

白炭黑分散剂 DST-100 在全钢载重子午线轮胎中的应用

谢上盛,方之峻,朱世杰

(双钱集团股份有限公司 双钱载重轮胎分公司,上海 200245)

摘要:研究白炭黑分散剂 DST-100 在全钢载重子午线轮胎中的应用。结果表明,在白炭黑配方中加入国产白炭黑分散剂 DST-100,可延长胶料的焦烧时间,改善白炭黑的分散性,提高胶料的加工性能,对硫化胶的物理性能无不良影响,降低压缩生热,其应用效果与进口白炭黑分散剂基本相当,且可降低生产成本。

关键词:白炭黑分散剂;全钢载重子午线轮胎;分散性;加工性能

中图分类号:TQ330.38⁺7;U463.341⁺.3/.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2015)07-0414-06

为了提高白炭黑在胶料中的分散性,改善胶料的加工性能,国内外科研工作者从不同方面进行了大量研究,如对白炭黑进行改性处理,开发提高白炭黑分散性的加工助剂,对白炭黑进行超细纳米化处理,开发与白炭黑相适应的橡胶品种。白炭黑分散剂的主要作用是改善胶料的加工性能,提高白炭黑在混炼胶中的分散均匀度。国外在白炭黑分散剂领域开展了广泛研究,并推出了一系列产品,如德国 S.S 公司的 EF-44 和莱茵公司的 ST。本工作主要研究国产白炭黑分散剂 DST-100 在全钢载重子午线轮胎中的应用,并与进口产品进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),STR20,泰国产品。沉淀法白炭黑,牌号 165Gr,罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品。偶联剂 Si69,江西宏柏化学科技有限公司产品。白炭黑分散剂:DST-100,无锡市东材科技有限公司产品;EF-44 和 ST,进口产品。

1.2 试验配方

NR 100,炭黑 N326 8,白炭黑 35,氧化锌 4,硬脂酸 1,偶联剂 Si69 3.8,防老剂 RD

0.8,防老剂 4020 0.8,防焦剂 CTP 0.15,硫黄 3.2,促进剂 NS 1.1,白炭黑分散剂 变品种、变量。

1.3 主要设备和仪器

Φ229 mm 开炼机,上海橡胶机械一厂产品;BB430 型密炼机,日本神户制钢公司产品;QLB-D 型平板硫化机,湖州橡胶机械厂产品;MV2000E 型门尼粘度仪、MDR2000 型硫化仪和 RPA2000 型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;LX-A 型硬度计,上海化工机械四厂产品;H10KS 型电子拉力机,美国 Hounsfield 公司产品;101A-1 型烘箱,上海实验仪器厂有限公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料在开炼机(速比为 1:1.35)上进行混炼,加料顺序为:NR→白炭黑、偶联剂 Si69、炭黑、分散剂→氧化锌等小料→促进剂、硫黄→出片。

大配合试验胶料采用两段混炼工艺在密炼机中进行混炼。一段混炼加料顺序为:NR→白炭黑、炭黑、偶联剂 Si69、分散剂→氧化锌等小料→排胶;二段混炼加料顺序为:一段混炼胶→促进剂、硫黄→排胶。

1.5 性能测试

加工性能:采用橡胶加工分析仪对硫化胶进行应变扫描,测试条件为:温度 60℃,频率 1

作者简介:谢上盛(1985—),男,广东湛江人,双钱集团股份有限公司双钱载重轮胎分公司助理工程师,学士,主要从事轮胎工艺管理与配方设计工作。

Hz,应变范围 1.4%~72%。

其他各项性能均按相应的企业或国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

白炭黑分散剂 DST-100 的理化分析结果见表 1。从表 1 可以看出,白炭黑分散剂 DST-100 的各项理化性能均达到企业标准要求。

2.2 小配合试验

2.2.1 白炭黑分散剂 DST-100 变量试验

白炭黑分散剂 DST-100 变量试验结果见表 2。

表 1 白炭黑分散剂 DST-100 的理化分析结果

项 目	实测值	企业标准
外观	浅黄色粒子	白色至浅黄色 粒子
加热减量(105 ℃×2 h)/%	0.25	≤3.0
灰分质量分数×10 ²	13.8	≤20.0

从表 2 可以看出:与未加白炭黑分散剂 DST-100 的胶料相比,加入白炭黑分散剂 DST-100 的胶料的门尼粘度、 M_L 和 M_H 减小,门尼焦烧时间、 t_{10} 、 t_{50} 和 t_{90} 均延长;老化前硫化胶的硬度减小,100%和 300%定伸应力、拉断伸长率和撕裂强度基本相当,拉伸强度增大;老化后硫化胶的 100%和300%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率

表 2 白炭黑分散剂 DST-100 变量试验结果

项 目	白炭黑分散剂 DST-100 用量/份							
	0		1		2		3	
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	69		68		65		58	
门尼焦烧时间(125 ℃)/min								
t_5	26.55		28.65		30.02		29.63	
t_{35}	34.95		38.06		38.80		38.20	
硫化仪数据(150 ℃)								
M_L /(dN·m)	5.50		4.95		4.76		3.87	
M_H /(dN·m)	39.25		34.41		35.85		33.10	
t_{10} /min	4.77		5.47		5.68		5.97	
t_{50} /min	7.77		8.94		9.05		9.37	
t_{90} /min	15.61		17.87		17.31		17.48	
硫化时间(150 ℃)/min	20	30	20	30	20	30	20	30
邵尔 A 型硬度/度	69	69	66	67	67	66	66	65
100%定伸应力/MPa	3.8	3.8	3.6	3.7	3.8	4.0	3.7	3.7
300%定伸应力/MPa	12.7	13.3	12.9	12.4	12.2	13.4	12.7	13.1
拉伸强度/MPa	27.2	26.6	28.9	27.2	28.1	28.1	28.4	27.2
拉断伸长率/%	496	492	516	512	528	508	520	492
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	83	78	92	81	86	87	81	75
压缩疲劳试验 ¹⁾								
温升/℃	14.6	14.3	13.2	11.9	12.6	12.9	12.4	11.6
永久变形/%	1.9	2.0	2.2	1.8	2.1	2.0	1.7	1.5
拉伸疲劳次数×10 ⁻⁴								
1 级裂口	3	3	3	3	4	3	3	4
6 级裂口	4	4	4	4	6	4	4	5
100 ℃×48 h 老化后								
100%定伸应力/MPa	5.5	5.8	4.9	5.1	5.1	5.2	4.9	4.9
300%定伸应力/MPa	17.0	16.7	16.2	16.8	16.8	16.9	16.0	16.6
拉伸强度/MPa	19.0	21.4	21.6	19.6	18.7	18.3	22.4	19.4
拉断伸长率/%	331	377	386	345	342	318	404	347
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	52	55	57	52	57	47	56	50
拉伸疲劳次数×10 ⁻⁴								
1 级裂口	2	1	3	1	3	3	2	1
6 级裂口	3	2	4	2	4	4	4	3

注:1)冲程 (4.45±0.03) mm;预应力 (1.00±0.03) MPa;恒温室温度 (55±1) ℃。

和撕裂强度基本相当;硫化胶的压缩生热降低,其中加入 3 份白炭黑分散剂 DST-100 的胶料压缩生热最低;硫化胶的耐屈挠性能略有提高,其中加入 2 份白炭黑剂 DST-100 的胶料耐屈挠性能最好。

2.2.2 白炭黑分散剂 DST-100 与其他分散剂对比试验

白炭黑分散剂 DST-100 与进口分散剂 EF-44 和 ST(用量均为 2 份)对比试验结果见表 3。

表 3 白炭黑分散剂 DST-100 与其他分散剂对比试验结果

项 目	空白		EF-44		ST		DST-100	
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	67		60		61		61	
门尼焦烧时间(125 ℃)/min								
t_5	30.30		32.68		31.70		34.05	
t_{35}	40.73		42.85		41.75		44.40	
硫化仪数据(150 ℃)								
$M_L/(dN \cdot m)$	4.43		4.03		3.46		4.06	
$M_H/(dN \cdot m)$	32.02		33.02		33.91		32.54	
t_{10}/min	5.35		6.05		5.56		6.34	
t_{50}/min	8.76		9.29		8.93		9.72	
t_{90}/min	16.64		16.35		16.50		17.80	
硫化时间(150 ℃)/min	20	30	20	30	20	30	20	30
邵尔 A 型硬度/度	64	64	64	63	63	64	65	65
100%定伸应力/MPa	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.7	2.8
300%定伸应力/MPa	11.4	12.0	11.7	11.4	11.6	11.8	10.4	11.7
拉伸强度/MPa	26.9	25.9	28.0	27.0	27.9	26.9	28.7	27.8
拉断伸长率/%	536	508	536	544	544	532	572	544
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	88	81	74	73	84	74	99	73
压缩疲劳试验 ¹⁾								
温升/℃	13.6	12.9	11.8	10.9	11.7	11.4	11.7	11.4
永久变形/%	2.5	2.4	2.2	1.9	2.1	2.0	2.1	2.0
拉伸疲劳次数×10 ⁻⁴								
1 级裂口	3	3	4	3	4	3	4	3
6 级裂口	4	4	7	4	6	4	6	5
100 ℃×48 h 老化后								
100%定伸应力/MPa	4.1	4.2	4.1	4.1	4.1	4.1	4.0	4.0
300%定伸应力/MPa	16.6	16.4	16.3	16.2	16.1	16.4	15.6	15.8
拉伸强度/MPa	24.0	22.2	22.9	22.3	20.4	22.1	21.8	20.0
拉断伸长率/%	411	392	403	385	374	386	398	366
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	64	56	56	63	64	62	54	65
拉伸疲劳次数×10 ⁻⁴								
1 级裂口	2	1	2	2	3	3	3	3
6 级裂口	3	2	4	3	4	5	4	4

注:同表 2。

从表 3 可以看出:与空白试样相比,加入白炭黑分散剂的胶料门尼粘度减小,门尼焦烧时间延长, M_L 减小;老化前后 3 种硫化胶的 100%和 300%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均基本相当;3 种硫化胶的压缩生热降低,耐屈挠性能提高。综合来看,白炭黑分散剂 DST-100 对胶料性能的影响与进口分散剂基本一致。

2.3 大配合试验

分别采用 2 份白炭黑分散剂 DST-100,EF-44 和 ST 进行大配合试验。

2.3.1 硫化特性和物理性能

白炭黑分散剂对胶料硫化特性和物理性能的影响如表 4 所示。

从表 4 可以看出:与空白试样相比,加入白炭

表 4 白炭黑分散剂对胶料性能的影响

项 目	空白		EF-44		ST		DST-100	
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	49		40		45		47	
门尼焦烧时间(125 ℃)/min								
t_5	21.08		28.73		28.33		29.52	
t_{35}	30.84		39.37		39.31		41.08	
硫化仪数据(150 ℃)								
M_L /(dN·m)	3.28		2.16		2.72		2.74	
M_H /(dN·m)	33.64		28.85		28.87		29.55	
t_{10} /min	4.11		6.05		5.75		6.07	
t_{50} /min	6.61		9.24		9.14		9.43	
t_{90} /min	12.68		16.62		16.81		17.13	
硫化时间(150 ℃)/min	20	30	20	30	20	30	20	30
邵尔 A 型硬度/度	62	65	61	62	62	64	61	62
100%定伸应力/MPa	2.5	2.6	2.4	2.4	2.2	2.4	2.4	2.3
300%定伸应力/MPa	10.9	11.5	10.7	11.2	9.8	10.9	10.6	10.7
拉伸强度/MPa	27.9	27.5	27.3	26.6	28.8	26.8	28.9	27.5
拉断伸长率/%	544	524	540	520	584	544	564	540
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	76	73	72	78	91	73	72	76
压缩疲劳试验 ¹⁾								
温升/℃	12.4	12.9	12.4	13.5	11.4	13.1	12.6	12.4
永久变形/%	1.9	1.5	2.7	1.8	1.9	1.8	1.7	1.5
拉伸疲劳次数×10 ⁻⁴								
1 级裂口	6	5	5	4	6	5	8	5
6 级裂口	8	6	8	6	8	6	12	6
100 ℃×48 h 老化后								
100%定伸应力/MPa	3.8	3.7	3.6	3.4	3.6	3.5	3.6	3.4
300%定伸应力/MPa	15.9	15.9	15.5	15.4	15.7	15.1	15.5	15.2
拉伸强度/MPa	21.9	20.9	22.6	17.8	26.4	23.9	21.8	20.7
拉断伸长率/%	381	377	408	336	460	435	409	386
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	50	48	50	50	57	48	52	52
拉伸疲劳次数×10 ⁻⁴								
1 级裂口	3	2	3	3	4	3	4	3
6 级裂口	4	3	6	4	6	4	7	6

注:同表 2。

黑分散剂的胶料门尼粘度减小,其中 EF-44 胶料的降幅最大;胶料的门尼焦烧时间、 t_{10} 、 t_{50} 和 t_{90} 均延长, M_L 和 M_H 减小;老化前后硫化胶的 100% 和 300%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度变化不大;耐压缩疲劳性能基本相当;耐屈挠性能提高,其中白炭黑分散剂 DST-100 的改善效果最好。综合来看,加入白炭黑分散剂 DST-100 不会对胶料产生不良影响,其效果与进口分散剂相当。

2.3.2 加工性能

2.3.2.1 混炼工艺

空白试样在第 1 次压压砣时电流很高,加入白炭黑分散剂的胶料功率均低于空白试样。这是

由于分散剂和胶料、白炭黑一起加入,在未压压砣前白炭黑和分散剂在低剪切力作用下快速结合,减少了白炭黑的聚集,促进了白炭黑的分散。白炭黑分散剂 DST-100 对胶料混炼工艺的影响与进口分散剂一致。

Payne 效应的高低可用低应变到高应变时的剪切储能模量(G')变化幅度即 $\Delta G'$ 来表征, $\Delta G'$ 越大,Payne 效应越高,填料分散性越差,即填料聚集体间的相互作用越大,网络化程度越高,同时填料与橡胶的相互作用越小。

采用橡胶加工分析仪对硫化胶进行应变扫描。白炭黑分散剂对硫化胶 G' -应变(ϵ)关系曲线的影响如图 1 所示。

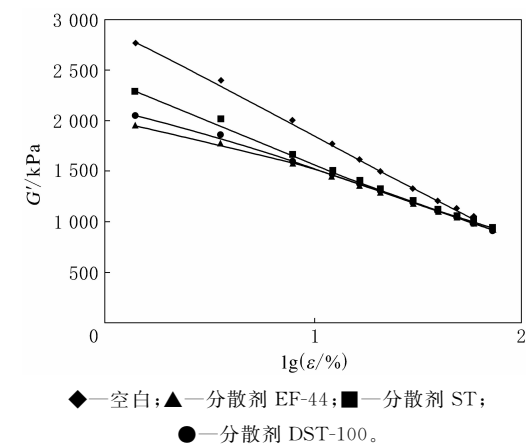


图1 白炭黑分散剂对硫化胶 G' - $\lg \epsilon$ 曲线的影响

从图1可以看出,各硫化胶的 G' 均随应变的增大而呈减小趋势,这是由于白炭黑网络结构被破坏以及白炭黑与NR基体间的界面滑移所致。加入白炭黑分散剂的胶料 $\Delta G'$ 均小于空白试样,其中加入进口分散剂EF-44的胶料 $\Delta G'$ 最小,国产分散剂DST-100的胶料次之。说明加入白炭黑分散剂可以改善填料分散性,国产分散剂DST-100的改善效果与进口分散剂EF-44接近。

2.3.2.2 流动性

采用毛细管流变仪对胶料的流动性进行分析。空白试样和加入白炭黑分散剂EF-44,ST和DST-100的胶料剪切粘度分别为5 469,4 740,5 093和4 841 Pa·s。可以看出,加入白炭黑分散剂的胶料流动性明显改善,在相同剪切速率下,白炭黑分散剂EF-44,ST和DST-100的胶料剪切粘度分别下降了13%,7%和11%。国产白炭黑分散剂DST-100对胶料流动性的改善效果接近进口分散剂EF-44。

2.3.2.3 挤出工艺

白炭黑分散剂对11R22.5规格轮胎垫胶挤

出工艺的影响如表5所示。

从表5可以看出,与空白试样相比,加入白炭黑分散剂的胶料排胶温度降低,挤出加工性能改善,解决了胶料的破边问题,同时可以减小挤出垫胶部件的边缘厚度,其中加入白炭黑分散剂DST-100与EF-44的效果较好。

表5 白炭黑分散剂对垫胶挤出工艺的影响

项 目	空白	EF-44	ST	DST-100
挤出速度/($\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$)	11	11	11	11
排胶温度/ $^{\circ}\text{C}$	86.0	84.6	83.7	83.0
破边情况	A	B	C	B
边缘厚度/mm	2.11	1.56	1.64	1.58

注:A—左右两边都破边,破口最大40 mm;B—左右两边都不破边;C—左边一边不破边,右边一边破边,破口最大3 mm。

2.4 成本分析

以年产能力为280万条全钢载重轮胎计算,每条轮胎使用约2 kg垫胶,每千克胶料含13 g白炭黑分散剂,一年需要使用72.8 t白炭黑分散剂。国产白炭黑分散剂DST-100的价格为2.1万元·t⁻¹,进口白炭黑分散剂的价格约为2.7万元·t⁻¹,若以国产白炭黑分散剂DST-100替代进口白炭黑分散剂,则每年可节约43.68万元。

3 结论

- (1)与空白试样相比,加入白炭黑分散剂DST-100的胶料门尼粘度减小,门尼焦烧时间和 t_{90} 延长;硫化胶的物理性能变化不大,压缩生热降低,耐屈挠性能提高。
- (2)以国产白炭黑分散剂DST-100等量替代进口分散剂,可改善胶料的加工性能和填料分散性,降低生产成本。

收稿日期:2015-01-26

Application of Silica Dispersing Agent DST-100 in Truck and Bus Radial Tire

XIE Shang-sheng, FANG Zhi-jun, ZHU Shi-jie

(Double Coin Holdings Ltd, Shanghai 200245, China)

Abstract: The application of silica dispersing agent DST-100 in truck and bus radial tire was investigated. The results showed that, by adding DST-100 in the silica filled compound, the scorch time of

the compound extended, the dispersion of silica and processing property were improved, the physical properties of the vulcanizates changed little, and the compression heat build-up decreased. The application effect of domestic silica dispersing agent DST-100 was similar to imported silica dispersing agents, and the cost was lower.

Key words: silica dispersing agent; truck and bus radial tire; dispersion; processing property

米其林推出新款百路驰超高性能轮胎

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)2015年3月4日报道:

米其林新款百路驰品牌 g-Force Comp-2 A/S 系列轮胎(见图 1)推出更多规格,比上一代产品更耐用、具有更多全天候性能。米其林北美公司声称,该超高性能(UHP)轮胎于 2015 年 4 月 1 日在美国和加拿大上市。



图 1 g-Force Comp-2 A/S 系列轮胎

Z 速度级别的轮胎先发布 33 个规格,覆盖 2/3 的市场。至 2016 年第 1 季度末,共将推出 59 个规格,覆盖 89% 的市场。米其林 Z 速度级别产品目录正在增加 31 个新规格,轮辋尺寸范围为 406.4~558.8 mm(16~22 英寸)。

百路驰品牌 UHP 轮胎市场部经理 Marcus Wilson 表示,更大的轮辋直径是原配胎的趋势,因此希望能够拥有第 1 批原配规格替换胎。

米其林计划终止 Z 速度级别 g-Force Super Sport A/S 系列轮胎的生产,取代这些产品的是 Comp-2 系列轮胎。H 和 V 速度级别的 Super Sport A/S 系列轮胎将继续生产至 2016 年,将被新一代 Advantage T/A 系列轮胎替代。

新轮胎将适用于各种车辆,包括美国动力强大车以及欧洲和亚洲豪华车等。与上代产品实行

56 350 km(35 000 英里)胎面磨损里程保证相比,Comp-2 系列轮胎实行 72 450 km(45 000 英里)保证。

Wilson 声称,新轮胎可赋予司机以下能力:加速更快、制动距离更短、全天候保持控制。这不仅仅是一条为性能追求者而设计的超高性能轮胎,而且是适用于所有人的超高性能轮胎,其在下雨、寒冷、小雪或干燥路面条件下均具有高性能。

新轮胎在性能和价格方面的主要竞争对手是优科豪马的 Avid Envigor 和 General G-Max A/S 03 系列轮胎以及韩泰的 Ventus S1 Noble2 系列轮胎。这些轮胎的厂商建议零售价平均为 162 美元。Wilson 表示,与当前供应的 Super Sport 系列轮胎相比,Comp-2 系列轮胎会更便宜、更能产生利润。制造工艺的改进使公司能够给轮胎经销商提供一个较低的价格。与目前市场上的产品相比,其较低价格能产生更大的利润。但是由于技术进步和新规格轮胎产品,公司认为可以要求稍高的零售价格,因此给经销商创造了获取更多利润的机会。

Wilson 说:“这将是至今为止我们提供的最好的超高性能全天候轮胎。与主要竞争对手相比,它会给你提供最好的干、湿地牵引和制动性能,同时赋予比主要竞争对手更好的雪地牵引性能。对于正在寻求一个或几个产品线的经销商而言,我们的产品将覆盖 89% 的市场。”

米其林将于 2015 年 4—8 月间在全美国 20 个地方向经销商展示 Comp-2 系列轮胎。首站主题为“你是个充分驾驶者吗?”的展示将在加利福尼亚州 San Jose 举办。

(赵 敏摘译 吴秀兰校)