

# 不含锌白炭黑分散剂在白炭黑填充胶料中的应用

张新建<sup>1,2</sup>, 赵 菲<sup>1\*</sup>

(1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 山东金宇轮胎有限公司, 山东 东营 257300)

**摘要:** 研究不含锌白炭黑分散剂对白炭黑填充胶料性能的影响。结果表明: 白炭黑分散剂FNS-924不含锌, 主要成分为脂肪酸和酯类的混合物; 随着白炭黑分散剂FNS-924用量的增大, 混炼胶流动性提高, 加工性能改善; 随着白炭黑分散剂FNS-924用量的增大, 白炭黑分散性改善, 硫化胶的硬度、定伸应力和拉伸强度降低, 拉伸伸长率提高, 滚动阻力和生热降低。

**关键词:** 白炭黑; 不含锌; 白炭黑分散剂; 加工性能; 分散性; 滚动阻力

**中图分类号:** TQ330.38<sup>+</sup>3/<sup>+</sup>5

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1006-8171(2019)12-0735-04

**DOI:** 10.12135/j.issn.1006-8171.2019.12.0735



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

自1992年米其林公司制造出全部使用白炭黑的绿色轮胎以来, 白炭黑便被证明是制造低滚动阻力轮胎的理想填料<sup>[1]</sup>。2012年11月起欧盟实施EC1222/2009《有关燃油效率及其他基本参数的轮胎标签》的技术法规, 加快了绿色轮胎在我国推进的步伐, 白炭黑的用量也大幅度提高。

白炭黑具有粒径小、比表面积大、表面极性大的特点, 在橡胶中难以湿润和分散。虽然硅烷偶联剂能有效降低填料-填料之间的相互作用<sup>[2]</sup>, 提高胶料性能, 但对于白炭黑用量大的胶料来说, 白炭黑胶料的加工仍然很困难。

白炭黑分散剂的主要作用是改善胶料的加工性能, 在偶联剂用量很小的情况下能有效减小填料-填料之间的相互作用, 显著降低混炼胶的门尼粘度, 使白炭黑快速混入, 提高混炼效率, 改善白炭黑在胶料中的分散程度和分散均匀性, 且胶料的物理性能和加工性能及成品的成型性能良好<sup>[3]</sup>。

白炭黑分散剂主要由酯、醇、锌皂、表面活性剂等制备而成。酯和醇对白炭黑表面的羟基有一定屏蔽作用, 可以改善胶料中白炭黑的分散性, 并具有良好的润滑作用, 有助于提高胶料的流动性。锌离子与硅醇基的反应会减弱白炭黑聚集形成网络的趋势, 从而降低胶料的门尼粘度。如果白炭黑表面的活性硅醇基与锌离子反应时间足够长, 活性

硅醇基最终将获取所有锌离子, 使之无法参与硫化反应, 从而影响白炭黑与硅烷偶联剂的化学反应, 降低白炭黑的硅烷化反应程度<sup>[4-5]</sup>。

本工作研究一种不含锌的白炭黑分散剂对于白炭黑填充胶料性能的影响, 为开发高性能轮胎用胎面胶提供思路。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

溶聚丁苯橡胶(SSBR), 牌号2557s, 充油量为37.5份, 中国石油独山子石化公司产品; 高分散性白炭黑, 牌号NEWSIL 1165MP, 确成硅化学股份有限公司产品; 白炭黑分散剂, 牌号FNS-924, 青岛联康油脂制品有限公司产品。

### 1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

### 1.3 主要设备和仪器

XSM-1.5型智能实验密炼机、XK-160型开炼

表1 试验配方

组 分	配方1	配方2	配方3	配方4
SSBR	137.5	137.5	137.5	137.5
氧化锌	3	3	3	3
硬脂酸	2	2	2	2
炭黑N330	5	5	5	5
高分散白炭黑	80	80	80	80
硅烷偶联剂	0	6.4	6.4	6.4
白炭黑分散剂	0	1	3	5
其他	12.1	12.1	12.1	12.1

**作者简介:** 张新建(1985—), 男, 山东东营人, 青岛科技大学在职硕士研究生, 主要从事轮胎材料应用研究工作。

\*通信联系人(zhaofeifei100@163.com)

机、XLB500-30型平板硫化机,青岛科高橡塑机械科技装备有限公司产品;GK420NM型密炼机,德国克虏伯公司产品;MDR2000型流变仪、MV2000型门尼粘度计、RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;5965型电子拉力机,美国英斯特朗公司产品;热老化箱,无锡科莱姆公司产品;HPE型硬度计,德国博锐公司产品;GX-5028型DIN磨损试验机,高鑫检测设备有限公司产品;动态热机械分析(DMA)仪,瑞士梅特勒-托利多公司产品。

#### 1.4 混炼工艺

胶料混炼分3段进行。一段混炼在密炼机中进行,转子转速为 $75 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,混炼工艺为:生胶(30 s)→炭黑和1/2白炭黑、硅烷偶联剂、白炭黑分散剂(90 s)→1/4白炭黑(90 s)→清扫(120 s)→排胶( $145 \text{ }^\circ\text{C}$ )。二段混炼在密炼机中进行,转子转速为 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,混炼工艺为:一段混炼胶(30 s)→1/4白炭黑和小料(60 s)→清扫(60 s)→提压砵→压砵(120 s)→排胶( $145 \text{ }^\circ\text{C}$ )。三段混炼在开炼机上进行,辊温为 $(50 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$ ,混炼工艺为:二段混炼胶→硫黄→混炼均匀→下片。

#### 1.5 性能测试

DMA测试采用剪切模式,温度为 $-20 \sim 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ,应变为0.14%,频率为10 Hz,升温速率为 $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ;温度为 $10 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,应变为0.7%,频率为10 Hz,升温速率为 $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

胶料其他性能均按相应国家标准进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 白炭黑分散剂的性能

#### 2.1.1 理化性能

白炭黑分散剂FNS-924的理化性能见表2。

从表2可以看出,白炭黑分散剂FNS-924不含锌,其他理化性能满足企业标准要求。

表2 白炭黑分散剂FNS-924的理化性能

项 目	测试值	企业标准
熔点/ $^\circ\text{C}$	76	73~83
灰分质量分数 $\times 10^2$	0.07	$\leq 1.0$
加热减量( $70 \text{ }^\circ\text{C} \times 120 \text{ min}$ )/%	0.06	$\leq 1.0$
锌质量分数 $\times 10^2$	0	0

### 2.1.2 红外光谱

白炭黑分散剂FNS-924的红外光谱见图1。

从图1可以看出,波数 $2\ 800 \sim 3\ 000 \text{ cm}^{-1}$ 处为烷基C—H伸缩振动吸收峰, $1\ 281$ 和 $1\ 137 \text{ cm}^{-1}$ 处为C—O—C伸缩振动吸收峰,其中 $1\ 281 \text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰为典型的酯类吸收峰。 $3\ 269 \text{ cm}^{-1}$ 处为—OH伸缩振动吸收峰, $908 \text{ cm}^{-1}$ 处为O—H键的面外弯曲振动吸收峰, $1\ 704 \text{ cm}^{-1}$ 处为羰基吸收峰,为典型羧酸类吸收峰。分析认为,白炭黑分散剂FNS-924的主要成分为脂肪酸和酯类的混合物。

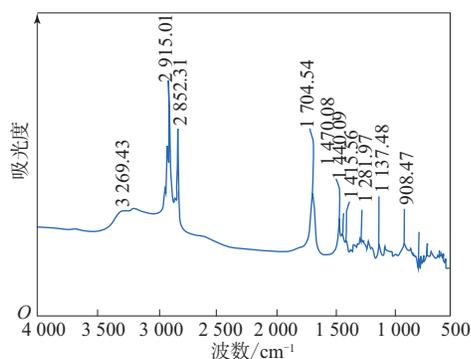


图1 白炭黑分散剂FNS-924的红外光谱

### 2.2 混炼胶性能

#### 2.2.1 门尼粘度和硫化特性

混炼胶的门尼粘度和硫化特性见表3。

表3 混炼胶的门尼粘度和硫化特性

项 目	配方1	配方2	配方3	配方4
门尼粘度[ML(1+4)100 $^\circ\text{C}$ ]	58	56	53	47
门尼焦烧时间 $t_5$ ( $125 \text{ }^\circ\text{C}$ )	24.1	24.5	23.8	23.6
硫化仪数据( $160 \text{ }^\circ\text{C}$ )				
$F_L$ /( $\text{dN} \cdot \text{m}$ )	2.1	2.0	1.9	1.9
$F_{\text{max}}$ /( $\text{dN} \cdot \text{m}$ )	25.8	25.6	23.9	22.7
$t_{10}$ /min	2.0	2.1	2.0	2.0
$t_{30}$ /min	5.7	5.6	5.6	5.7
$t_{90}$ /min	12.2	12.3	12.1	12.0

从表3可以看出,随着白炭黑分散剂用量的增大,混炼胶的门尼粘度和 $F_{\text{max}}$ 降低,说明白炭黑分散剂具有良好的润滑作用,胶料流动性提高。

#### 2.2.2 RPA分析

Panye效应表明,在小应变下,混炼胶的储能模量( $G'$ )与填料团簇附近弱物理键的破坏相关。这是由于在小应变下,填料-填料之间的作用力首先被破坏,这种作用力越大, $G'$ 越大,填料分散

性越差。因此,  $G'$  是填料聚集和网络化程度的度量。混炼胶的  $G'$ -应变 ( $\varepsilon$ ) 曲线见图2。

从图2可以看出, 随着白炭黑分散剂用量的增大, 白炭黑填料网络团聚效应降低, 分散性改善。

胶料的加工性能也可以用大应变下的损耗因子 ( $\tan\delta$ ) 表征,  $\tan\delta$  越大, 胶料的加工性能越好。混炼胶的  $\tan\delta$ - $\varepsilon$  曲线见图3。

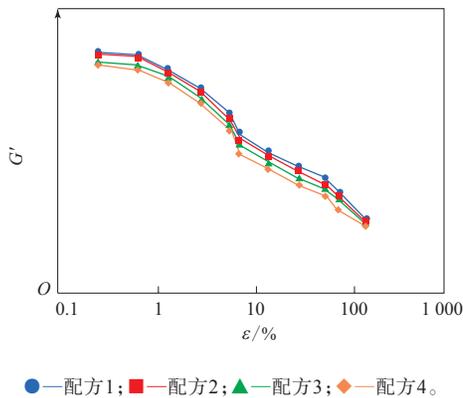


图2 混炼胶的  $G'$ - $\varepsilon$  曲线

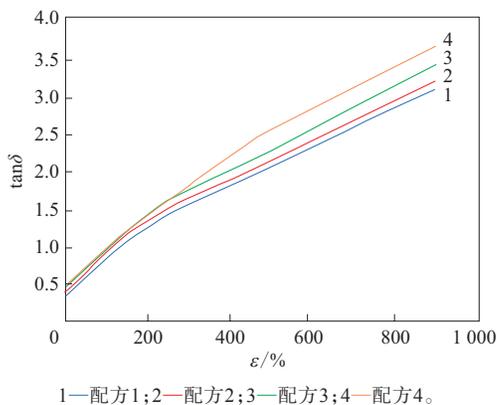


图3 混炼胶的  $\tan\delta$ - $\varepsilon$  曲线

从图3可以看出, 在相同应变下, 随着白炭黑分散剂用量的增大, 混炼胶的  $\tan\delta$  增大, 加工性能改善。

### 2.2.3 混炼胶的毛细管流变特性

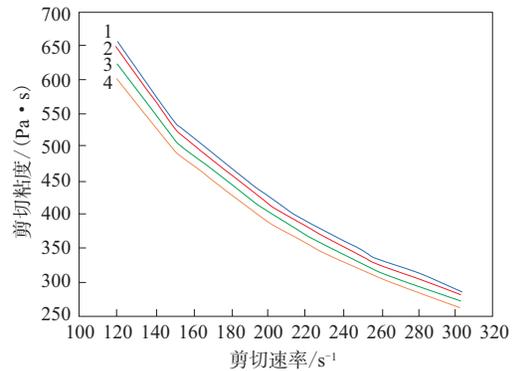
用毛细管流变仪可以得到某一温度下胶料剪切粘度随着剪切速率的变化(见图4)。

从图4可以看出, 随着白炭黑分散剂用量的增大, 在相同剪切速率下, 胶料的剪切粘度降低, 加工性能改善, 有利于降低挤出能耗。

## 2.3 硫化胶性能

### 2.3.1 物理性能

硫化胶的物理性能见表4。



注同图3。

图4 混炼胶剪切粘度-剪切速率曲线

表4 硫化胶的物理性能

项 目	配方1	配方2	配方3	配方4
硫化胶性能 (168 °C × 10 min)				
邵尔A型硬度/度	68	67	67	66
100%定伸应力/MPa	4.4	4.3	4.2	4.1
200%定伸应力/MPa	9.1	9.1	9.0	8.8
300%定伸应力/MPa	15.4	15.3	14.9	14.6
拉伸强度/MPa	18.5	18.1	18.0	17.7
拉断伸长率/%	345	352	358	360
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	43	43	45	44
DIN磨耗指数	108	112	111	113
100 °C × 48 h 热空气老化后				
邵尔A型硬度/度	72	71	70	69
100%定伸应力/MPa	4.7	4.5	4.3	4.2
200%定伸应力/MPa	10.4	10.2	10.0	9.6
拉伸强度/MPa	14.7	14.4	14.2	14.2
拉断伸长率/%	263	270	272	270

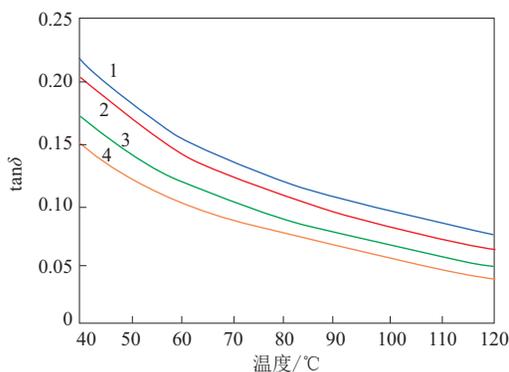
从表4可以看出, 随着白炭黑分散剂用量的增大, 硫化胶的硬度、定伸应力和拉伸强度降低, 拉断伸长率提高, 可通过调整配方中填料或操作油用量来满足物理性能的要求。

### 2.3.2 动态力学性能

RPA2000橡胶加工分析仪可以通过温度、频率、应变扫描来研究硫化胶  $\tan\delta$  的变化。60 °C 时的  $\tan\delta$  越大, 硫化胶滚动阻力和生热越高。RPA 测试的硫化胶扫描曲线见图5—7, DMA 仪测试的硫化胶动态粘弹性见表5。

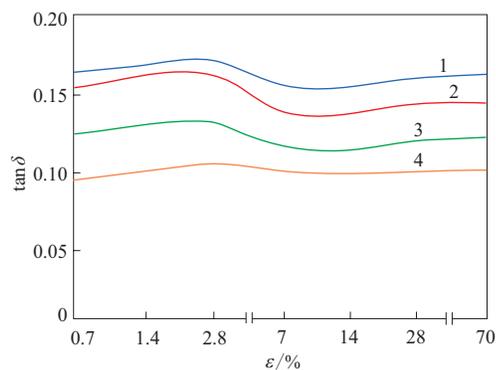
从图5—7可以看出, 随着白炭黑分散剂用量的增大, 硫化胶的  $\tan\delta$  减小, 白炭黑的分散性改善。

从表5可以看出, 随着白炭黑分散剂用量的增大, 硫化胶 0 °C 的  $\tan\delta$  变化不大, 60 °C 的  $\tan\delta$  减小, 滚动阻力和生热降低。



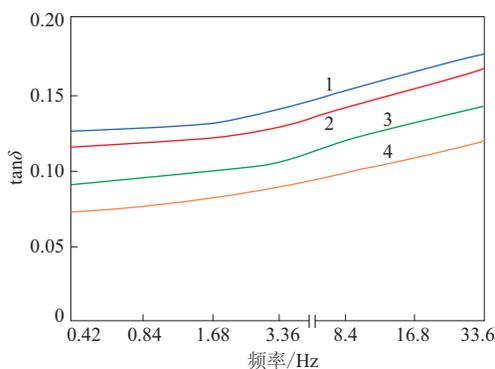
注同图3。

图5 硫化胶的温度扫描曲线



注同图3。

图7 硫化胶的应变扫描曲线



注同图3。

图6 硫化胶的频率扫描曲线

### 3 结论

(1) 白炭黑分散剂FNS-924不含锌,主要成分为脂肪酸和酯类的混合物。

(2) 随着白炭黑分散剂FNS-924用量的增大,混炼胶流动性提高,加工性能改善。

(3) 随着白炭黑分散剂FNS-924用量的增大,白

表5 硫化胶的动态粘弹性

$\tan\delta$	配方1	配方2	配方3	配方4
0 °C	0.54	0.53	0.54	0.54
60 °C	0.112	0.109	0.107	0.106

炭黑分散性改善,硫化胶的硬度、定伸应力和拉伸强度降低,拉断伸长率提高,滚动阻力和生热降低。

### 参考文献:

- [1] 张立,王礼,王廷山,等. 白炭黑及其分散剂的发展及在轮胎中的应用[J]. 橡胶工业,2015,62(9):571-574.
- [2] David Jividen,Harvey Kaufman. 橡胶用白炭黑填料的分散剂[J]. 王宇翔,译. 轮胎工业,2001,21(6):361-363.
- [3] 杜孟成,陈宝喜,李剑波,等. 白炭黑分散性的改善及白炭黑分散剂的应用[J]. 橡胶科技市场,2011,9(6):18-23.
- [4] John T B. 用硅烷偶联剂增强白炭黑性能[J]. 王小琼,译. 轮胎工业,2000,20(7):410-417.
- [5] 李利,肖培光,吴浩,等. 白炭黑粒径对湿法混炼天然胶乳/白炭黑胶料性能的影响[J]. 橡胶工业,2018,65(5):543-547.

收稿日期:2019-06-16

## Application of Zinc-free Dispersing Aid in Silica Filled Compound

ZHANG Xinjian<sup>1,2</sup>, ZHAO Fei<sup>1</sup>

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Shandong Jinyu Tire Co., Ltd, Dongying 257300, China)

**Abstract:** The effect of zinc-free silica dispersing aid on the properties of silica filled compound was studied. The results showed that the dispersing aid FNS-924 did not contain any zinc, and its main component was a mixture of fatty acids and esters. With the increase of FNS-924 amount, the flow property and processing properties of the mix were improved, the dispersion of silica was improved, the hardness, modulus and tensile strength of the vulcanizates decreased, the elongation at break increased, and the rolling resistance and heat build-up were reduced.

**Key words:** silica; zinc-free; silica dispersing aid; processing properties; dispersion; rolling resistance