

混炼工艺对含白炭黑胎面胶性能的影响

李代强

(贵州轮胎股份有限公司, 贵州 贵阳 550008)

摘要:研究混炼工艺对含白炭黑的天然橡胶胎面胶硅烷化反应的影响,进而研究其对胶料各项性能的影响。结果表明:白炭黑与硅烷偶联剂的硅烷化反应温度集中在135~150℃区间内,随着有效硅烷化反应时间的延长,硫化胶的损耗因子减小,生热降低,滞后性能改善;当混炼温度达到150℃后,有效硅烷化反应时间对硫化胶的生热和滞后性能影响变小;白炭黑良好的硅烷化反应有利于提高硫化胶的耐磨性能。

关键词:白炭黑;胎面胶;混炼工艺;排胶温度;硅烷化反应;滞后性能;耐磨性能

中图分类号:TQ336.1;TQ330.38^{+3/+7}

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2020)11-0684-04

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2020.11.0684



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

白炭黑作为一种橡胶补强填充剂,在绿色低滚动阻力轮胎中被普遍使用^[1]。但是其对烃类橡胶补强效果较差,原因主要是白炭黑表面呈亲水性,在橡胶中缺乏良好的浸润性和分散性^[2]。为了提高白炭黑补强效果,通常加入偶联剂在白炭黑粒子与橡胶分子之间形成化学键,这种反应即为硅烷化反应,可以降低白炭黑的亲水性,提高其与橡胶的相容性^[3]。硅烷偶联剂改性白炭黑填充胎面胶制备时要求用较长的混炼时间和较高的混炼温度来提高性能^[4],据此认为混炼温度和时间对白炭黑的硅烷化反应会有很大影响^[5-6]。

本工作主要研究混炼工艺对含白炭黑的天然橡胶(NR)胎面胶硅烷化反应的影响,进而研究其对胶料各项性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,STR20,泰国普吉宏曼丽(橡胶)有限公司产品;炭黑N330,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;高分散性白炭黑,牌号VN3,赢创特种化学(上海)有限公司产品;偶联剂Si69,南京曙光化工集团有限公司产品。

作者简介:李代强(1977—),男,贵州遵义人,贵州轮胎股份有限公司工程师,学士,主要从事全钢子午线轮胎的配方设计和技术管理工作。

E-mail:lidaiqiang@gtc.com.cn

1.2 试验配方

NR 100,炭黑N330 30,高分散性白炭黑 20,偶联剂Si69 2,氧化锌 3.5,硬脂酸 2,防老剂6PPD 2,防老剂TMQ 1,硫黄 1.8,促进剂 1.3,防焦剂CTP 0.2。

1.3 主要设备和仪器

LJ-150型开炼机,青岛巨融机械技术有限公司产品;LP6000型平板硫化机,德国MonTech公司产品;F-270型密炼机、PX-420型密炼机和TJR-RR-TB(Y)型载重轮胎滚动阻力试验机,天津久荣车轮技术有限公司产品;MV2000型门尼粘度仪、MDR2000型无转子硫化仪和RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;Y3000E型压缩升热试验机,北京友深电子仪器有限公司产品;EPH-50型橡胶回弹仪,英国SATRA技术中心产品;GT-7012-D型DIN磨耗试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 混炼工艺

本试验通过控制密炼机转速和工艺步骤时间达到控制排胶温度、排胶时间和有效硅烷化反应时间(温度135℃以上混炼时间)的目的。混炼工艺如表1所示。1[#]和2[#]方案采用常规混炼方式,即完成母胶生产后,停放12 h再进行下一段次生产,共两段母胶混炼加一段终炼;3[#]方案采用一次法混炼,即在密炼机内完成一段母胶混炼后,立即输送到开炼机冷却到100℃左右,进行类似二段补充混

表1 混炼工艺方案

工艺条件	方案编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
一段母胶混炼			
排胶时间/s	205	168	167
排胶温度/℃	172	143	142
有效硅烷化反应时间/s	99	28	27
二段母胶混炼			
排胶时间/s	193	173	
排胶温度/℃	170	150	
有效硅烷化反应时间/s	105	63	
合计有效硅烷化反应时间/s	204	91	27

炼和终炼加硫环节。NR、炭黑、白炭黑、硅烷偶联剂、氧化锌、硬脂酸和防老剂在一段母胶混炼时加入；硫黄、促进剂和防焦剂在终炼时加入。

1.5 测试分析

RPA2000橡胶加工分析仪测试样硫化条件为 151 ℃×30 min,采用温度扫描,频率 10 Hz,角度 3°,温度扫描范围 56~76 ℃。

其余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 加工性能

不同混炼工艺对胶料加工性能和硫化特性的影响如表2所示,1[#]和2[#]方案挤出胎面断面扫描分别如图1和2所示。

项 目	方案编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
门尼粘度[ML (1+4) 100 ℃]	54	57	57
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	21.54	23.94	21.83
硫化仪数据 (151 ℃)			
F_L /(dN·m)	1.97	1.97	2.05
F_{max} /(dN·m)	18.42	18.39	21.85
t_{10} /min	5.84	6.08	6.03
t_{50} /min	7.90	8.26	7.99
t_{90} /min	11.57	12.25	11.54

从表2、图1和2可以看出:与2[#]方案胶料相比,1[#]方案胶料的门尼粘度稍低,但胶料外观毛糙,胎面挤出型胶偏厚偏重(在胎冠宽度相同的情况下,中厚大0.16 mm,质量大0.15 kg);门尼焦烧时间偏短;硫化速度快。这是由于偶联剂Si69在高温下会释放出硫,导致胶料局部交联,弹性增大,挤出性能变差。与2[#]方案胶料相比,3[#]方案胶料的门尼

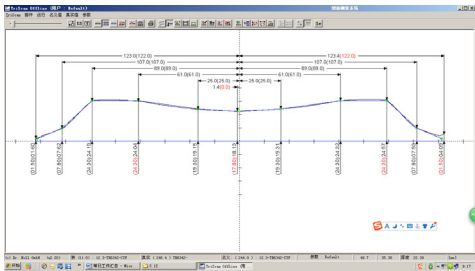


图1 1[#]方案挤出胎面断面扫描图

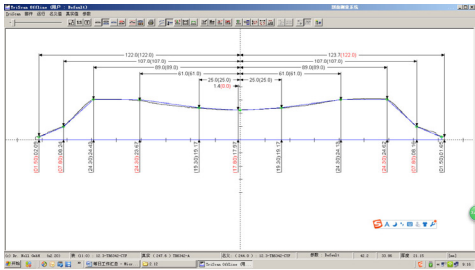


图2 2[#]方案挤出胎面断面扫描图

焦烧时间偏短,硫化速度快,这是由于硫化体系在开炼机上加人,热历程比在密炼机中稍长所致。

2.2 生热和滞后性能

采用RPA2000橡胶加工分析仪对胶料进行硫化后温度扫描,结果如图3所示,其中tanδ为损耗因子。

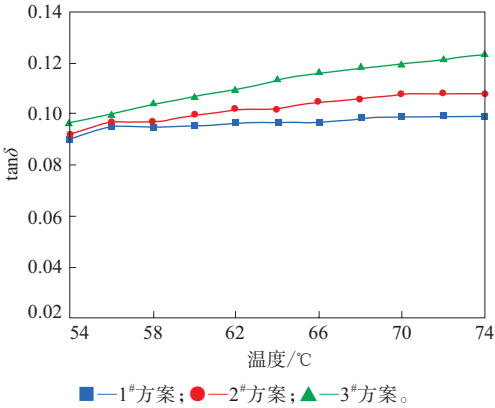


图3 硫化胶的温度扫描曲线

从图3可以看出,除了在扫描初始温度数据有所重合外,硫化胶的tanδ由小到大依次为1[#]方案、2[#]方案、3[#]方案。即随着有效硅烷化反应时间的延长,硫化胶的tanδ减小,生热降低,滞后性能改善。

硫化胶的压缩生热和回弹值如表3所示,70 ℃下的RPA温度扫描参数如表4所示。

从表3可以看出,硫化胶中心生热和回弹值由

表3 硫化胶的压缩疲劳温升和回弹值

项 目	方案编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
中心生热 ¹⁾ /℃	98.5	99.5	101.5
回弹值(24℃)/%	62.0	62.1	62.3

注:1)冲程 4.45 mm,负荷 245 N,温度 55℃。

表4 70℃下的RPA温度扫描参数

项 目	方案编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
储能模量/MPa	955	976	1 047
损耗模量/MPa	94	103	125
$\tan\delta$	0.099	0.106	0.119

小到依次大1[#]方案、2[#]方案、3[#]方案,与 $\tan\delta$ 变化趋势一致,同样得出了生热降低,滞后性能改善的结论。

从表4可以看出,随着有效硅烷化反应时间的延长,储能模量减小,但损耗模量降幅更大,从而导致 $\tan\delta$ 减小。这是由于偶联剂参与硅烷化反应,打开了白炭黑之间的团聚,降低了Payne效应,也提高了白炭黑在NR中的分散性和相容性。

由试验数据得到有效硅烷化反应时间与 $\tan\delta$ 的拟合关系曲线方程为 $y=1\ 010-8\ 354x$,相关系数为89.5%。可见有效硅烷化反应时间与 $\tan\delta$ 之间有较好的相关性。

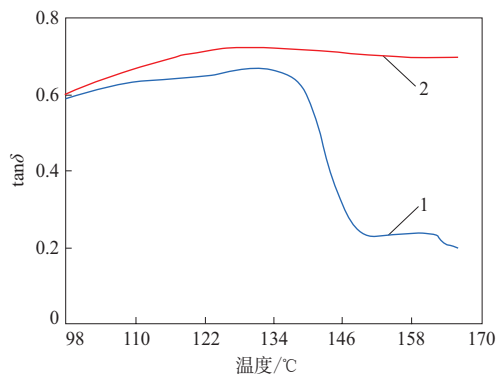
以有效硅烷化反应时间最长的1[#]方案硫化胶为基准,计算2[#]和3[#]方案硫化胶相应性能变化率,结果如表5所示。

表5 2[#]和3[#]方案硫化胶相对于1[#]方案的性能变化率 %

项 目	方案编号	
	2 [#]	3 [#]
$\tan\delta$ 变化率	+7.07	+20.2
中心生热变化率	+1.02	+3.05
回弹值变化率	+0.16	+0.48
滚动阻力系数变化率	+1.59	+3.53

从表5可以看出,尽管混炼条件相差很大,但硫化胶的生热和滞后性能,以至轮胎的滚动阻力差别却比预想中小很多。推测原因可能是白炭黑和偶联剂完成硅烷化反应需要一定的温度和时间,但当达到某个临界值后,有效硅烷化反应时间对生热和滞后性能的影响就变小了。为了验证这个想法,采用RPA2000橡胶加工分析仪分别对无硅烷和加硅烷母胶进行温度扫描,得到图4所示曲线。

从图4可以看出:随着温度的升高,无硅烷母



1—加硅烷母胶;2—无硅烷母胶。

图4 无硅烷和加硅烷母胶温度扫描曲线

胶的 $\tan\delta$ 从0.6上升到0.7左右趋于平缓;加硅烷母胶的 $\tan\delta$ 从0.6上升到0.68左右,然后急剧下降到0.22左右,反应温度集中在135~150℃区间,为硅烷化反应时期,超过150℃后, $\tan\delta$ 趋于平稳。本试验设计的3个方案中,有效硅烷化反应时间最短的3[#]方案排胶温度都达到了142℃,再加上在排胶、冷却过程中的停留时间,已基本完成白炭黑与偶联剂之间的硅烷化反应。由于密炼设备限制,本次试验未能模拟排胶温度为135℃以下时的情况。

2.3 耐磨性能

白炭黑良好的硅烷化反应,也有利于胶料耐磨性能的提高。不同混炼工艺对硫化胶耐磨性能的影响如表6所示。

表6 不同混炼工艺对硫化胶耐磨性能的影响

项 目	方案编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
切削量/g	0.065 1	0.083 5	0.083 1
DIN磨耗量/mm ³	102.17	106.06	107.19

从表6可以看出,有效硅烷化反应时间最长的1[#]方案硫化胶的切削量和DIN磨耗量明显小于2[#]和3[#]方案硫化胶。2[#]方案硫化胶的DIN磨耗量只比3[#]方案硫化胶略小,这是由于3[#]方案硫化胶采用一次法混炼,与常温混炼相比物理性能和炭黑分散性更好。

3 结论

(1) 过高的混炼温度会释放出偶联剂Si69中的硫,导致胶料局部交联,挤出性能变差,门尼焦烧时间偏短,硫化速度变快。

(2) 白炭黑与硅烷偶联剂的硅烷化反应温度集中在135~150℃区间内,随着有效硅烷化反应

时间的延长,硫化胶的 $\tan\delta$ 减小,生热降低,滞后性能改善。当混炼温度达到150℃后,有效硅烷化反应时间对硫化胶的生热和滞后性能影响变小。

(3) 白炭黑良好的硅烷化反应有利于提高硫化胶的耐磨性能。

参考文献:

- [1] 王检,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] 张良,李晓林,韩冬礼,等. 液相改性对白炭黑表面活性位点的影响[J]. 橡胶工业,2020,67(6):410-414.

- [3] 付文,苏绍昌,王丽,等. 改性白炭黑补强天然橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业,2018,65(1):9-13.
[4] Xiang Y, Fan H J, LIU Z H. Structural Characteristics of Silane-modified Ground Tyre Rubber and High-temperature Creep Property of Asphalt Rubber[J]. Construction and Building Materials, 2020, 236(3):1176-1180.
[5] 承齐明,李海波,王丹灵,等. 硅烷偶联剂TESPT/OTES并用体系在白炭黑胶料中的应用[J]. 轮胎工业,2019,39(1):32-36.
[6] 方传杰,樊云峰,赵燕超. 硅烷偶联剂在橡胶中的应用研究进展[J]. 橡胶科技,2019,17(3):125-131.

收稿日期:2020-05-16

Effect of Mixing Process on Properties of Silica Filled Tread Compound

LI Daiqiang

(Guizhou Tyre Co., Ltd, Guiyang 550008, China)

Abstract: The effect of mixing process on the silylation reaction of silica filled natural rubber tread compound was studied, and its effect on the properties of the compound was investigated. The results showed that the silylation reaction temperature of silica and silane coupling agent was concentrated in the range of 135~150℃. With the extension of the effective silylation reaction time, the loss factor and heat build-up of the vulcanizate decreased, and the hysteresis property was improved. When the mixing temperature reached 150℃, the effective silylation reaction time had less effect on the heat build-up and hysteresis properties of the vulcanizates. The good silylation reaction of silica was beneficial to improve the wear resistance of the vulcanizates.

Key words: silica; tread compound; mixing process; discharging temperature; silylation reaction; hysteresis property; wear resistance

一种轮胎模具快速装夹装置

由青岛科技大学申请的专利(公布号 CN 110640946A, 公布日期 2020-01-03)“一种轮胎模具快速装夹装置”属于轮胎模具技术领域。模具装夹杆安装于轮胎模具的上盖、底座和上环中,在轮胎硫化过程中处于静止状态。油缸体、活塞杆、夹紧缸体、上压环和夹紧球等构成了快速装夹装置的运动部件,安装于双模定型硫化机的上横梁、底座及中心水(油)缸上。硫化机部件结构与模具快速装夹的运动部件结构相匹配。夹紧球安装于活塞杆上,与夹紧缸体下端形成配合,可使夹紧球形成径向移动,即实现硫化机对模具的快速装夹。本发明的轮胎模具快速装夹装置实现了轮胎模具的快速自动安装,解决了目前人工装夹方式的缺陷,更加安全、高效。

(本刊编辑部 储 民)

一种全钢载重子午线轮胎的

新型胎圈轮廓结构

由江苏通用科技股份有限公司申请的专利(公布号 CN 110667314A, 公布日期 2020-01-10)“一种全钢载重子午线轮胎的新型胎圈轮廓结构”,涉及的新型胎圈轮廓结构是在原有轮廓的基础上将胎圈部位外轮廓的圆弧调整为反弧形式的圆弧与圆弧过渡衔接。本发明结构简单,使用方便,而且可以降低轮胎胎侧部位的材料使用量。本发明结构的反圆弧部位为轮胎水平轴位置,同时又是轮胎最薄处,此处减薄有助于提高轮胎的舒适性以及胎侧部位的散热能力。圆弧部位为轮胎胎圈受力最大的部位,通过这种调整可以提高轮胎在同等使用条件下的承载能力,保证胎圈强度,避免早期损坏。

(本刊编辑部 储 民)