

不同类型抗湿滑树脂在白炭黑胎面胶中的协同应用研究

王 强,张俊伟,廖洪林,唐德全,罗建刚,李 冬,王廷华,刘晓庆,刘 超,刘先梅

(四川海大橡胶集团有限公司,四川 简阳 641402)

摘要:研究不同类型抗湿滑树脂在白炭黑胎面胶中的协同应用效果。结果表明:与空白配方胶料相比,加入不同组合抗湿滑树脂胶料的门尼粘度和交联密度降低,邵尔A型硬度、300%定伸应力和回弹值减小,拉伸强度和拉伸伸长率增大,耐磨性能下降,白炭黑分散性和抗湿滑性能提高,滚动阻力增大;两种不同类型抗湿滑树脂的协同使用可以很好地平衡胎面胶的动态力学性能。

关键词:抗湿滑树脂;白炭黑;胎面胶;分散性;耐磨性能;抗湿滑性能;滚动阻力

中图分类号:TQ330.38⁺3/⁺7

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2023)03-0159-05

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2023.03.0159



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着人们安全意识的增强,对轮胎的操控性和制动性要求越来越高。制动距离除了与轮胎花纹结构有关外,还与配方各组分配密切相关。以高用量白炭黑替代炭黑填充胎面胶,不仅能有效降低胶料的滚动阻力,还能提高胶料的抗湿滑性能。但是生胶和填料体系的固定也在一定程度上限制了胎面胶的动态力学性能。改性溶聚丁苯橡胶(SSBR)、新型硅烷偶联剂和抗湿滑树脂等新材料的应用为配方设计提供了新的思路^[1-4]。

在半钢子午线轮胎胎面胶中加入功能型抗湿滑树脂,可以改善胶料的动态力学性能^[5-6],进一步提高胶料的抗湿滑性能。研究表明,抗湿滑树脂主要用于白炭黑胶料中,对胶料的粘弹性产生重要影响,可有效提高胶料低温下的动态损耗因子($\tan\delta$)^[7]。

抗湿滑树脂的作用机理如下:一是抗湿滑树脂的加入能提高胶料的玻璃化温度(T_g),使胶料的 $\tan\delta$ -温度曲线峰值向高温区域移动,从而提高胶料的抗湿滑性能;二是抗湿滑树脂的功能性极性基团具有化学反应性,不仅能与白炭黑产生化学

作用,还能与路面的水分子发生较强的相互作用,从而增大胶料刺破水珠的作用力,即增大胶料与湿滑路面的摩擦系数,减小轮胎与地面的接触角,增大轮胎的湿地接触面积,从而提高轮胎的抗湿滑性能^[8]。

不同类型的抗湿滑树脂都能在一定程度上改善胶料的抗湿滑性能,但其对胶料滚动阻力和耐磨性能的影响程度却有所不同。两种或多种橡胶并用可以使胶料获得更好的性能或具备特殊性能,而两种填料并用也可以平衡胶料的耐磨性能与动态力学性能。同理,两种不同类型的抗湿滑树脂也可以协同使用,以期获得更好的平衡性能。

本工作研究两种不同类型抗湿滑树脂在白炭黑胎面胶中的协同应用效果。

1 实验

1.1 主要原材料

改性SSBR1,充油量为37.5份,LG化学有限公司产品;改性SSBR2,无填充油,日本瑞翁株式会社产品;白炭黑,牌号Zeosil 1165MP,比利时Solvay集团产品;炭黑N234,山西三强新能源科技有限公司产品;环保芳烃油,牌号Vivatec 500,德国汉圣集团产品;白炭黑分散剂RF-70,连云

作者简介:王强(1985—),男,四川资中县人,四川海大橡胶集团有限公司工程师,学士,主要从事轮胎配方设计及工艺管理工作。

E-mail:wanggs08@163.com

港锐巴化工有限公司产品;芳香族改性脂肪族烃类树脂(代号A),软化点为90~110℃,杭州中德化学工业有限公司产品;改性 α -甲基苯乙烯树脂(代号B),软化点为80~100℃,上海麒祥化工有限公司产品;生物基改性树脂(代号C),软化点为100~130℃,中国科学院青岛生物能源与过程研究所产品。

1.2 试验配方

1[#]配方(用量/份):SSBR1 110,SSBR2 20,白炭黑 70,炭黑N234 5,环保芳烃油 2.5,白炭黑分散剂RF-70 3,偶联剂Si69 10.6,防焦剂CTP 0.2,其他 30.65。

2[#]—4[#]配方分别使用抗湿滑树脂A/B,A/C和B/C组合,3组抗湿滑树脂用量(份)比均为5/5,其余组分及用量同1[#]配方。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,广东湛江机械制造集团产品;1.5 L密炼机,青岛亿朗橡胶装备有限公司产品;GK400N型和GK255N型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;0.5 MN型平板硫化机,上海第一橡胶机械厂有限公司产品;MVR2000型门尼粘度仪、MDR2000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;UT2060型电子拉力试验机,中国台湾优肯仪器有限公司产品;橡胶回弹试验机,扬州天发试验机械有限公司产品;GT-7012-D型DIN磨耗试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;Eplexor 500N型动态热机械分析(DMA)仪,德国GABO公司产品。

1.4 混炼工艺

1.4.1 小配合试验

胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在1.5 L密炼机中进行,填充因数为0.75~0.80,转子转速为50 r·min⁻¹,混炼工艺为:SSBR(30 s)→2/3白炭黑、炭黑N234、白炭黑分散剂、抗湿滑树脂、偶联剂Si69、环保芳烃油、防老剂(60 s)→剩余1/3白炭黑、活性剂(60 s),温度升至145~150℃→转子转速为20 r·min⁻¹,恒温混炼240 s→提压砣开卸料门,排胶→胶料在开炼机上过辊4次后下片,停放4 h;二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:加入

一段混炼胶,辊距为2~4 mm,包辊(90 s)→辊距为0.5~1.5 mm,硫黄、促进剂和防焦剂→胶料左右3/4割刀各4次→胶料打卷竖直通过辊筒4次→辊距为2~2.5 mm,过辊2次下片,停放4 h。

1.4.2 大配合试验

胶料采用5段混炼工艺,一至四段混炼在GK400N型密炼机中进行,五段混炼在GK255N型密炼机中进行,填充因数为0.65~0.80。

一段混炼工艺为:SSBR→2/3白炭黑,转子转速为50 r·min⁻¹,排胶采取时间或温度控制(下同),排胶温度为155~165℃;二段混炼工艺为:一段混炼胶→剩余1/3白炭黑、环保芳烃油、偶联剂Si69、白炭黑分散剂、抗湿滑树脂,转子转速为30 r·min⁻¹,排胶温度为150℃左右,转子转速调整为25 r·min⁻¹,恒温180 s,排胶温度为155~160℃;三段混炼工艺为:二段混炼胶→炭黑N234、活化剂、防老剂,转子转速为30 r·min⁻¹,排胶温度为150~160℃;四段混炼工艺为:加入三段混炼胶,转子转速为40 r·min⁻¹,排胶温度为155~165℃;五段混炼工艺为:加入四段混炼胶→促进剂、硫黄和防焦剂,转子转速为28 r·min⁻¹,排胶温度为100~105℃。

1.5 测试分析

(1)DMA。采用拉伸模式,测试条件为:频率10 Hz,静态应变3%,动态应变0.25%,温度范围-40~65℃,升温速率2 K·min⁻¹。

(2)RPA。测试条件为:温度60℃,频率1 Hz,应变范围0~40%。

(3)胶料其他性能均按照相应的国家或企业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 小配合试验

2.1.1 硫化特性

小配合试验胶料的硫化特性如表1所示。

从表1可以看出:与1[#]配方胶料相比,加入不同组合抗湿滑树脂的2[#]—4[#]配方胶料的门尼粘度和交联密度($F_{\max}-F_L$)减小,这是因为抗湿滑树脂是一种中低分子极性聚合物,可以起到增塑作用,其作用小于芳烃油;加入抗湿滑树脂A/B的2[#]配方

表1 小配合试验胶料的硫化特性

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	77	73	75	72
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	22.85	21.25	21.90	22.16
硫化仪数据(160 ℃)				
F_L /(dN·m)	1.90	1.64	1.48	1.23
F_{max} /(dN·m)	12.95	11.69	10.88	10.20
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	11.05	10.05	9.40	8.97
t_{10} /min	2.80	2.70	2.80	2.77
t_{50} /min	4.30	4.05	4.30	4.33
t_{90} /min	9.32	8.58	9.82	10.53
$t_{90}-t_{10}$ /min	6.52	5.88	7.02	7.76

胶料的硫化速度加快,但是随着抗湿滑树脂C的加入,3[#]和4[#]配方胶料的硫化速度明显减慢,这是由于各抗湿滑树脂的分子结构不同所致,不同的官能团可能对促进剂有吸附作用,从而降低硫化速度,也可能是由于不同的抗湿滑树脂参与硫化反应的程度不同所致。

2.1.2 物理性能

小配合试验胶料的物理性能如表2所示。

表2 小配合试验胶料的物理性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
密度/(Mg·m ⁻³)	1.19	1.20	1.20	1.19
邵尔A型硬度/度	64	63	62	61
100%定伸应力/MPa	2.61	2.66	2.51	2.33
300%定伸应力/MPa	13.67	12.86	12.18	12.06
拉伸强度/MPa	15.30	15.81	16.25	16.62
拉断伸长率/%	335	361	361	371
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	42	47	45	40
常温回弹值/%	18	16	16	15
DIN磨耗量/mm ³	102.85	105.34	115.64	109.40

注:硫化条件为160 ℃×20 min。

从表2可以看出:与1[#]配方胶料相比,加入不同组合抗湿滑树脂的2[#]—4[#]配方胶料的邵尔A型硬度、300%定伸应力和常温回弹值减小,说明抗湿滑树脂起到了固体软化剂的作用,能调节胶料的动态粘弹性,使胶料对地面的粘附性增大,胶料的抓着性能得到改善;拉伸强度和拉断伸长率增大,这可能是抗湿滑树脂与白炭黑表面基团发生了化学结合;DIN磨耗量增大,耐磨性能下降。

2.1.3 动态性能

小配合试验胶料的动态性能如表3所示。 G' 为储能模量, $\Delta G'$ 为0~40%应变下的最大 G' 与最小 G' 之差, E' 为弹性模量。

表3 小配合试验胶料的动态性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
$\Delta G'$ /MPa	0.56	0.45	0.38	0.35
$\tan\delta$				
0 ℃	0.812	0.951	1.001	1.039
20 ℃	0.353	0.398	0.408	0.410
60 ℃	0.092	0.106	0.098	0.101
E' /MPa				
0 ℃	34.23	56.16	65.54	69.13
20 ℃	10.44	16.35	17.27	13.21
60 ℃	4.78	8.33	7.84	6.72
T_g /℃	-10.6	-6.4	-6.0	-5.5

在白炭黑胶料中,通常用Payne效应表征白炭黑的分散性, $\Delta G'$ 越小,说明白炭黑之间的网络聚集效应越弱,填料的相互作用力越小,白炭黑的分散性越好^[9]。从表3可以看出:与1[#]配方胶料相比,加入不同组合抗湿滑树脂的2[#]—4[#]配方胶料的 $\Delta G'$ 均减小,说明白炭黑之间的相互作用力减弱,白炭黑的分散性提高,其次不同的抗湿滑树脂由于分子结构不同,其在橡胶中的溶解度也不同,与白炭黑的表面基团相互作用也不同^[10];2[#]—4[#]配方胶料的 T_g 均升高了4~5 ℃。

通常采用0 ℃时的 $\tan\delta$ 表征胶料的湿地抓着性能,其值越大,胶料的湿地抓着性能越好;采用20 ℃时的 $\tan\delta$ 表征胶料的干地抓着性能,其值越大,胶料的干地抓着性能越好;采用60 ℃时的 $\tan\delta$ 表征胶料的滚动阻力,其值越小,胶料的滚动阻力越低。从表3可以看出:与1[#]配方胶料相比,加入不同组合抗湿滑树脂的2[#]—4[#]配方胶料在0、20和60 ℃时的 $\tan\delta$ 均增大,其中4[#]配方胶料在0、20和60 ℃时的 $\tan\delta$ 分别增大了28%、16%和10%。

小配合试验胶料的 $\tan\delta$ -温度曲线如图1所示。

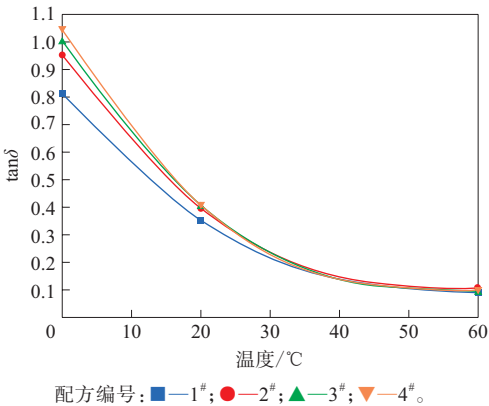
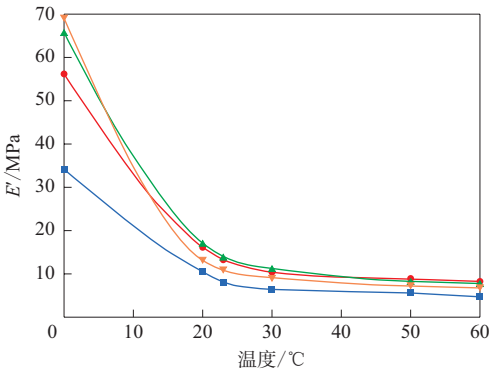


图1 小配合试验胶料的 $\tan\delta$ -温度曲线

从图1可以看出,与1[#]配方胶料相比,加入不同组合抗湿滑树脂的2[#]—4[#]配方胶料的抓着性能都有不同程度提高,但是不同组合抗湿滑树脂给胶料滚动阻力带来的负面效应不同,因此适当选择抗湿滑树脂组合可以有效平衡胶料的动态力学性能。

小配合试验胶料的 E' -温度曲线如图2所示。



注同图1。

图2 小配合试验胶料的 E' -温度曲线

从图2可以看出,与1[#]配方胶料相比,加入不同组合抗湿滑树脂的2[#]—4[#]配方胶料的 E' 有所增大,说明在低温区域,胶料的弹性降低,粘性提高,从而改变胶料的抓着性能。其中4[#]配方胶料在0 °C时的 E' 显著增大,湿地抓着性能明显提高。

2.2 大配合试验

小配合试验结果表明,抗湿滑树脂B/C在平衡胶料的抗湿滑性能和滚动阻力方面取得了更好的效果,因此选择4[#]配方进行大配合试验,并与1[#]配方进行对比,结果如表4所示。

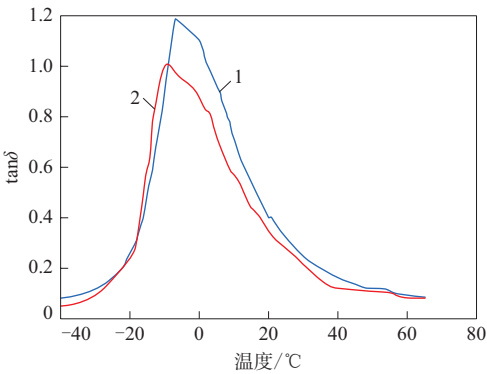
从表4可以看出,与1[#]配方胶料相比,4[#]配方胶料的 $F_{\max}$ 进一步减小,硬度明显下降,拉伸强度和拉断伸长率明显增大,抗湿滑性能显著提高,滚动阻力和耐磨性能也取得了较好的平衡。

大配合试验胶料的 $\tan\delta$ -温度曲线如图3所示。

不同类型抗湿滑树脂的软化点不同,其在橡胶中的溶解度也不同。从图3可以看出,在低温和高温区域都没有再出现另外一个峰,B和C两种抗湿滑树脂可以很好地相容在一起,说明两种不同类型抗湿滑树脂的协同使用可以平衡白炭黑胎面胶的动态力学性能。

表4 大配合试验结果

项 目	配方编号	
	4 [#]	1 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	74	80
门尼焦烧时间 t_5 (127 °C)/min	25.35	23.10
硫化仪数据(160 °C)		
F_L /(dN·m)	1.63	1.85
$F_{\max}$ /(dN·m)	9.47	12.77
$F_{\max}-F_L$ /(dN·m)	7.84	10.92
t_{10} /min	3.18	3.01
t_{50} /min	4.36	4.05
t_{90} /min	10.36	8.20
$t_{90}-t_{10}$ /min	7.18	5.19
硫化胶性能(160 °C×20 min)		
密度/(Mg·m ⁻³)	1.19	1.19
邵尔A型硬度/度	59	63
100%定伸应力/MPa	2.01	2.78
300%定伸应力/MPa	10.64	13.89
拉伸强度/MPa	17.29	15.81
拉断伸长率/%	412	349
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	40	45
常温回弹值/%	17	21
DIN磨耗量/mm ³	110.25	104.76
动态性能		
$\Delta G'$ /MPa	0.42	0.60
$\tan\delta$		
0 °C	1.100	0.873
20 °C	0.402	0.347
60 °C	0.084	0.079
E' /MPa		
0 °C	50.13	25.45
20 °C	10.61	7.40
60 °C	5.96	4.02



1—4[#]配方; 2—1[#]配方。

图3 大配合试验胶料的 $\tan\delta$ -温度曲线

3 结论

(1) 在白炭黑胎面胶中,加入不同组合抗湿滑

树脂胶料的门尼粘度和交联密度减小,起到了增塑作用。

(2) 加入不同组合抗湿滑树脂胶料的邵尔 A 型硬度、300%定伸应力和常温回弹值减小,拉伸强度和拉断伸长率增大,耐磨性能下降,Payne效应降低,白炭黑分散性提高。

(3) 加入抗湿滑树脂B/C胶料在0,20和60℃时的 $\tan\delta$ 均有所增大,胶料的抗湿滑性能提高,滚动阻力增大。适当选择不同类型的抗湿滑树脂组合协同使用,可以有效平衡胶料的动态力学性能。

(4) 不同类型抗湿滑树脂的软化点及其在橡胶中的溶解度不同,两种抗湿滑树脂协同使用,可以很好地相容,具备实际操作可行性。

参考文献:

[1] 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.

[2] 王奎,李乾波,王冲,等. 纳米二氧化硅阻燃环氧树脂研究[J]. 塑料科技,2021,49(8):43-46.

[3] 杨玉琼. 溶聚丁苯橡胶的结构、性能、加工及应用研究[D]. 兰州:兰州理工大学,2019.

[4] 郭震,孙钦超,郭香,等. 新型硅烷偶联剂对溶聚丁苯橡胶力学性能的影响[J]. 有机硅材料,2018,32(2):104-108.

[5] 贾凌雁. 抗湿滑树脂在高性能轮胎胎面胶中的应用[J]. 中国橡胶,2019,35(8):43-46.

[6] 冯坤豪. 功能树脂对白炭黑填充SSBR/BR抗湿滑性能的影响[D]. 广州:华南理工大学,2019.

[7] 董凌波,崔晓,刘恩冉,等. 抗湿滑树脂对全钢子午线轮胎胎面胶性能的影响[J]. 橡胶科技,2017,15(2):37-39.

[8] 刘华侨,孙茂忠,李红卫,等. 不同牌号溶聚丁苯橡胶在轮胎胎面胶中的应用性能[J]. 轮胎工业,2020,40(5):286-290.

[9] HENTSCHE R. The Payne effect revisited[J]. Express Polymer Letters,2017,11(14):278-292.

[10] 吴忠成,李红卫,刘华侨,等. 功能性树脂在轮胎胎面胶中的应用研究[J]. 橡胶科技,2018,16(4):17-21.

收稿日期:2022-10-22

Study on Synergistic Application of Different Kinds of Anti-skid Resins in Silica Filled Tread Compound

WANG Qiang,ZHANG Junwei,LIAO Honglin,TANG Dequan,LUO Jiangang,LI Dong,

WANG Tinghua,LIU Xiaoqing,LIU Chao,LIU Xianmei

(Sichuan Haida Rubber Group Co., Ltd, Jianyang 641402, China)

Abstract: The synergistic application effect of different kinds of anti-skid resins in the silica filled tread compound was studied. The results showed that compared with the blank formula compound, the Mooney viscosity and crosslink density of the compound with different combinations of anti-skid resins decreased, the shore A hardness, modulus at 300% elongation and rebound value decreased, the tensile strength and elongation at break increased, the wear resistance decreased, the dispersion of silica and wet skid resistance were improved, and the rolling resistance increased. The dynamic mechanical properties of the tread compound could be well balanced by the synergistic use of two different kinds of anti-skid resins.

Key words: anti-skid resin; silica; tread compound; dispersion; wear resistance; wet skid resistance; rolling resistance

欢迎订阅《轮胎工业》《橡胶工业》《橡胶科技》杂志
欢迎刊登广告