

白炭黑加工改质剂 ATE-W 在全钢载重子午线轮胎中的应用

陈 慧,刘燕平

(常州大学 怀德学院,江苏 常州 213000)

摘要:研究白炭黑加工改质剂 ATE-W 在全钢载重子午线轮胎中的应用。结果表明:在胎面胶中加入白炭黑加工改质剂 ATE-W,可明显改善白炭黑的分散性,提高胶料的加工性能,降低混炼能耗和排胶温度,对硫化胶的物理性能无不良影响,可提高胎面胶的抗湿滑性能,对成品轮胎的强度和耐久性能无影响;白炭黑加工改质剂 ATE-W 的应用效果略优于白炭黑分散剂 ST。

关键词:白炭黑;分散剂;全钢载重子午线轮胎;胎面胶;加工性能;抗湿滑性能

中图分类号:TQ330.38⁺7;U463.341⁺.3/.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2014)05-0288-05

随着轮胎产业的快速发展以及轮胎技术的不断提升,绿色轮胎将逐步取代以炭黑为填料的传统轮胎。绿色轮胎中使用白炭黑部分或全部替代炭黑,从而达到降低轮胎滚动阻力,提高胎面抗刺扎、抗崩花掉块和抗湿滑等性能的目的^[1]。然而由于白炭黑分子的强极性导致其与烃类橡胶分子的相容性差,在胶料中不易分散,加工性能较差,因此白炭黑在绿色轮胎中的应用受到很大限制。

为了提高白炭黑在胶料中的分散性和可加工性,国内外橡胶行业有关专家从多方面进行了大量研究,例如对白炭黑进行预分散处理、超细纳米化处理、改性处理;开发提高白炭黑分散性的加工助剂;开发与白炭黑相适应的橡胶品种。其中对白炭黑分散剂的研究开发最多,应用也最广,其作用是改善胶料的加工性能,提高白炭黑在混炼胶中的均匀程度和分散程度。例如德国 S.S 公司的 EF-44,其成分为脂肪酸酯和锌皂与各种表面活性剂的混合物;德国莱茵公司的 ST 和 GT,ST 成分为特殊的锌皂、烃类及填料的混合物,GT 主要成分为特定相对分子质量分布的脂肪酸锌皂;阳谷华泰化工股份有限公司的 HST。

江苏爱特恩高分子材料有限公司开发生产的白炭黑加工改质剂 ATE-W 的主要成分为经表面

处理的具有层叠交织网状结构的有机羧酸酯,可明显改善白炭黑胶料的加工性能,提高白炭黑在胶料中的分散性。本工作主要研究白炭黑加工改质剂 ATE-W 在全钢载重子午线轮胎中的应用,并与白炭黑分散剂 ST 进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),牌号 SCRWF,西双版纳宏大胶业有限公司产品;丁苯橡胶(SBR),牌号 1712,申华化学工业有限公司产品;白炭黑,牌号 175,无锡确成硅化学股份有限公司产品;炭黑 N330,上海卡博特公司产品;偶联剂 Si69 和白炭黑加工改质剂 ATE-W,江苏爱特恩高分子材料有限公司产品;白炭黑分散剂 ST,国外进口产品。

1.2 配方

1.2.1 小配合试验

基本配方:NR 24,SBR 76,白炭黑 52,炭黑 N330 4.8,氧化锌 4,硬脂酸 0.8,偶联剂 Si69 5.2,防老剂 4020 1.2,防老剂 RD 1.2,防护蜡 0.8,操作油 4.8,硫黄 1.2,促进剂 D 1.3,促进剂 CZ 1.5,其他 3.2。

T1 配方为空白试样,即不加白炭黑分散剂或加工改质剂;T2 配方中加入 2.4 份白炭黑分散剂 ST;T3 配方中加入 2.4 份白炭黑加工改质剂

ATE-W。

1.2.2 大配合试验

生产配方:NR 30,SBR 70,炭黑 N330 45,白炭黑 10,氧化锌 5,硬脂酸 2,偶联剂 Si69 1,防老剂 4020 1.5,防老剂 RD 1.5,硫黄和促进剂 NS 及其他 8.5。

试验配方中加入 3 份白炭黑加工改质剂 ATE-W,其余均同生产配方。

1.3 主要设备和仪器

XSK-160 型开炼机,东莞市正工机电设备科技有限公司产品;XSM-1/10~120 型密炼机,大连大通伟业橡塑机械有限公司产品;GK270 型密炼机,东莞中宏机械有限公司产品;AGS-5KN 型拉力试验机,上海捷辰仪器有限公司产品;GT-7080-S2 型门尼粘度计,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;GT-M2000-A 型密闭模硫化仪,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;GT-7012-D 型阿克隆磨耗试验机,厦门优新科仪机电设备厂产品;Lastogrrph-67.8S 型流变仪,德国 Gottfer 公司产品;JSM670F 型扫描电子显微镜(SEM),上海铸金分析仪器有限公司产品;DMA242 型动态热机械分析仪,德国耐驰仪器制造有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验

胶料采用三段混炼工艺进行混炼,一、二段混炼在 XSM-1/10~120 型密炼机中进行,转子转速均为 $60\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。一段混炼加料顺序为:生胶→1/2 炭黑、1/2 白炭黑、1/2 偶联剂、1/2 操作油、白炭黑分散剂(或加工改质剂)、硬脂酸→1/2 白炭黑、1/2 偶联剂、1/2 操作油、氧化锌、防护蜡、防老剂→排胶($135\sim140\text{ }^{\circ}\text{C}$),停放 24 h;二段混炼加料顺序为:一段混炼胶→1/2 炭黑→排胶($135\sim140\text{ }^{\circ}\text{C}$),停放 24 h;三段混炼在开炼机上进行,加料顺序为:二段混炼胶→促进剂和硫黄,停放 8 h 后制备试样。

1.4.2 大配合试验

胶料采用三段混炼工艺进行混炼,一、二段混炼在一台 GK270 型密炼机中进行,转子转速均为 $60\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。一段混炼加料顺序为:生胶→氧化锌、白炭黑加工改质剂等小料→白炭黑、约 2/3 炭黑→芳烃油→排胶($155\sim165\text{ }^{\circ}\text{C}$);二段混炼加料

顺序为:一段混炼胶→剩余炭黑→排胶($135\sim140\text{ }^{\circ}\text{C}$);三段混炼在另一台 GK270 型密炼机中进行,转子转速为 $20\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,加料顺序为:二段混炼胶→促进剂、硫黄→排胶($105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下)。各段胶料间的停放时间为 4~8 h。

1.5 性能测试

采用流变仪测试 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下胶料的注入速率;采用动态热机械分析仪测试硫化胶的动态力学性能;采用 SEM 观察白炭黑的分散性。

其他性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

白炭黑加工改质剂 ATE-W 的理化分析结果如表 1 所示。

表 1 白炭黑加工改质剂 ATE-W 的理化分析结果

项 目	实测值	指标 ¹⁾
外观	白色粉末	白色至淡黄色柱状颗粒或粉末
碳原子质量分数	0.512	0.52 ± 0.02
加热减量($70\text{ }^{\circ}\text{C}\times2\text{ h}$)/%	0.5	≤ 2.0
分解温度/ $^{\circ}\text{C}$	450	≥ 400

注:1)企业标准 Q/320412JAT 001—2010。

从表 1 可以看出,白炭黑加工改质剂 ATE-W 的理化分析结果符合企业标准要求。

2.2 小配合试验

小配合试验结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出,与 T1 配方相比,T2 和 T3 配方胶料的门尼粘度有所减小,混炼能耗降低,混炼过程中胶料的温升降低,流动性明显提高。白炭黑加工改质剂 ATE-W 的应用效果略优于白炭黑分散剂 ST。这是由于有机羧酸酯具有良好的塑解性、润滑性以及与橡胶的相容性,在生产过程中能够减小混炼能耗,降低生产成本;加快胶料的注入速率,提高螺杆挤出时的生产效率。门尼粘度的降低和流动性的增大可赋予混炼胶良好的注射充模性能。

胶料的 M_L 值小通常说明填料间的相互作用较弱,胶料的流动性较好; M_H 值大说明胶料的交联密度较大,硫化胶的定伸应力较高。与 T1 配方相比,T2 和 T3 配方胶料的 M_L 减小, M_H 变

表 2 小配合试验结果

项 目	配方编号		
	T1	T2	T3
注入速度/(mm ³ ·s ⁻¹)	62	78	80
混炼能耗/kJ	390	340	330
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	52	49	48
硫化仪数据(148℃×30 min)			
M _L /(dN·m)	1.19	1.02	0.97
M _H /(dN·m)	19.92	19.75	19.76
t ₁₀ /min	4.28	4.77	4.68
t ₉₀ /min	18.98	19.96	19.89
邵尔 A 型硬度/度	71	70	70
100%定伸应力/MPa	3.2	3.1	3.1
300%定伸应力/MPa	13.1	12.9	12.9
补强指数 ¹⁾	4.09	4.16	4.16
拉伸强度/MPa	19.6	19.2	19.3
拉断伸长率/%	480	520	520
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	83	85	84
回弹值/%	39	38	38
阿克隆磨耗量/cm ³	0.067	0.066	0.065
压缩疲劳试验 ²⁾			
温升/℃	20.1	19.2	19.2
永久变形/%	3	3	3
损耗因子(tanδ)			
0℃	0.443	0.476	0.471
60℃	0.198	0.191	0.190

注:1)300%定伸应力与 100%定伸应力之比;2)冲程 5.71 mm,负荷 1.0 MPa,温度 55℃。硫化条件为 150℃×20 min。

化不大,说明加入白炭黑分散剂 ST 或白炭黑加工改质剂 ATE-W 基本不影响胶料的交联程度;T2 和 T3 配方胶料的 t₁₀ 稍有延长,t₉₀ 略有延迟,说明白炭黑分散剂 ST 或白炭黑加工改质剂 ATE-W 可以保证胶料的加工安全性,硫化速度可以通过配方设计进行调整。

从表 2 还可以看出:与 T1 配方相比,T2 和 T3 配方硫化胶的拉断伸长率和撕裂强度增大,阿克隆磨耗量减小;100%和 300%定伸应力虽有所减小,但补强指数增大,硫化胶的物理性能可在适合的硫化速度下恢复;动态压缩温升降低,间接说明硫化胶的耐疲劳性能提高,疲劳破坏寿命延长;其他物理性能相当。根据时间-温度迭加原理,粘弹性与温度的相互关系可用来预测轮胎胎面胶的滚动阻力和抗湿滑性能^[2]。0℃下的 tanδ 值表征轮胎的抗湿滑性能,其值越大,抗湿滑性能越好,一般为 0.40~0.50;60℃下的 tanδ 值表征轮胎的滚动阻力,其值越小,油耗越低,一般约为

0.20。这两项数据在冬季轮胎和高性能子午线轮胎中十分重要。与 T1 配方相比,T2 和 T3 配方硫化胶 0℃下的 tanδ 值明显增大,60℃下的 tanδ 值略有减小。这说明加入白炭黑分散剂或加工改质剂能提高硫化胶的抗湿滑性能,而对硫化胶的滚动阻力无不良影响。同时可以看出,白炭黑加工改质剂 ATE-W 对硫化胶动态力学性能的影响与白炭黑分散剂 ST 相当。

2.3 大配合试验

由于我校试验中心不具备进行大配合试验的条件,故委托国内一家大型知名轮胎企业按其生产配方进行试验,因此大配合试验配方与小配合试验配方存在较大差异。大配合试验结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果具有较好的一致性。

表 3 大配合试验结果

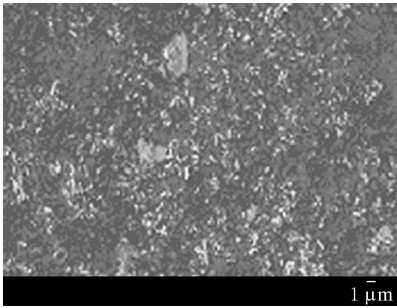
项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	71	74
门尼焦烧时间(120℃)		
t ₅ /min	34.95	32.23
t ₃₅ /min	39.23	36.95
硫化仪数据(150℃)		
M _L /(dN·m)	1.52	1.59
M _H /(dN·m)	17.21	17.11
t ₁₀ /min	6.15	5.61
t ₉₀ /min	12.04	11.83
邵尔 A 型硬度/度	73	73
300%定伸应力/MPa	12.6	12.8
拉伸强度/MPa	24.2	24.1
拉断伸长率/%	510	498
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	116	112
阿克隆磨耗量/cm ³	0.213	0.226
100℃×24 h 老化后		
300%定伸应力/MPa	17.1	17.4
拉伸强度/MPa	21.7	21.6
拉断伸长率/%	407	373
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	73	71
阿克隆磨耗量/cm ³	0.289	0.301

注:硫化条件为 148℃×30 min。

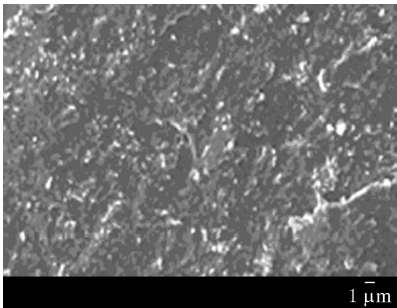
2.4 白炭黑分散性

加入不同白炭黑分散剂的胶料 SEM 照片如图 1 所示。

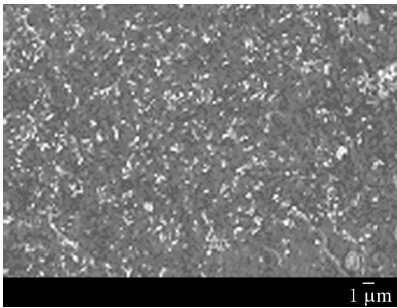
从图 1(a)可以观察到多个未分散开的白炭黑团粒,而从图1(c)可以看出白炭黑加工改质剂



(a) T1 配方



(b) T2 配方



(c) T3 配方
放大 3 000 倍。

图 1 胶料 SEM 照片

ATE-W 明显改善了白炭黑团粒在胶料中分散困难而产生的结团(白块)现象,使白炭黑均匀分散。这是由于白炭黑加工改质剂 ATE-W 中的羧酸基团对橡胶具有良好的浸润性,降低了白炭黑的极性,使强极性物质在非极性橡胶中稳定分散,不返粘,提高了其在白炭黑和橡胶界面的乳化分散功能,因此白炭黑与橡胶的接触面积和相容性大幅

提高,结合胶含量增大,胶料的综合补强性能提高。

2.5 成品试验

采用试验配方胶料生产 10.00R20 16RP 全钢载重子午线轮胎,并按 GB/T 4501—2008 进行成品性能试验。耐久性试验条件为充气压力 830 kPa,额定负荷 3 000 kg,试验速度 55 km·h⁻¹,按国家标准要求行驶 47 h 后每行驶 10 h 负荷率增加 10%,至负荷率达到 150%时不再增加,试验直至轮胎损坏为止。成品性能试验结果如表 4 所示。

表 4 成品性能试验结果

项 目	试验轮胎	生产轮胎	国家标准
强度性能			
破坏能/J	3 726	3 710	≥2 599
试验结束时轮胎状况	压穿	压穿	
耐久性性能			
累计行驶时间/h	124	122	≥47
试验结束时轮胎状况	胎面脱层	胎面脱层	

从表 4 可以看出,试验轮胎的强度和耐久性均与生产轮胎相当。

3 结论

在全钢载重子午线轮胎胎面胶中加入白炭黑加工改质剂 ATE-W,能改善白炭黑的分散性以及胶料的流动性,在混炼、压延和挤出时降低能耗,节约生产成本,对硫化胶的物理性能无不良影响,可明显提高胎面胶的抗湿滑性能,对成品轮胎的强度和耐久性能无影响。白炭黑加工改质剂 ATE-W 的应用效果略优于白炭黑分散剂 ST。

参考文献:

[1] 潘广丽,董彩丽,于国鸿.加工助剂在白炭黑胎面胶中的应用[J].轮胎工业,2004,24(9):535-538.
[2] 江皖兰.添加加工助剂改善填充胶料的加工性能[J].世界橡胶工业,2004,31(4):16-18.

收稿日期:2014-01-14

Application of Silica Processing Modification Agent ATE-W in Truck and Bus Radial Tire

CHEN Hui,LIU Yan-ping
(Changzhou University,Changzhou 213000,China)

Abstract: The application of silica processing modification agent ATE-W in truck and bus radial

tire was investigated. The results showed that, by adding ATE-W in the tread compound, the dispersion of silica was significantly improved, the processability of the compound was improved, the mixing energy consumption and discharge temperature decreased, the physical properties of the vulcanizates changed little, the wet skid resistance of the tread compound was improved, and the strength and endurance of the finished tire changed little. The application effect of ATE-W was better than silica dispersing agent ST.

Key words: silica; dispersing agent; truck and bus radial tire; tread compound; processability; wet skid resistance

米其林减少在加拿大的轮胎产量

中图分类号:TQ336.1;F27 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2014年3月20日报道:

米其林北美(加拿大)公司已经开始减少位于 Nova Scotia 省 Pictou County 厂轿车和轻型载重轮胎的产量。此次减产将持续到 2015 年 6 月 30 日。

该公司网站显示“北美小型汽车轮胎需求下降”是此次减产的背后原因。根据 2014 年《现代轮胎经销商时事》,位于 New Glasgow 的工厂日产能可为 8 000 条消费轮胎。

米其林表示不会关闭工厂,约 500 名员工将于 2015 年 7 月 1 日后继续在该厂工作。此外, Pictou County 厂轮胎生产的减少不会影响到米其林在 Nova Scotia 省的另外两家加拿大轮胎厂。Bridgewater 厂的日产能已经达到 14 000 条消费轮胎, Waterville 厂每天最多可以生产 5 000 条载重轮胎。

米其林表示所有 Pictou County 厂受影响的员工有 3 种选择:

- 转到 Pictou County 另外一个场所工作或者去米其林在 Nova Scotia 省的另一家工厂工作;
- 在米其林集团其他两家加拿大工厂工作;
- 提前退休。

由于意识到米其林 Pictou County 工厂是“当地经济的重要组成部分”,米其林加拿大公司正在推出米其林发展计划,即一个持续发展规划。米其林在北美已经有 8 年历史,其发展计划已经帮助 84 家小企业成长,并创造了 1 300 多个工作岗位。

米其林加拿大公司还表示,将投资 6 650 万加元来加强其 3 家位于 Nova Scotia 省的轮胎厂

的制造资源。此前米其林于 2005—2013 年期间已经向这 3 家工厂投资了 5.87 亿加元。

(赵敏摘译 吴秀兰校)

双钱轮胎提升速度级别到 F

中图分类号:TQ336.1;U463.341+.5 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2014年3月14日报道:

双钱公司已成功设计生产出两款具有“F”速度级别的 REM-8 高速移动式起重机轮胎。



图1 双钱 REM-8 轮胎

双钱将出售 14.00R25 和 16.00R25 REM-8 轮胎,速度可达 $80 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

“为了应对全球 OEM 合作伙伴的需求,我们在更大承载能力的基础上提供更好的高速操控性,”双钱集团美国子公司副总裁 Aaron Murphy 说。“双钱 REM-8 是极少数可以提供必要的承载能力,又具有高速度级别的轮胎。我们为 OEM 和替换胎市场经销商生产和提供这些轮胎的能力表明我们是技术先进的制造商,并致力于产品的不断更新。”

REM-8 高速移动式起重机轮胎的设计可为移动式起重机驾驶者提供在任何环境条件下的平稳行驶性和出色的牵引性能。

(吴淑华摘译 李静萍校)