

白炭黑分散剂对轿车子午线轮胎胎面胶性能的影响

王建功, 黄义钢, 赵晓东, 张 静, 张锡熙

(青岛双星轮胎工业有限公司, 山东 青岛 266500)

摘要: 研究白炭黑分散剂对轿车子午线轮胎胎面胶加工性能、物理性能和动态力学性能的影响。结果表明: 白炭黑分散剂可改善白炭黑在胶料中的分散性, 降低胶料的门尼粘度, 显著提高加工性能; 添加白炭黑分散剂的硫化胶硬度、定伸应力和拉伸强度减小, 拉伸伸长率、撕裂强度和回弹值增大, 压缩生热降低, 胶料的抗湿滑性能提高, 滚动阻力降低。

关键词: 轿车子午线轮胎; 胎面胶; 白炭黑; 分散剂; 加工性能; 抗湿滑性能; 滚动阻力

中图分类号: TQ336.1; TQ330.38⁺7

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2021)02-0097-06

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2021.02.0097



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

1992年, 法国米其林公司将溶聚丁苯橡胶(SSBR)和沉淀法白炭黑应用于轮胎胎面胶中, 轮胎表现出优异的抗湿滑性能和低滚动阻力特性, 从而开创了绿色轮胎技术的先河^[1]。时至今日, SSBR和白炭黑已成为高性能绿色轮胎生产的关键原材料。2012年欧盟实施轮胎标签法, 对轮胎抗湿滑性能、滚动阻力、行驶噪声进行等级划分。2018年5月, 欧盟委员会修改第1222/2009法规提案, 即新版轮胎标签法, 并于2020年6月正式实施。新版轮胎标签法在现有基础上对轮胎的抗湿滑性能和滚动阻力等提出了更严苛的要求^[2-3]。在此期间, 全球部分国家和地区均颁布了相应的轮胎标签法^[4], 从而奠定了白炭黑在高抗湿滑性能、低滚动阻力绿色轮胎胎面胶配方开发体系中愈发重要的地位。

然而, 白炭黑小粒径、大比表面积、高表面能和强表面极性的特性使其自身粒子极易相互凝聚成团, 且白炭黑内部的聚硅氧键和外表面的活性硅羟基使其极具亲水性, 在有机相中难以湿润和分散, 这导致高填充白炭黑胶料的混炼难度大、门尼粘度高、升温速率快、白炭黑分散困难且易二次团聚、表观质量差等^[5-7]。为此, 技术人员在

开发改性SSBR、研制各类硅烷偶联剂、开发改性白炭黑以及完善混炼工艺等方面进行了诸多研究。其中, 白炭黑分散剂的应用不失为一种简单且有效的手段。白炭黑分散剂主要有脂肪酸酯和锌皂表面活性剂、醇和醇胺类、脂肪酸锌皂、酯醇复合物等, 能明显改善白炭黑的分散性, 提高胶料流动性, 改善加工性能^[8-10]。迄今为止, 国内外助剂厂商在白炭黑分散剂领域做了大量的产品开发工作, 国外如德国Schill-Seilacher公司开发的EF-44、莱茵化学公司开发的Aktiplast[®] GT, Aktiplast[®] ST和Aflux[®] 37、韩国Dongseon化学公司开发的DF-909F等; 国内如彤程新材料集团股份有限公司开发的TYC-0544、连云港锐巴化工有限公司开发的RF-70等。

本工作研究国内外几种常见白炭黑分散剂对高填充白炭黑补强轿车子午线轮胎胎面胶加工性能、物理性能和动态力学性能的影响, 以期为行业研究人员开发高填充白炭黑绿色轮胎胎面胶提供更多选择和思路。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR, 牌号SOL 5251H, 韩国锦湖石化公司产品; 高分散性白炭黑ZC-HD165MP, 福建正盛无机材料股份有限公司产品; 重质环烷油NYTEX-4700, 瑞典尼纳斯石油有限公司产品;

作者简介: 王建功(1991—), 男, 山东德州人, 青岛双星轮胎工业有限公司工程师, 硕士, 主要从事子午线轮胎胶料配方设计与开发工作。

E-mail: wangjiangong@doublestar.com.cn

白炭黑分散剂EF-44,德国Schill-Seilacher公司产品;白炭黑分散剂Aktiplast® GT(简称GT)、Aktiplast® ST(简称ST)和Aflux® 37,德国莱茵化学公司产品;白炭黑分散剂DF-909F,韩国Dongseun化学公司产品;白炭黑分散剂TYC-0544,彤程新材料集团股份有限公司产品;白炭黑分散剂RF-70,连云港锐巴化工有限公司产品。

1.2 试验配方

参比配方:SSBR 100,高分散性白炭黑 80,重质环烷油 37.5,硅烷偶联剂TESPT 12.8,防老剂 3,活性剂和硫化剂 10.5。

试验配方在参比配方的基础上加入3份白炭黑分散剂。

1.3 主要设备和仪器

1.5 L BB-1600IM型密炼机,日本株式会社神户制钢所产品;BL-6175-AL型高低温开炼机,宝轮精密检测仪器有限公司产品;XLB-D 500×500×2型平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;PREMIER MV型门尼粘度仪、PREMIER MDR型无转子硫化仪和RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品;5965型电子万能材料试验机,美国Instron公司产品;WAH17A型邵氏A型硬度计,美国Wallace仪器有限公司产品;Digi test II型高低温回弹试验机,德国博锐仪器有限公司产品;GT-70120D型DIN磨耗试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;GABOMETER 4000型动态压缩生热试验机和EPLEXOR 500N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

胶料采用2段混炼工艺。一段混炼在密炼机中进行,密炼室初始温度为60℃,转子转速为90 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶(塑炼)→小料、填料→操作油→恒温(150℃×240 s)混炼→排胶。二段混炼在开炼机上进行,一段混炼胶包辊后左右割刀各1次,加入硫黄和促进剂,待吃料完全后,左右

割刀各3次,减小辊距,打三角包5次,调大辊距,胶料包辊至表面光滑无气泡后下片。

二段混炼胶停放8 h后,于平板硫化机上进行硫化,硫化条件为161℃/10 MPa×20 min,其中,压缩生热和回弹性试验胶料的硫化时间为30 min。

1.5 性能测试

(1)RPA分析。采用应变扫描模式:温度 60℃,频率 1 Hz,应变扫描范围 0.7%~42%。

(2)动态力学性能。采用拉伸测试模式:频率 10 Hz,预拉伸 7%,动应变 0.25%,扫描温度 -40~80℃,升温速率 2℃·min⁻¹。

(3)其他性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化性能

表1为7种白炭黑分散剂的理化性能。

白炭黑分散剂EF-44,GT,ST,TYC-0544和RF-70成分均为饱和或不饱和脂肪酸及其衍生物的混合物(主要是锌皂);Aflux®37不含锌皂,成分为硅表面活性剂和脂肪酸酯混合物;DF-909F为脂肪酸酯类、锌皂、钾皂混合物,钾皂极性比锌皂更强,与白炭黑结合能力更强,同时可以增大pH值,减小白炭黑对硫化体系的影响。白炭黑分散剂的作用机理如下:金属皂类化合物及其他活性剂成分对白炭黑的浸润效果明显,可以降低白炭黑的极性,提高其与橡胶界面的乳化分散作用;脂肪酸酯的极性介于脂肪酸金属盐与非极性橡胶之间,可起到相界面粘合剂的作用,提高脂肪酸金属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,同时减弱其团聚倾向,进一步稳固白炭黑的均匀分散状态。根据表1中熔点数据可知,几种白炭黑分散剂在母炼胶混炼过程均能完全融化于橡胶基体中并发挥作用。

2.2 硫化特性

表2为白炭黑分散剂对高填充白炭黑补强胎

表1 7种白炭黑分散剂的理化性能

项 目	分散剂牌号						
	EF-44	GT	ST	Aflux®37	DF-909F	TYC-0544	RF-70
外观	淡黄色颗粒	浅棕色颗粒	浅棕色颗粒	白色颗粒	淡黄色颗粒	淡黄色颗粒	白色颗粒
熔点/℃	98	103	100	59	95	99	101
灰分质量分数×10 ²	15.81	13.50	17.27	0.02	15.50	15.51	16.63

表2 白炭黑分散剂对高填充白炭黑补强胎面胶门尼粘度和硫化特性的影响

项 目	参比配方	分散剂牌号						
		EF-44	GT	ST	Aflux®37	DF-909F	TYC-0544	RF-70
门尼粘度[ML(1+4)100℃]								
初始值	80	65	67	65	67	64	69	70
停放1 d	82	66	67	65	68	65	70	70
停放4 d	84	67	68	67	70	66	71	71
停放7 d	86	68	68	68	71	67	72	72
停放14 d	91	70	70	71	74	69	75	74
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	25.0	34.9	39.6	38.3	29.0	35.4	29.4	31.4
硫化特性(161℃)								
F_L /(dN·m)	3.0	2.3	2.3	2.4	3.1	2.4	2.3	2.3
F_{max} /(dN·m)	17.4	15.1	14.6	14.7	16.5	15.0	14.6	15.0
t_{10} /min	2.8	4.4	4.7	4.3	2.9	4.6	4.2	4.1
t_{40} /min	5.2	6.4	6.7	6.5	4.8	6.5	6.1	6.2
t_{90} /min	18.6	15.2	15.7	16.3	13.4	15.9	14.8	16.0
t_{90} 下的tanδ	0.053	0.038	0.035	0.038	0.046	0.037	0.035	0.038

面胶门尼粘度和硫化特性的影响,其中 $\tan\delta$ 为损耗因子,图1为不同停放时间混炼胶的门尼粘度的变化趋势。

从表2和图1可以看出,与参比配方相比,添加3份白炭黑分散剂后,混炼胶的门尼粘度显著减小,且停放不同时间后,其门尼粘度增大趋势也较小,说明白炭黑分散剂对提高白炭黑在胶料中的分散性有明显作用,可显著降低胶料门尼粘度,同时阻止和减缓停放过程中白炭黑的二次团聚行

为,其中DF-909F的分散效果最佳。

从表2和图1还可以看出,与参比配方相比,添加白炭黑分散剂后,混炼胶的 F_L 略有减小, F_{max} 明显减小, t_{10} 和 t_{40} 延长, t_{90} 缩短,硫化速度加快。参比配方混炼胶硫化后期转矩持续增大,硫化曲线持续上升,添加白炭黑分散剂的混炼胶硫化后期转矩增大趋势变小,硫化曲线趋于平坦,这说明硫化过程中由于温度升高而导致白炭黑形成二次团聚体的行为减弱。此外,添加白炭黑分散剂后,混炼胶 t_{90} 下的 $\tan\delta$ 减小,其中添加白炭黑分散剂GT和TYC-0544的混炼胶较为明显,说明该胶料滞后特性减弱。

2.3 Payne效应

表3为添加不同白炭黑分散剂混炼胶的RPA分析结果,图2为应变扫描过程中弹性模量(G')的变化趋势。

橡胶中填料-填料和聚合物-填料网络结构随着应变的增大逐渐受到破坏,填料间相互作用减弱,导致 G' 随着应变增大而减小的现象称为Payne效应,用以表征白炭黑填料的分散性, $\Delta G'$ 越大,表明被破坏的填料网络越多,白炭黑分散性越差。由表3和图2可知,相比于参比配方,添加3份白炭

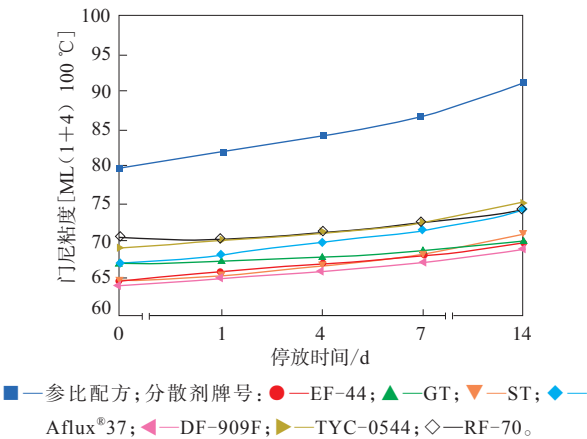
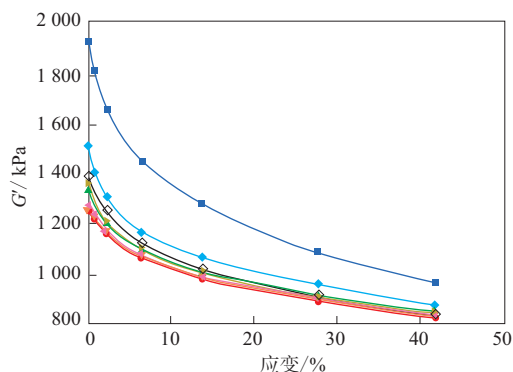


图1 不同停放时间混炼胶的门尼粘度变化趋势

表3 添加不同白炭黑分散剂混炼胶的RPA分析结果

项 目	参比配方	分散剂牌号						
		EF-44	GT	ST	Aflux®37	DF-909F	TYC-0544	RF-70
G' (应变0.7%)	1 944	1 308	1 417	1 315	1 529	1 340	1 397	1 404
G' (应变42%)	968	822	823	835	874	844	833	829
$\Delta G'$	976	486	594	480	655	496	564	575

注: $\Delta G'$ 为大应变(42%)与小应变(0.7%)下 G' 的差值。



注同图1。

图2 应变扫描过程中混炼胶 G' 的变化趋势

黑分散剂后,胶料小应变下的 G' 和大应变下的 G' 均显著减小, $\Delta G'$ 减幅更是达到50%左右,这说明白炭黑在胶料中的分散更均匀,大尺寸白炭黑团聚体数量减少,大应变下受到破坏的填料-填料网络结构数量减少,结合门尼粘度的变化趋势,表明胶料的加工性能显著提升。其中,添加白炭黑分散剂EF-44,ST和DF-909F的胶料 $\Delta G'$ 相对较小。

2.4 物理性能

表4为添加不同白炭黑分散剂硫化胶的物理性能。

混炼过程中,白炭黑在机械剪切、硅烷偶联剂及白炭黑分散剂的共同作用下分散状态趋于均

质化,且粒子团聚行为减弱,团聚体数量和尺寸均降低,其表面链枝状结构内部形成的包容胶含量减小。包容胶在小应变下更多地表现出填料的特性,白炭黑分散性越好,有效填料含量越小,硫化胶的表观硬度越小。从表4可以看出:添加白炭黑分散剂后,硫化胶的硬度、100%和300%定伸应力有所减小,拉断伸长率略有增大,其中,添加白炭黑分散剂EF-44的硫化胶变化最为明显;撕裂强度有所增大,拉伸强度减小,理论上白炭黑分散性的改善有利于体系中结合胶含量的增大,对拉伸强度应表现出正向作用,但此处拉伸强度却有所减小,其原因需进一步试验分析;由于填料分散性改善,硫化胶的回弹值显著增大,其中,添加白炭黑分散剂EF-44和TYC-0544的硫化胶最为明显;胶料内填料间摩擦作用力减小,压缩生热呈现不同程度下降;DIN磨耗量变化不大。

2.5 动态力学性能

表5为添加不同白炭黑分散剂硫化胶的动态力学性能,图3和4分别为 $\tan\delta$ -温度曲线及0和60℃时的 $\tan\delta$ 散点分布。

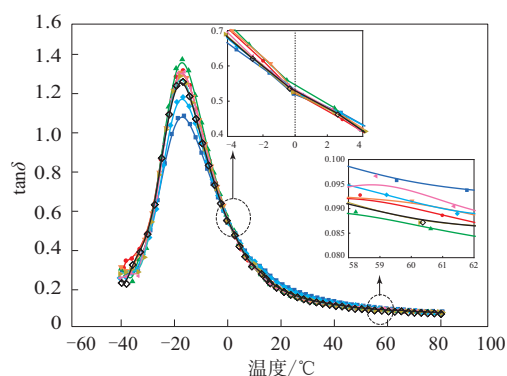
从表5、图3和4可以看出,与参比配方硫化胶相比,添加白炭黑分散剂的硫化胶玻璃化温度处于同一水平,但 $\tan\delta$ 峰值显著增大,其中,添加白炭

表4 添加不同白炭黑分散剂硫化胶的物理性能

项 目	参比配方	分散剂牌号						
		EF-44	GT	ST	Aflux®37	DF-909F	TYC-0544	RF-70
邵尔A型硬度	70	64	64	64	66	65	64	65
100%定伸应力/MPa	3.8	2.9	3.1	3.0	3.5	3.0	3.0	2.8
300%定伸应力/MPa	17.9	14.0	14.0	14.6	15.8	14.1	14.5	14.4
拉伸强度/MPa	18.6	15.8	14.8	14.8	16.6	15.2	15.8	16.8
拉断伸长率/%	310	341	316	303	312	322	319	335
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	31	31	33	33	38	34	31	37
回弹值/%	37.9	43.3	42.9	42.5	40.0	42.9	43.4	42.5
压缩生热/℃	21.3	19.3	20.2	20.4	19.4	20.0	19.3	19.1
DIN磨耗量/mm ³	149	148	153	151	153	154	141	144

表5 添加不同白炭黑分散剂硫化胶的动态力学性能

项 目	参比配方	分散剂牌号						
		EF-44	GT	ST	Aflux®37	DF-909F	TYC-0544	RF-70
玻璃化温度/℃	-17	-18	-17	-17	-17	-17	-17	-18
$\tan\delta$								
-20℃	0.996	1.220	1.254	1.194	1.086	1.194	1.186	1.166
0℃	0.519	0.523	0.544	0.527	0.531	0.533	0.522	0.530
60℃	0.095	0.091	0.087	0.092	0.091	0.094	0.088	0.088



注同图1。

图3 添加不同白炭黑分散剂硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

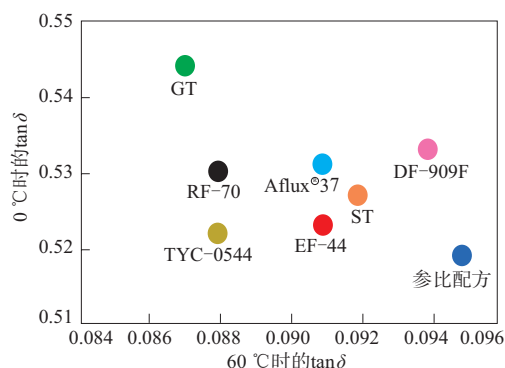


图4 添加不同白炭黑分散剂硫化胶0和60℃时的 $\tan\delta$ 散点分布

黑分散剂GT的硫化胶 $\tan\delta$ 峰值增大最为明显。0℃时的 $\tan\delta$ 用以表征轮胎的抗湿滑性能,其值越大则抗湿滑性能越好;60℃时的 $\tan\delta$ 用以表征轮胎的滚动阻力,其值越小,表示滞后损失越小,滚动阻力也越小。可以看出,添加白炭黑分散剂后,白炭黑分散性改善,硫化胶0℃时的 $\tan\delta$ 增大,60℃时的 $\tan\delta$ 减小,说明白炭黑在胶料中的分散均一化程度增强,这对提高轮胎抗湿滑性能、降低滚动阻力具有积极作用。由图4可以看出,白炭黑分散剂GT对提高轮胎抗湿滑性能和降低滚动阻力的效果最为明显。

3 结论

(1) 白炭黑分散剂可明显改善混炼胶的加工性能,降低能耗,表现为实时粘度和停放粘度显著减小,Payne效应减弱,其中,白炭黑分散剂DF-909F的改善效果最佳。添加白炭黑分散剂的

胶料焦烧时间延长, F_L 和 F_{max} 减小, t_{10} 和 t_{40} 延长, t_{90} 缩短。

(2) 添加白炭黑分散剂后,硫化胶的硬度、定伸应力和拉伸强度减小,拉断伸长率、撕裂强度和回弹值增大,压缩生热降低,耐磨性能变化不大。

(3) 添加白炭黑分散剂后,硫化胶的玻璃化温度变化不大, $\tan\delta$ 随温度变化的曲线峰值增大,硫化胶0℃时的 $\tan\delta$ 增大,60℃时的 $\tan\delta$ 减小,抗湿滑性能提高同时滚动阻力减小,其中白炭黑分散剂GT的改善效果最佳。

总体而言,白炭黑分散剂是一种高效的轮胎加工助剂,对提高胶料加工性能和动态性能有显著作用,具有较好的经济效益和社会效益。

本次试验亦存在以下问题:一是选用分子链双末端改性的SSBR为橡胶基体,其与白炭黑具有较强的反应能力;二是白炭黑分散性改善,但胶料的拉伸强度有所减小,其原因以及适用范围还有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 李花婷,赵天琪,陈名行. 绿色轮胎与橡胶新材料[J]. 科学通报, 2016(61):3297-3303.
- [2] 杨宏辉. 欧盟或将在2020年启用新轮胎标签法[J]. 中国橡胶, 2018,37(7):10-13.
- [3] 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.
- [4] 苏博. 全球轮胎标签制度现状[J]. 橡胶科技,2017,15(4):5-10.
- [5] 宁凯军,王小萍,贾德民. 白炭黑的特性及其在胎面胶中的应用[J]. 合成橡胶工业,2001,24(3):182-184.
- [6] 董文武,蒋琦,夏徐君. 高分散性白炭黑的分散性测试与研究[J]. 橡胶科技,2017,15(6):49-52.
- [7] Yatsuyanagi F, Suzuki N, Ito M, et al. Effects of Secondary Structure of Fillers on the Mechanical Properties of Silica Filled Rubber Systems[J]. Polymer,2001,42(23):9523-9529.
- [8] 张新建,赵菲. 不含锌白炭黑分散剂在白炭黑填充胶料中的应用[J]. 轮胎工业,2019,39(12):735-738.
- [9] 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):77-80.
- [10] 彭迁迁,丁乃秀. 白炭黑在溶聚丁苯橡胶中的分散性研究[J]. 橡胶工业,2019,66(3):184-188.

收稿日期:2020-08-16

Effect of Silica Dispersant on Property of Tread Compound of Passenger Car Radial Tire

WANG Jiangong, HUANG Yigang, ZHAO Xiaodong, ZHANG Jing, ZHANG Xixi

(Qingdao Doublestar Tire Industry Co., Ltd, Qingdao 266500, China)

Abstract: The effect of silica dispersant on the processing property, physical properties and dynamic mechanical properties of the tread compound of passenger car radial tire was studied. The results showed that, the silica dispersant could improve the dispersion of silica in the compound, reduce the Mooney viscosity of the compound, significantly improve the processing property. The hardness, modulus and tensile strength of the vulcanizate with silica dispersant decreased, the elongation at break, tear strength and resilience value increased, the compression heat build-up was reduced, the wet skid resistance was improved and the rolling resistance was reduced.

Key words: passenger car radial tire; tread compound; silica; dispersant; processing property; wet skid resistance; rolling resistance

玲珑轮胎《蒲公英橡胶含量测定的便携式近红外设备研发》项目通过验收

2020年12月29日,由中国石油和化学工业联合会组织的《蒲公英橡胶含量测定的便携式近红外设备研发》项目验收暨成果鉴定会在北京化工大学召开。原总装备部科学技术委员会曹保榆将军、北京化工大学张立群副校长、中国天然橡胶协会郑文荣副会长以及来自精密仪器制造、橡胶植物研究、分析计量测试和资源环境管理领域的国内专家出席了会议。

首先由张立群副校长作立项背景介绍。该项目是在我国天然橡胶资源严重短缺、绝大部分依赖进口的形势下,由山东玲珑轮胎股份有限公司全额资助立项,致力于缩短蒲公英橡胶草作为我国第二天然橡胶植物的优良种质选育周期,解决橡胶工业领域相关“卡脖子”问题,项目研究具有重要的战略价值和意义。

北京化工大学生命科学与技术学院董益阳教授代表项目组对便携式近红外设备研发进行了全面介绍和深入讲解。项目组通过建立近红外光谱数据库,优化了能够准确表征橡胶草鲜根橡胶含量的NIR模型,并将其集成为便捷仪器、开发检测方法,在满足高精度检测的同时检测通量可达每

天400样,大大缩短了橡胶草含胶量的检测时间。

项目组成员现场演示可移动式热裂解气相色谱法定量分析蒲公英橡胶,同时使用便携式近红外样机快速测定蒲公英橡胶草鲜根样品中的橡胶含量,结果比对的相对误差在0.5%内,测试准确度非常高。

与会专家分别对该项目进行了详细质询、验收和鉴定,最终一致认定该项目技术指标先进、应用性强、检测样机性能可靠,达到了国际领先水平。

便携式蒲公英橡胶含量测定装置的研制成功,实现了蒲公英橡胶含量实时精准检测,大大缩短了检测周期、提高了检测效率,不仅解决了蒲公英橡胶含量现场快速测定这一长期制约橡胶草选种、扩繁和蒲公英橡胶产业化过程中的关键性技术难题,也代表了我国植物橡胶检测技术和装备研发所取得的重大突破和创新。

此项研究成果具有完全自主知识产权,可拓展应用于巴西橡胶树胶乳和杜仲橡胶的快速检测以及菊苣菊糖或甘蔗蔗糖等快速筛检相关领域,市场前景十分广阔,预期将在天然橡胶和石油化工等重要领域为国家战略和社会发展重大需求提供高科技含量的支撑。

(本刊编辑部)