

白炭黑分散剂H60EF在轮胎胎面胶中的应用

赵红霞^{1,2}, 宋彦哲^{1,2}, 马德龙^{1,2}, 杜孟成^{1,2}

(1. 山东阳谷华泰化工股份有限公司, 山东 阳谷 252300; 2. 国家橡胶助剂工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

摘要: 研究白炭黑分散剂H60EF在轮胎胎面胶中的应用。结果表明: 在高填充白炭黑胶料中加入白炭黑分散剂H60EF, 可以明显改善白炭黑的分散性, 提高胶料的加工性能和流动性, 降低混炼能耗; 同时可以提高硫化胶的耐磨性能和抗湿滑性能, 降低动态压缩疲劳温升; 相应成品轮胎的耐久性能得到较大提高。

关键词: 胎面胶; 白炭黑; 白炭黑分散剂H60EF; 流动性; 分散性; 抗湿滑性能; 耐久性能

中图分类号: TQ336.1; TQ330.38⁺7

文章编号: 1006-8171(2019)09-0554-05

文献标志码: A

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2019.09.0554

白炭黑是制造低滚动阻力绿色轮胎的理想材料, 由于白炭黑部分或全部替代炭黑作为补强剂用于轮胎胎面胶中, 使轮胎的滚动阻力、湿路面抓着力和制动性能同时得到改善, 因此白炭黑也成为改善轮胎冬季性能的最佳材料^[1]。虽然白炭黑赋予硫化胶良好的使用性能, 但因具有强极性, 导致其与烃类橡胶分子相容性差, 在胶料中极易团聚, 造成胶料加工性能差。为改善白炭黑填充胶料的加工性能, 常在胶料中加入白炭黑分散剂。

白炭黑分散剂作为一种加工助剂, 其主要作用是改善胶料的加工性能, 有效降低填料之间的相互作用, 使白炭黑快速混入, 提高白炭黑在混炼胶中的均匀程度和分散程度。目前市场上白炭黑分散剂牌号复杂繁多, 从其有效组分看, 有纯锌皂、复合皂、锌皂与酯复配及脂肪酸胺四大类。这些白炭黑分散剂应用于轮胎加工中, 对胶料物理性能的影响差别不大。为了研究白炭黑分散剂之间的细微差别, 国内外科研工作者做了大量的深入研究, 得出不同白炭黑分散剂在同胶种配方中对混炼胶外观存在较大影响。本实验室得出的不同白炭黑分散剂对混炼胶外观的影响如图1所示。胶片边缘毛刺多, 说明该分散剂在生胶混炼过程中对胶料的润滑性较差, 胶料流动性差。从

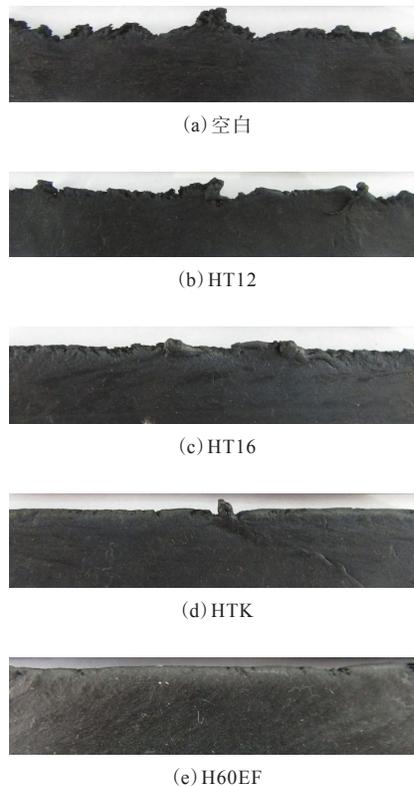


图1 不同白炭黑分散剂对混炼胶外观的影响

图1可以看出, 试验配方相同时, 相对于空白试样, 白炭黑分散剂对胶料的润滑性从好到差依次为H60EF, HTK, HT16和HT12。

白炭黑分散剂H60EF是以锌皂为主的脂肪酸衍生物的混合物, 外观为浅棕色颗粒, 其能够改善高填充白色填料的分散性, 使胶料具有优异的流动性和润滑性; 提高白炭黑在胶料中的分散性和

作者简介: 赵红霞(1979—), 女, 山东聊城人, 山东阳谷华泰化工股份有限公司工程师, 学士, 主要从事橡胶助剂应用及绿色环保替代新材料研究。

E-mail: zhaohongxia2017@163.com

分散均匀程度,使胶料的物理性能得到改善。本工作主要研究白炭黑分散剂H60EF在轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),牌号SCR5,云南农垦集团有限责任公司产品;炭黑N330,美国卡博特公司产品;白炭黑,牌号N175,罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品;氧化锌-80、白炭黑分散剂H60EF、促进剂TBBS-80和硫化剂S-80,山东阳谷华泰化工股份有限公司产品。

1.2 配方

1.2.1 小配合试验

1[#](空白试样)配方:NR 100,炭黑N330 40,白炭黑N175 20,偶联剂Si69 6.5,氧化锌 3,硬脂酸 1.5,环保芳烃油 8,防老剂4020 1,防老剂RD 1,硫化剂S-80 2.5,促进剂TBBS-80 1.25,其他 4。

2[#]配方加入2份白炭黑分散剂H60EF,其余组分及用量同1[#]配方。

1.2.2 大配合试验

生产配方:NR 100,炭黑N330 45,白炭黑N175 30,偶联剂Si69 6.5,氧化锌 5,硬脂酸 2,环保芳烃油 8,防老剂4020 1,防老剂RD 1,硫化剂S-80 2.5,促进剂TBBS-80 1.25,其他 4。

试验配方加入2份白炭黑分散剂H60EF,其余组分及用量同生产配方。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机和X(S)M-1.5L型密炼机,青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品;GK270型密炼机,东莞中宏机械有限公司产品;MV2000型门尼粘度计和MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;HS-100T-RTMO型平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;INSTRON3365型电子材料万能试验机,美国英斯特朗公司产品;GT-7017-NM型热氧老化试验机、GT-7012-D型辊筒磨耗试验机和GT-7024-RE型橡胶回弹性测试仪,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;YS-III型动态压缩

生热试验机,北京澳玛琦科技发展有限公司产品;JSM6700F型扫描电子显微镜(SEM),日本JE-OL公司产品;DMA242型动态热机械分析仪,德国耐驰公司产品。

1.4 混炼工艺

1.4.1 小配合试验

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X(S)M-1.5L型密炼机中进行,转子转速为 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,一段混炼工艺为生胶→白炭黑分散剂、氧化锌、硬脂酸等小料→炭黑、白炭黑、环保芳烃油→ $(150 \pm 3)^\circ\text{C}$ 排胶,室温下停放24 h;二段混炼工艺为一段混炼胶→ $(140 \pm 3)^\circ\text{C}$ 排胶,室温下停放24 h;三段混炼在开炼机上进行,取二段混炼胶在开炼机上在3 mm辊距下包辊1 min,加入硫化剂和促进剂,吃料1 min,左右3/4切割各2次,最小辊距打6个三角包,3 mm辊距打4个卷,下片停放待测。

1.4.2 大配合试验

大配合试验胶料采用两段混炼工艺混炼,均在GK270型密炼机中进行。一段混炼转子转速为 $45 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,加料顺序为生胶→白炭黑分散剂等小料→炭黑、白炭黑、环保芳烃油→排胶,挤出下片;二段混炼转子转速为 $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,加料顺序为一段混炼胶→硫化剂、促进剂(提压砣2—3次)→排胶至开炼机上翻转4个来回下片。

1.5 性能测试

胶料的各项性能均按照相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

白炭黑分散剂H60EF的理化性质如表1所示。

表1 白炭黑分散剂H60EF的理化性质

项 目	实测值	指标值 ¹⁾
外观(琥珀色锭剂)	琥珀色	琥珀色
熔点(毛细管法)/ $^\circ\text{C}$	96.8	90.0~100.0
灰分质量分数	0.146	0.135~0.155
锌质量分数	0.086	0.080~0.090
密度(比重天平法)/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.07	≈ 1.07

注:1) 山东阳谷华泰化工股份有限公司企业标准 Q/1500SYH001—2016。

从表1可以看出,白炭黑分散剂H60EF的理化性质符合企业标准要求。

2.2 小配合试验

2.2.1 混炼工艺

白炭黑分散剂H60EF对小配合试验二段混炼胶混炼工艺的影响如表2所示。

表2 白炭黑分散剂H60EF对小配合试验二段混炼胶混炼工艺的影响

项 目	配方编号	
	1 [#]	2 [#]
混炼时间/s	120	110
混炼能耗/MJ	113.4	73.8
胶料注入速率/(mm ³ ·s ⁻¹)	45.5	26.2
排胶温度/℃	165	141
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	85	74

注:试验条件为温度 100℃,频率 0.5 Hz,应变 0.56%~100%。

从表2可以看出,与1[#]配方二段混炼胶相比,2[#]配方二段混炼胶的排胶温度降低了24℃,混炼能耗降低了约35%,门尼粘度下降了11个单位值。这是由于白炭黑分散剂H60EF中的脂肪酸金属皂盐具有良好的塑解性、润滑性以及和橡胶的相容性,另外白炭黑分散剂H60EF中的活性剂在橡胶塑炼过程中可显著降低胶料的门尼粘度,缩短炼胶时间。这说明白炭黑分散剂H60EF在生产中能够减小混炼能耗,降低生产成本,提高螺杆挤出时的生产效率。

2.2.2 加工性能

白炭黑分散剂H60EF对小配合试验胶料加工性能的影响如表3所示。

从表3可以看出,与1[#]配方胶料相比,2[#]配方胶料的门尼粘度明显降低,这与表2试验结果吻合,

表3 白炭黑分散剂H60EF对小配合试验胶料加工性能的影响

项 目	配方编号	
	1 [#]	2 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	62	51
127℃门尼焦烧时间 t_5 /min	27.54	25.01
硫化仪数据(151℃)		
F_L /(dN·m)	2.73	2.15
F_{max} /(dN·m)	17.74	18.94
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	15.01	16.79
t_{10} /min	5.61	4.80
t_{90} /min	14.56	11.30

但门尼焦烧时间略有缩短。

胶料的 F_L 小,通常说明填料之间相互作用较弱,胶料流动性较好; $F_{max}-F_L$ 值大,说明胶料的交联密度较大。从表3可以看出:与1[#]配方胶料相比,2[#]配方胶料的 F_L 减小, $F_{max}-F_L$ 值略有增大,说明加入白炭黑分散剂H60EF增大了胶料的流动性;工艺正硫化时间 t_{90} 缩短,是由于白炭黑分散剂H60EF作为表面活性剂覆盖在白炭黑粒子表面,减少了对促进剂的吸附,增大了硫化速率。

2.2.3 物理性能

白炭黑分散剂H60EF对小配合试验硫化胶物理性能的影响如表4所示。

表4 白炭黑分散剂H60EF对小配合试验硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号	
	1 [#]	2 [#]
邵尔A型硬度/度	69	69
100%定伸应力/MPa	5.4	5.2
300%定伸应力/MPa	13.9	13.6
拉伸强度/MPa	22.8	22.4
拉断伸长率/%	430	478
补强指数 ¹⁾	2.57	2.62
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	50	55
回弹值/%	40	42
DIN磨耗量/cm ³	0.158	0.132
压缩疲劳温升 ²⁾ /℃	35	30
损耗因子(tan δ) ³⁾		
0℃	0.456	0.482
60℃	0.195	0.189
100℃×48h热空气老化后		
邵尔A型硬度/度	74	73
100%定伸应力/MPa	11.2	11.9
拉伸强度/MPa	18.5	17.2
拉断伸长率/%	382	368
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	32	39

注:硫化条件为151℃×20 min。1)补强指数为300%定伸应力与100%定伸应力之比;2)冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa,时间 25 min,温度 55℃;3)应变 0.5%,频率 10 Hz。

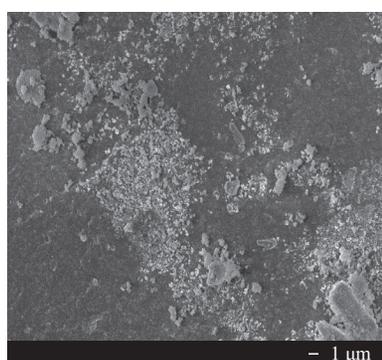
从表4可以看出:与1[#]配方硫化胶相比,2[#]配方硫化胶的拉断伸长率和撕裂强度有所增大,拉伸强度和定伸应力虽有所减小,但补强指数增大,硫化胶物理性能可在适当硫化速度下恢复;DIN磨耗量减小,动态疲劳温升下降,说明白炭黑分散剂H60EF可以提高硫化胶的耐磨性能和耐疲劳性能,延长疲劳破坏寿命;其他物理性能相当。

根据温度-时间迭加原理,粘弹性与温度的相

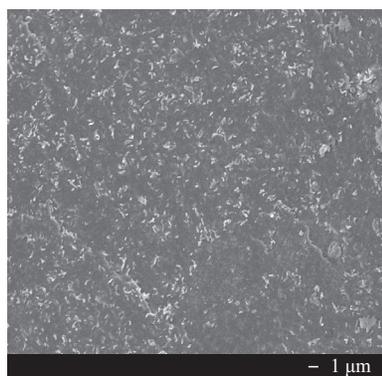
互关系可用来预测轮胎胎面胶的滚动阻力和抗湿滑性能^[2]。0℃时的 $\tan\delta$ 表征轮胎的抗湿滑性能,其值越大,抗湿滑性能越好,一般为0.40~0.50时有很好的抗湿滑性能;60℃时的 $\tan\delta$ 表征轮胎的滚动阻力,其值越小,滚动阻力越低,一般为0.20左右有很低的滚动阻力。对于冬季轮胎和高性能子午线轮胎,这两项数据十分重要^[3]。从表4还可以看出:与1[#]配方硫化胶相比,2[#]配方硫化胶0℃时的 $\tan\delta$ 值明显增大;60℃时的 $\tan\delta$ 值略有减小。这说明白炭黑分散剂H60EF能够提高硫化胶的抗湿滑性能,对硫化胶的滚动阻力略有改善。

2.2.4 白炭黑分散性

两种配方胶料的SEM照片如图2所示。



(a) 1[#]配方



(b) 2[#]配方

图2 两种配方胶料的SEM照片(放大3 000倍)

从图2(a)可以观察到多个未分散的白炭黑团粒,而从图2(b)可以看出白炭黑分散剂H60EF明显改善白炭黑在胶料中分散困难产生的结团现象,使白炭黑均匀分散。这是由于白炭黑分散剂H60EF中的不饱和脂肪酸金属皂盐具有良好的浸

润性,降低了白炭黑极性,提高了其在白炭黑和橡胶界面的乳化分散功能;活性剂也可对白炭黑表面活化改性,提高其相容性;脂肪酸酯的极性介于脂肪酸金属皂盐和非极性橡胶之间,可起到界面粘合剂的作用,提高脂肪酸金属皂盐与橡胶的相互作用,使强极性物质在非极性橡胶中稳定分散,不返粘。因此白炭黑与橡胶的接触面积和相容性大幅提高,结合胶的含量明显增大,胶料的综合性能得到大幅改善。

2.3 大配合试验

为进一步考察白炭黑分散剂H60EF的应用性能,进行了大配合试验,结果如表5所示。

表5 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℃]	55	65
127℃门尼焦烧时间 t_5 /min	27.63	30.15
硫化仪数据(151℃)		
F_L /(dN·m)	2.43	3.02
F_{max} /(dN·m)	20.36	19.25
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	17.93	16.23
t_{10} /min	5.13	6.03
t_{90} /min	13.02	16.35
硫化胶性能(151℃×20 min)		
邵尔A型硬度/度	71	71
100%定伸应力/MPa	7.8	8.3
200%定伸应力/MPa	13.5	13.9
拉伸强度/MPa	23.8	24.1
拉断伸长率/%	521	482
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	68	62
回弹值/%	48	46
DIN磨耗量/cm ³	0.152	0.176
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	38	45
100℃×48 h热空气老化后		
邵尔A型硬度/度	76	77
100%定伸应力/MPa	12.0	12.3
拉伸强度/MPa	16.9	18.1
拉断伸长率/%	453	425
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	46	41

注:1)冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa,时间 25 min,温度 55℃。

从表5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。

2.4 成品性能

采用试验配方胎面胶试制一批185/60R14 82H子午线轮胎进行耐久性试验,结果如表6所示。

表6 成品轮胎耐久性试验结果

项 目	试验轮胎	生产轮胎
试验速度/(km·h ⁻¹)	120	120
累计行驶时间/h	84.06	77.86
试验结束时轮胎状况	肩空	肩空

注:34 h以内按国家标准进行,测试速度为120 km·h⁻¹,充气压力为179 kPa,3阶段负荷分别为404,428和475 kg,34 h测试结束后轮胎停放2 h,然后在负荷475 kg、充气压力138 kPa和速度120 km·h⁻¹条件下继续测试,直至破坏。

从表6可以得出,试验轮胎的耐久性能优于生产轮胎,这是由于在轮胎胎面胶中添加白炭黑分散剂H60EF,可以改善填充补强材料白炭黑及炭黑的分散性,使得补强材料与橡胶结合得更好;降低了胶料的疲劳生热,因此提高了轮胎的耐久性能。

3 结论

(1) 在轮胎胎面胶配方中加入白炭黑分散剂

H60EF,可以明显提高混炼胶中白炭黑分散性,降低胶料门尼粘度,提高胶料的加工性能和流动性,在混炼、压延、挤出时降低能耗,节约生产成本。

(2) 白炭黑分散剂H60EF对硫化胶物理性能具有改善作用,可以提高硫化胶的撕裂强度和耐磨性能,降低动态压缩疲劳温升,提高耐疲劳性能。

(3) 白炭黑分散剂H60EF可以明显提高胎面胶的抗湿滑性能,大幅提高相应成品轮胎的耐久性能,是发展“绿色轮胎”的优良加工助剂。

参考文献:

- [1] 王俭,刘力.不同结构白炭黑对绿色轮胎胎面胶性能的影响[J].橡胶工业,2019,66(2):106-110.
- [2] 江晓兰.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.
- [3] 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.

收稿日期:2019-04-16

Application of Silica Dispersing Agent H60EF in Tire Tread Compound

ZHAO Hongxia^{1,2}, SONG Yanzhe^{1,2}, MA Delong^{1,2}, DU Mengcheng^{1,2}

(1. Shandong Yanggu Huatai Chemical Co., Ltd, Yanggu 252300, China; 2. National Engineering Technology Research Center of Rubber Additives, Yanggu 252300, China)

Abstract: The application of silica dispersing agent H60EF in the formulation of tire tread compound was studied. The results showed that adding silica dispersing agent H60EF to highly-filled silica compound, the dispersion of silica, processing property and fluidity of the rubber compound were improved significantly, the energy consumption of mixing was reduced, the wear resistance and wet skid resistance of the vulcanizates were improved, and the temperature increase of the cured compound during dynamic compression fatigue test was reduced. In addition, the durability of the finished tire was greatly improved.

Key words: tread compound; silica; silica dispersing agent H60EF; fluidity; dispersibility; wet skid resistance; durability

汽车轮胎花纹图像直线识别系统

由公安部交通管理科学研究所申请的专利(公开号 CN109614868A,公开日期 2019-04-12)“汽车轮胎花纹图像直线识别系统”,涉及的识别系统包括:轮胎花纹图像预处理模块,用于对获取的轮胎花纹图像进行预处理,输出单周期图像花纹特征的二值图像;轮胎花纹图像的直线识别模块,用于识别轮胎花纹图像预处理模块输出

的单周期图像花纹特征的二值图像中的单条直线或多条直线;直线方程及共面直线间位置关系解算模块,用于对识别的直线进行数值化解析,解算直线方程和多条共面直线的位置关系。本发明能够识别汽车轮胎花纹图像中的直线特征,为交通事故中肇事逃逸车辆的甄别提供分析工具。

(本刊编辑部 储 民)