

硫酸钡在全钢子午线轮胎下三角胶中的应用

黄仙红, 苏忠铁*, 陈家辉, 胡善军, 吕志文, 胡金龙, 韩启龙

(中策橡胶集团股份有限公司, 浙江 杭州 310018)

摘要:研究硫酸钡在全钢子午线轮胎下三角胶中的应用。结果表明:与生产配方胶料相比,试验配方胶料的 F_L 减小, F_{max} 增大,表明试验配方胶料的交联密度增大;试验配方胶料的 t_{10} 和 t_{90} 的变化不大,硫化返原略快;与生产配方硫化胶相比,试验配方硫化胶的密度明显增大、邵尔A型硬度略增大、定伸应力相当、拉伸强度略减小,60℃时的损耗因子略减小,导热性能提高。在全钢子午线轮胎下三角胶中使用硫酸钡部分替代炭黑,对胶料性能影响不大,生产成本降低。

关键词:全钢子午线轮胎;下三角胶;硫酸钡;硫化特性;物理性能;成本

中图分类号:TQ330.38⁺3

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2023)01-0026-04

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2023.01.0026



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着国内全钢子午线轮胎的发展趋于缓和,客户选择轮胎越来越注重高性价比,降低轮胎成本成为各轮胎企业的立足理念之一。

无机填料作为低成本填充材料在轮胎行业的应用越来越广泛,如白炭黑降低滚动阻力,提高抗湿滑性能;层状结构的无机填料气体阻隔性优异,可用于轮胎气密层中^[1]。目前应用较多的无机填料以炭黑和白炭黑^[2-6]为主,其余有碳酸钙^[7]、高岭土^[8]、陶土^[9]以及近年来出现的新型无机填料如次石墨粉^[10]、硅格粉^[11]等。无机填料应用于橡胶中具有降低生热、改善加工性能等作用^[12]。硫酸钡来源于自然界的矿物质重晶石,因其具有吸收X射线和伽马射线的性能,医学上常用于放射学检查造影剂^[13];作为无机填料硫酸钡在橡胶工业中也具有应用前景,研究表明硫酸钡应用于气密层胶可提高其耐屈挠龟裂性能^[14]。

本工作研究硫酸钡在全钢子午线轮胎下三角胶中的应用,以期利用硫酸钡的性价比优势,降低下三角胶的成本,提高产品竞争力。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),STR20,泰国产品;硫酸钡,杭

州富阳白玉化工有限公司产品;丁苯橡胶(SBR),牌号1500以及炭黑,市售品。

1.2 配方

生产配方(用量/份):NR 70,SBR 30,炭黑110,氧化锌 3,硬脂酸 2,防老剂4020和RD 2,硫黄 3.5,促进剂CBS 2,其他 18.8。

试验配方(用量/份):NR 70,SBR 30,炭黑105,硫酸钡 30,氧化锌 3,硬脂酸 2,防老剂4020和RD 2,硫黄 3.5,促进剂CBS 2.3,其他 18.8。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,无锡第一橡塑机械有限公司产品;2.5 L小型密炼机,佰弘机械(上海)有限公司产品;F370型和F270型密炼机,桂林橡胶机械有限公司产品;MDR2000型硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;XLB-D型平板硫化机,湖州宏侨橡胶机械有限公司产品;GT-TCS-2000-G型电子拉力试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;动态热机械分析(DMA)仪,德国耐驰仪器公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验采用两段混炼工艺,一段混炼在2.5 L小型密炼机中进行,转子转速为80 r·min⁻¹。混炼工艺如下:生胶(30 s)→炭黑、硫酸钡和小料→压压砣(50 s)→提压砣清扫→芳烃油、增粘树脂→压压砣至150℃→排胶,在开炼机上下

作者简介:黄仙红(1989—),女,山西运城人,中策橡胶集团股份有限公司工程师,硕士,主要从事胶料配方和工艺的研究。

*通信联系人(suzhongtie@126.com)

片。二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄和促进剂CBS→左右割刀各3次→薄通、打三角包6次→出片。

大配合试验采用3段混炼工艺,一段和二段混炼均在F370型密炼机中进行,三段混炼在F270型密炼机中进行。3段混炼转子转速分别为50,45,30 r·min⁻¹。

一段混炼工艺如下:加生胶及2/3炭黑→压压砣(30~35 s)→提压砣(125 ℃)→加软化剂芳烃油→压压砣(30~35 s)→提压砣→压压砣至155 ℃→排胶。

二段混炼工艺如下:加一段混炼胶、1/3炭黑和硫酸钡→压压砣(30~35 s)→提压砣(125 ℃)→加软化剂和树脂等→压压砣至155 ℃→排胶。

三段混炼工艺如下:加二段混炼胶、硫黄和促进剂→压压砣(30 s)→提压砣→压压砣(35 s)→提压砣→压压砣至105 ℃→排胶。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为151 ℃×30 min。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化性能

硫酸钡的理化分析结果见表1。

表1 硫酸钡的理化性能		
项 目	实测	指标
外观	白色粉末	白色或浅灰色粉末
硫酸钡质量分数/%	89	≥85
105 ℃加热减量/%	0.41	≤0.5
筛余物(45 μm)质量分数/%	0.44	≤0.5

从表1可以看出,硫酸钡的各项理化性能均达到指标要求。

2.2 小配合试验

小配合试验结果见表2。

从表2可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方胶料的 F_L 减小, F_{max} 增大,可能原因为促进剂用量的增大,导致胶料的交联密度增大,表明硫酸钡的加入对胶料的加工性能无负面影响;试验配方胶料的 t_{10} 和 t_{90} 相差不大,硫化返原略快;与生

表2 小配合试验结果		
项 目	试验配方	生产配方
硫化仪数据(151 ℃)		
F_L /(dN·m)	4.38	4.95
F_{max} /(dN·m)	47.08	43.51
t_{s2} /min	4.70	4.18
t_{10} /min	6.07	5.38
t_{30} /min	7.25	6.51
t_{90} /min	13.94	13.70
$t_{97}^{1)}$ /min	36.24	40.15
硫化胶性能		
密度/(Mg·m ⁻³)	1.355	1.258
邵尔A型硬度/度	89	86
50%定伸应力/MPa	4.9	4.8
100%定伸应力/MPa	7.6	7.7
拉伸强度/MPa	12.3	13.5
拉断伸长率/%	221	229
拉断永久变形/%	8.7	11.4
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	36	45
100 ℃×48 h热空气老化后		
邵尔A型硬度/度	92	92
50%定伸应力/MPa	7.2	7.3
100%定伸应力/MPa	10	11
拉伸强度/MPa	11.2	11.7
拉断伸长率/%	102	111
硫化胶动态力学性能 ²⁾		
60 ℃时的损耗因子(tanδ)	0.24	0.25
复合模量(E^*)/MPa	37.68	33.05
储能模量(E')/MPa	36.62	32.08
损耗模量(E'')/MPa	8.85	7.97
热导率/[W·(m·K) ⁻¹]	0.38	0.36

注:1) t_{97} 为硫化返原3%时所用的时间;2)DMA仪测试条件为频率 20 Hz,应变 10%±2%。

产配方硫化胶相比,试验配方硫化胶的密度明显增大、邵尔A型硬度略增大、定伸应力相当、拉伸强度略减小。表明硫酸钡对胶料无明显补强作用,其主要发挥填充作用,导致含胶率下降,补强作用减弱。

从表2还可以看出:与生产配方硫化胶相比,试验配方硫化胶60 ℃时的tanδ略减小,表明试验配方硫化胶的滚动阻力小,生热低;试验配方硫化胶的热导率增大,分析认为,下三角胶中加入导热性能好的硫酸钡能提高胶料的热导率,有助于对胎圈部位积累高热量的传导,对减缓胎圈损坏有益。

2.3 大配合试验

大配合试验结果见表3。

从表3可以看出,大配合试验胶料的硫化特

表3 大配合试验结果

项 目	试验配方	生产配方
硫化仪数据(151 ℃)		
$F_L/(dN \cdot m)$	4.12	5.09
$F_{max}/(dN \cdot m)$	40.21	39.20
t_{s2}/min	4.66	4.18
t_{10}/min	5.68	4.52
t_{30}/min	6.94	5.31
t_{90}/min	12.44	10.58
$t_{97}^{1)}/min$	26.34	27.52
硫化胶性能		
密度/($Mg \cdot m^{-3}$)	1.354	1.258
邵尔A型硬度/度	90	89
50%定伸应力/MPa	4.6	4.7
100%定伸应力/MPa	7.2	7.2
拉伸强度/MPa	11.6	12.6
拉伸伸长率/%	213	219
拉伸永久变形/%	7.7	7.9
撕裂强度/($kN \cdot m^{-1}$)	34	44
100 ℃×48 h热空气老化后		
邵尔A型硬度/度	92	92
50%定伸应力/MPa	7.1	7.5
100%定伸应力/MPa	10.1	10.6
拉伸强度/MPa	10.9	11.5
拉伸伸长率/%	106	99
100 ℃高温物理性能		
邵尔A型硬度/度	89	90
50%定伸应力/MPa	3.2	3.4
100%定伸应力/MPa	4.7	5.6
拉伸强度/MPa	8.6	10.2
拉伸伸长率/%	276	241
高温模量保持率/%	65.28	77.78
硫化胶动态力学性能 ²⁾		
60 ℃时的 $\tan\delta$	0.26	0.26
E^*/MPa	34.63	34.15
E'/MPa	33.37	33.09
E''/MPa	8.48	8.12
热导率/[$W \cdot (m \cdot K)^{-1}$]	0.38	0.35

注:同表2。

性和物理性能变化趋势与小配合试验胶料基本一致。综合来看,加入30份硫酸钡对下三角胶整体物理性能影响不大,但胶料的导热性能提升明显,胶料的密度大、体积小、致密性好,硫酸钡是下三角胶类高填充部件的优良填料。

2.4 工艺性能

采用大配合试验胶料进行工艺性能评价,压出制品的表面见图1。从图1可以看出,试验胶料压出制品的表面光滑,成型时未出现工艺问题。

2.5 经济性

硫酸钡来源于自然界,价格低廉,用作下三

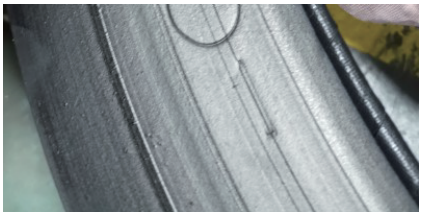


图1 压出制品的表面

角胶的填料,可有效降低成本。在对试验配方下三角胶性能影响不大的前提下,可降低成本0.57元·kg⁻¹,以12.00规格的轮胎计算,每条轮胎可降低成本约0.9元,以年产150万条轮胎计算,一年可节约成本135万元。

3 结论

(1)与生产配方胶料相比,试验配方胶料的 F_L 减小, F_{max} 增大,即试验配方胶料的交联密度增大;试验配方胶料的 t_{10} 和 t_{90} 相差不大,硫化返原略快。

(2)与生产配方硫化胶相比,试验配方硫化胶的密度明显增大、硬度略增大、定伸应力相当、拉伸强度略减小;60 ℃时的 $\tan\delta$ 略减小,可降低生热;热导率增大,导热性能提高。

(3)在全钢子午线轮胎下三角胶中使用硫酸钡部分替代炭黑,对胶料性能影响不大,硫酸钡价格较低,经济效益提升显著。

参考文献:

[1] 胡万春,陈志宏.无机填料在轮胎工业中的应用[J].轮胎工业,2008,28(12):707-713.

[2] 于博全,林广义,王宏,等.混炼工艺及白炭黑/炭黑并用比对NR胶料性能的影响[J].橡胶工业,2021,68(11):847-853.

[3] 延威,杨文真.白炭黑轮胎胎面胶动态力学性能的研究[J].橡胶科技,2015,13(6):19-22.

[4] 申志忠.浅论白炭黑与轮胎的低滞后性[C].2020年全国无机硅化物行业年会暨行业高质量发展研讨会论文集.德州:中国无机盐工业协会,2020:52-55.

[5] 冉宇宁,余腾龙,王丹,等.沉淀法白炭黑ZC-120MP在低滚动阻力全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用[J].橡胶科技,2015,13(6):23-26.

[6] 何桂德.白炭黑在全钢巨型工程子午胎基部胶中的应用[C].白炭黑及纳米补强填料在橡胶中的高端应用技术研讨会论文集.上海:橡胶制品研究所,《世界橡胶工业》编辑部,2011:78-81.

[7] 刁润丽.纳米碳酸钙的制备研究进展[J].现代盐化工,2020,47(2):19-20.

[8] 张庆斌.煤系高岭土改性及其在橡胶中的应用研究[D].青岛:青岛科技大学,2020.

- [9] 鲁光辉,刘杰,申保磊,等. 陶土橡胶填料的表面改性配方研究[J]. 非金属矿,2012,35(1):10-12.
- [10] 王文福. 新型无机填料在轮胎橡胶配方中的应用[J]. 橡胶工业,2003,31(5):15-17,38.
- [11] 苏忠铁,黄仙红,吕志文,等. 硅格粉在全钢子午线轮胎基部胶中的应用[J]. 轮胎工业,2022,42(6):347-350.
- [12] 李清江,冯文颖,谭晓东,等. 聚丙烯/纳米二氧化硅复合材料性能的研究[J]. 塑料科技,2020,48(1):90-93.
- [13] 卢璨,孙洁. 碘海醇与硫酸钡两种造影剂在脑卒中后吞咽障碍患者吞咽造影检查中的应用[J]. 中国医药导报,2021,18(11):129-132.
- [14] 李再琴,裴昆,周倩. 超细硫酸钡在全钢载重子午线轮胎有内胎气密层的应用[J]. 中国橡胶,2019,35(7):54-58.

收稿日期:2022-08-16

Application of Barium Sulfate in Lower Bead Filler of All-steel Radial Tire

HUANG Xianhong, SU Zhongtie, CHEN Jiahui, HU Shanjun, LYU Zhiwen, HU Jinlong, HAN Qilong

(Zhongce Rubber Group Co., Ltd, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The application of barium sulfate in the lower bead filler of all-steel radial tire was studied. The results showed that, compared with the production formula compound, F_L of the test formula compound decreased, F_{max} increased and the crosslinking density of the test formula compound increased, the change of t_{10} and t_{90} of the test formula compound was little, and the reversion of vulcanization was slightly faster. Compared with the production formula vulcanizate, the density of the test formula vulcanizate increased significantly, the Shore A hardness increased slightly, the modulus was equivalent, the tensile strength decreased slightly, the loss factor at 60 °C was reduced slightly, and the thermal conductive property was improved. The use of barium sulfate as a partial substitute for carbon black in the lower bead filler of all-steel radial tire had little effect on the properties of the compound and the production cost was reduced.

Key words: all-steel radial tire; lower bead filler; barium sulfate; curing characteristics; physical property; cost

圣奥化学防老剂新工艺获奖

日前,安徽省科学技术奖励大会在合肥召开。圣奥化学科技有限公司的“对苯二胺类防老剂一步法连续合成与过程强化关键技术”获得安徽省科学技术奖二等奖。

针对国内外橡胶防老剂行业的关键技术难题,该项目自主研发了具有双功能协同催化作用的催化剂,开发了一步法连续新工艺,提高了反应转化率和选择性,缩短了反应时间,实现了对苯胺类防老剂系列产品的高效、稳定生产。该项目的产品品质获得国内外知名橡胶、轮胎生产企业的肯定,形成良好的环境、经济和社会效益,为推动我国精细化工行业高效、绿色、安全可持续性发展作出了重要贡献。

该技术还曾荣获2018年度国家技术发明奖二等奖,于2020年6月通过中国石油和化学工业联合会组织的科技成果鉴定,并被列入《石化化工行业

鼓励推广应用目录(第一批)》。

(摘自《中国化工报》,2022-11-18)

橡胶组合物、其制备方法及其全系补气保用轮胎

由青岛双星轮胎工业有限公司申请的专利(公布号 CN 114989504A,公布日期 2022-09-02)“橡胶组合物、其制备方法及其全系补气保用轮胎”,公开了一种胶料配方、制备方法及其全系补气保用轮胎。胶料配方包括100份橡胶和1~4份亲烯体交联剂,橡胶组分包括天然橡胶、锡改性丁苯橡胶和锡改性高反式聚丁二烯橡胶,亲烯体交联剂为含有马来酰亚胺亲烯体官能团的反应型抗硫化返原剂。本发明应用于全系补气保用轮胎,解决了现有胎圈增强层胶料存在增强程度和耐热性不足、失压下行驶易发生帘线脱落、粘合力不足的问题。

(本刊编辑部 马 晓)