和易分散(2[#])白炭黑,无锡确成硅化学有限公司产品;NR 标准胶,海南橡胶股份有限公司产品。

1.2 试验配方

1.2.1 标准配方

NR 母胶(白炭黑/NR 用量比分别为 10/100,20/100 和 30/100) 100,氧化锌 6,硬脂酸 0.5,硫黄 3.5,促进剂 NS 0.7[1[#]和 2[#]白炭黑/NR 用量比为 10/100(1[#]母胶和 2[#]母胶)分别记为 L-1 和 L-2 配方,1[#]白炭黑/NR 用量比为 20/100 和 30/100 分别记为 L-3 和 L-4 配方]。

1.2.2 带束层粘合配方

带束层粘合试验配方如表 1 所示。

1.3 主要设备和仪器

XK-160A 型两辊开炼机,上海橡胶机械厂产品;XLB-D350-350/250 kN 平板硫化机,青岛橡胶塑料设备厂产品;X(S)N-3/7-70 型密炼机,大连第二橡塑机械有限公司产品;QT/25 型电子试验拉力机,台湾高铁检测仪器有限公司产品;C2000E 型橡胶无转子硫化仪,北京友深电子仪

作者简介:陆铭(1975—),女,黑龙江鹤岗人,北京橡胶工业研究设计院高级工程师,博士,主要从事天然橡胶复合材料、橡胶助剂新产品开发及应用性能研究工作。

表 1 带束层粘合试验配方 份

组 分	配方编号			
	LN-1	LN-2	LN-3	LN-4
1# 母胶	110	0	0	0
2# 母胶	0	110	0	0
NR 标准胶	0	0	100	100
1# 白炭黑	0	0	10	0
2# 白炭黑	0	0	0	10

注:配方其余组分和用量为炭黑 N375 47,氧化锌 8,不溶性硫黄 4.45,促进剂 DZ 1.35,其他 4.65。

器有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 湿法白炭黑/NR 母胶

称取一定量白炭黑加入水中搅拌,制成质量分数为 0.25 的白炭黑浆液,将其与一定量的 NR 胶乳混合(白炭黑与 NR 用量比分别为 10/100, 20/100 和 30/100),混合均匀后加入一定量甲酸凝固、脱水、干燥,即得白炭黑用量分别为 10, 20 和 30 份湿法白炭黑/NR 母胶。

1.4.2 标准配方胶料

准确称取母胶,精确至 0.1 g,开炼机辊筒表面温度保持在(70±5)℃,混炼工艺为:(1)母胶在辊距为 0.2 mm 的开炼机上通过两次,不包辊;(2)将辊距调至 1.4 mm,使生胶包辊,包辊胶平滑后,将辊距调至 1.8 mm,持续 4 min;(3)加氧化锌、硬脂酸、硫黄和促进剂,混炼持续 4 min;(4)3/4 割刀 3 次,持续 3 min;(5)排胶,将辊距调至 0.8 mm,打卷和薄通 6 次,持续 2 min;(6)将胶料压成约 2.2 mm 厚的胶片。

1.4.3 带束层粘合配方胶料

胶料采用两段混炼工艺进行混炼。一段混炼在密炼机中进行,转子转速为 80 r·min⁻¹,温度为 70℃,混炼工艺为:母胶(或 NR 生胶) $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 氧化锌、硬脂酸、白炭黑(LN-3 和 LN-4)等 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 炭黑 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 排胶(150℃)。二段混炼在两辊开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶(冷却)→硫黄、促进剂、粘合剂等(3/4 割刀 4 次、薄通 6 次)→下片。

1.5 性能测试

粘合性能按照 GB/T 3513—2001《硫化橡胶与单根钢丝粘合力的测定》进行测试。

其他性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 母胶中二氧化硅含量的测定

按 GB/T 4498—1997《橡胶灰分的测定》测试母胶中的灰分含量,将该值除去空白样品灰分含量,所得值即为母胶中二氧化硅的含量。1# 白炭黑用量分别为 10, 20 和 30 份母胶的灰分含量(二氧化硅含量)如表 2 所示。

表 2 母胶中二氧化硅的质量分数

白炭黑用量/份	理论值	实测值
10	0.090 9	0.089 1
20	0.166 7	0.167 1
30	0.230 8	0.231 1

从表 2 可以看出,白炭黑用量为 10, 20 和 30 份湿法母胶中二氧化硅含量的实测值与理论值均保持一致。测试过程为随机取样,表明所制备母胶中白炭黑分散比较均匀,母胶样品质量均一。

2.2 标准配方胶料的性能

2.2.1 硫化特性

门尼粘度是反映胶料加工性能的指标。门尼粘度高的胶料不易混炼均匀及挤出加工,门尼粘度低的胶料易粘辊。门尼粘度与生胶平均相对分子质量及母胶或未硫化胶料的混合程度或混合质量大致相关。 M_L 在一定程度上反映了胶料的门尼粘度,测试数据与门尼粘度相符。

表 3 所示为标准配方胶料的硫化特性。

表 3 标准配方胶料的硫化特性

项 目	配方编号			
	L-1	L-2	L-3	L-4
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	40	37	62	75
硫化仪数据(140℃)				
$M_L/(dN\cdot m)$	12.32	11.20	13.26	17.54
$M_H/(dN\cdot m)$	26.52	22.89	27.29	30.61
t_{10}/min	10.8	11.9	13.4	17.9
t_{90}/min	16.4	15.1	19.9	24.1

从表 3 可以看出,随着母胶中白炭黑用量的增大,胶料的焦烧时间和硫化时间均延长。由于白炭黑表面富集的硅羟基呈弱酸性,易吸附活化体系中的氧化锌,降低氧化锌对硫化体系的活化作用,因此随着白炭黑用量的增大,白炭黑对氧化锌的吸附作用增大。

从表 3 还可以看出,L-1 配方胶料的最大与

最小转矩之差与 L-3 配方胶料相近,说明其交联程度接近,L-2 配方胶料的最大与最小转矩之差较小。

2.2.2 物理性能

标准配方硫化胶的物理性能如表 4 所示。

项 目	配方编号			
	L-1	L-2	L-3	L-4
邵尔 A 型硬度/度	53	50	53	53
100%定伸应力/MPa	1.4	1.2	1.4	1.3
300%定伸应力/MPa	5.3	4.5	5.2	4.7
500%定伸应力/MPa	16.6	14.3	15.7	14.2
拉伸强度/MPa	28.8	26.5	29.3	30.8
拉断伸长率/%	642	648	674	716
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	57	47	63	58

从表 4 可以看出,当白炭黑用量为 10 份时,L-1 配方硫化胶的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均比 L-2 配方硫化胶大。这是由于高分散白炭黑在胶料中的分散性优于易分散白炭黑,因此硫化胶的物理性能提高。随着 1[#] 白炭黑用量的增大,硫化胶的拉伸强度略有增大。

2.3 带束层粘合配方胶料的性能

2.3.1 硫化特性

带束层粘合配方胶料的硫化特性如表 5 所示。

项 目	配方编号			
	LN-1	LN-2	LN-3	LN-4
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	80	89	101	106
硫化仪数据(147℃×60 min)				
M _L /(dN·m)	24.14	26.86	25.11	25.88
M _H /(dN·m)	48.29	47.07	44.28	46.78
t ₁₀ /min	5.4	8.1	10.0	9.9
t ₉₀ /min	18.7	24.5	27.5	26.1

从表 5 可以看出:LN-1 和 LN-2 配方胶料的门尼粘度显著低于 LN-3 和 LN-4 配方胶料,表明湿法白炭黑母胶的加工性能优于干法配方胶料;LN-3 和 LN-4 配方胶料的正硫化时间比 LN-1 和 LN-2 配方胶料长,说明湿法母胶可显著缩短硫化时间,节能降耗。

2.3.2 物理性能

带束层粘合配方硫化胶的物理性能如表 6

所示。

从表 6 可以看出,与 LN-3 和 LN-4 配方硫化胶相比,LN-1 和 LN-2 配方硫化胶的定伸应力和撕裂强度较大。橡胶的撕裂是由于材料中的裂纹或裂口受力时迅速扩大而导致破坏的现象,撕裂强度是衡量橡胶制品抵抗破坏能力的重要特性指标之一。橡胶的撕裂一般是沿着分子链数目较少即阻力最小的途径发展,而裂口的发展方向是选择内部结构较弱的路线进行,通过结构中的某些弱点间隙形成不规则的撕裂路线,从而促进了撕裂破坏。这说明湿法硫化胶抵抗外力破坏的能力优于相应干法硫化胶。

表 6 带束层粘合配方硫化胶的物理性能(147℃×60 min)

项 目	配方编号			
	LN-1	LN-2	LN-3	LN-4
邵尔 A 型硬度/度	82	80	77	78
100%定伸应力/MPa	5.6	5.8	5.2	4.8
300%定伸应力/MPa	21.6	24.3	20.6	18.9
拉伸强度/MPa	24.4	24.1	25.8	25.0
拉断伸长率/%	347	347	381	390
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	85	94	48	73

2.3.3 粘合性能

带束层粘合配方硫化胶的粘合性能测试结果如表 7 所示。

表 7 带束层配方硫化胶与钢丝帘线间的粘合力 N

项 目	配方编号			
	LN-1	LN-2	LN-3	LN-4
老化前	718	661	704	587
100℃×72 h 老化后	639	617	614	521
质量分数 0.1 盐水浸泡 72 h 后	637	615	525	522
95%湿度×40℃×72 h 老化后	670	627	677	633

注:钢丝帘线规格为 3+9+15×0.175+0.15;钢丝帘线抽出试样的埋胶深度为 25 mm。

从表 7 可以看出:LN-1 配方硫化胶与钢丝帘线的粘合力与 LN-3 配方相近,均达到 700 N 以上;经热空气和盐水老化后,硫化胶与钢丝帘线的粘合力均减小;LN-2 配方硫化胶老化后与钢丝帘线的粘合力保持率较大,粘合性能较好。

2.3.4 附胶率

带束层粘合配方硫化胶老化前后钢丝帘线的附胶情况照片如图 1~4 所示,具体附胶率测试结

果如表 8 所示。

钢丝帘线附胶率的判定方法如下：橡胶渗透到钢丝帘线中并完全覆盖钢丝帘线表面的判定为 100%附胶；钢丝帘线有点状裸露情况出现的判定为 95%以上附胶；点连成线状裸露的判定为 90%

以上附胶；既有点状也有线状裸露判定为 85%以上附胶；连续线状裸露的判定为 80%以上附胶；线连成面状裸露判定为 75%以上附胶；较大面积裸露判定为 70%以上附胶；大面积裸露的判定为 60%以上附胶。



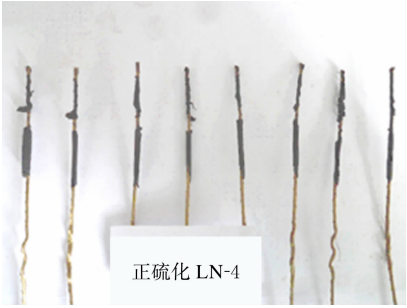
(a) LN-1 配方



(b) LN-2 配方



(c) LN-3 配方



(d) LN-4 配方

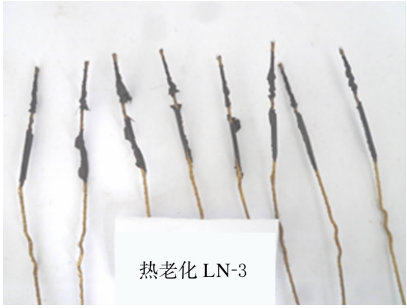
图 1 硫化胶老化前钢丝帘线抽出附胶情况



(a) LN-1 配方



(b) LN-2 配方



(c) LN-3 配方



(d) LN-4 配方

图 2 硫化胶热空气老化后钢丝帘线抽出附胶情况



(a)LN-1 配方



(a)LN-1 配方



(b)LN-2 配方



(b)LN-2 配方



(c)LN-3 配方



(c)LN-3 配方



(d)LN-4 配方



(d)LN-4 配方

图 3 硫化胶湿热老化后钢丝帘线抽出附胶情况

从图1~4可以看出,老化前后湿法白炭黑母胶硫化胶的钢丝帘线抽出附胶率明显较干法制备硫化胶大。其中湿热老化后LN-3和LN-4配方钢丝帘线的附胶率最低。

从表8可以看出,湿法白炭黑母胶硫化胶的

图 4 硫化胶盐水老化后钢丝帘线抽出附胶情况

钢丝帘线抽出附胶率高于干法白炭黑硫化胶,与钢丝粘合力保持率结果保持一致。

3 结论

(1)采用NR标准配方时,随着母胶中白炭黑

表 8 钢丝帘线附胶率测试结果 %

项 目	配方编号			
	LN-1	LN-2	LN-3	LN-4
老化前	95	95	90	60
100℃×72 h 老化后	90	90	80	75
质量分数 0.1 盐水浸泡 72 h 后	95	90	75	70
95%湿度×40℃×72 h 老化后	80	75	60	60

注：同表 7。

用量的增大,胶料的焦烧时间和硫化时间延长,门尼粘度、定伸应力和拉伸强度增大;当白炭黑用量为 10 份时,1[#] 高分散白炭黑填充硫化胶的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均明显高于 2[#] 易分散白炭黑填充硫化胶。

(2)采用带束层粘合配方时,与干法 LN-3 和 LN-4 胶料相比,湿法母胶 LN-1 和 LN-2 胶料的门尼粘度较小,加工性能较好,定伸应力和撕裂强度较大;LN-2 硫化胶老化后钢丝帘线粘合力的保持率较大,粘合性能较好。

(3)白炭黑母胶硫化胶的钢丝帘线抽出附胶率高于相应等量干法添加白炭黑硫化胶,与钢丝帘线粘合力保持率结果保持一致。

(4)湿法母胶胶料具有较好的加工性能和粘合性能,可满足轮胎带束层胶料的要求。

2014 年国际橡胶会议(北京)论文

Application of Silica/NR Masterbatch Prepared by Wet Process in Belt of Truck and Bus Radial Tire

LU Ming¹, DING Ai-wu², WANG Ting¹,WANG Yong-wei¹,BAI Xian-quan²,LI Hua-ting¹
(1. Beijing Research & Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China; 2. Hainan Rubber Group R & D Center, Haikou 570100, China)

Abstract: The silica/NR masterbatch was prepared by wet process method, the vulcanizates were prepared using standard NR formula and belt compound formula, respectively, and the properties of the vulcanizates were investigated. The results showed that, silica was uniformly dispersed in the masterbatch. When the standard NR formula was used, as the addition level of silica increased, the Mooney viscosity of the compound and tensile strength of the vulcanizates increased. The modulus, tensile strength and tear strength of the vulcanizates filled with 10 phr highly dispersible silica were higher than those of the vulcanizates filled with 10 phr easily dispersible silica, respectively. When the belt compound formula was used, the processability of compound with the masterbatch from wet process was better. After aging, the retention rate of adhesion strength between the vulcanizates and steel cord was higher, and the adhesion property was better for the vulcanizates with the masterbatch from wet process.

Key words: silica; NR; wet process masterbatch; truck and bus radial tire; belt; adhesion property

一种翻新子午线航空轮胎的钢丝保护层修补胶及其应用

中图分类号: TQ336.1; U463.341 文献标志码: D

由中国化工集团曙光橡胶工业研究设计院有限公司申请的专利(公开号 CN 104262699A, 公开日期 2015-01-07)“一种翻新子午线航空轮胎的钢丝保护层修补胶及其应用”, 涉及的翻新子午线航空轮胎的钢丝保护层修补胶以天然橡胶为主材料, 以丁苯橡胶、粘合剂、硼酰化钴、酚醛树脂、高分散性白炭黑、硅烷偶联剂、高耐磨炭黑、酮胺

类防老剂、不溶性硫黄、次磺酰胺类促进剂为主要辅料, 通过开炼机或密炼机混炼而成。应用时将混炼胶与溶剂汽油按 1 : (3~6) 的配比制成修补胶胶浆, 另将混炼胶在压片机上压成薄片, 裁成一定大小的胶片, 作为修补胶胶片。该胶料具有拉伸强度、撕裂强度和定伸应力较高, 耐热老化性能良好, 动态生热低的优点; 且胶料与钢丝的粘合性能好, 热老化后胶料与钢丝的粘合性能无明显下降。

(本刊编辑部 马 晓)