

高分散性白炭黑HPS35GR在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用

白浩¹, 丁誓鹏², 何朋朋¹, 刘国庆¹, 王丹灵¹

(1. 中策橡胶集团股份有限公司, 浙江 杭州 310018; 2. 浙江大学 高分子科学与工程学系, 浙江 杭州 310027)

摘要: 研究高分散性白炭黑HPS35GR在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明: 以高分散性白炭黑HPS35GR等量代替白炭黑2115MP, 胶料的硫化特性相差不大, 硫化胶老化前后的物理性能相当; 白炭黑HPS35GR在胶料中的絮凝效应弱于白炭黑2115MP; 硫化胶的抗湿滑性能更好、生热和滚动阻力更低、磨损量更小。

关键词: 高分散性白炭黑; 半钢子午线轮胎; 胎面胶; 物理性能; 絮凝效应

中图分类号: TQ336.1; TQ330.38⁺3

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2024)11-0679-05

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2024.11.0679



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

白炭黑以其补强的溶聚丁苯橡胶(SSBR)/顺丁橡胶(BR)并用胶具有滚动阻力低、抗湿滑性能和耐磨性能优异等特点^[1-3]而在轮胎行业广泛应用。白炭黑在混炼加工过程中受到剪切作用而分散成小颗粒进入胶料中, 其分散均匀性和粒径大小对胶料的加工性能和流变性能等有显著影响^[4-5]。同时, 由于白炭黑表面大量羟基的存在, 胶料中的白炭黑在加工挤出后会逐渐发生絮凝而形成填料网络, 从而影响胶料的加工性能及成品轮胎性能^[6-13]。

白炭黑HPS35GR是一种颗粒状的高性能沉淀二氧化硅, 具有多孔的无定形结构。相比普通的白炭黑, 白炭黑HPS35GR较小的初级粒子和优异的分散性使其在橡胶和其他聚合物中更容易均匀分散, 从而有效提高复合材料的加工性能和物理性能。

本工作对比研究高分散性白炭黑HPS35GR和白炭黑2115MP在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用, 同时考察白炭黑HPS35GR在胎面胶中的絮凝效应。

作者简介: 白浩(1989—), 男, 山东泰安人, 中策橡胶集团股份有限公司工程师, 学士, 从事半钢子午线轮胎配方设计及新材料的应用研发工作。

E-mail: baihao_1127@163.com

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR, 牌号2438, 阿朗新科公司产品; 牌号HPR840, 日本JSR公司产品。BR, 牌号9000, 中国石油大庆石化分公司产品。炭黑N330, 济宁黑猫炭黑有限责任公司产品。白炭黑HPS35GR, 确成硅化学股份有限公司产品。白炭黑2115MP, 市售品。硅烷偶联剂Si75和Si69, 浙江金茂橡胶助剂有限公司产品。环保油V700, 宁波汉圣化工有限公司产品。硫黄OT-20, 山东阳谷华泰化工股份有限公司产品。促进剂DPG, 科迈化工股份有限公司产品。

1.2 配方

1.2.1 小配合试验

配方A(用量/份): SSBR 2438/SSBR HPR840 103, BR 25, 白炭黑2115MP 120, 硅烷偶联剂Si75 10.8, 硫黄OT-20 1.8, 其他 31.1。

配方B: 以等量白炭黑HPS35GR代替白炭黑2115MP, 其他组分和用量同配方A。

1.2.2 大配合试验

配方C(用量/份): SSBR 2438/SSBR HPR840 100, 炭黑N330 11.8, 白炭黑2115MP 130, 硅烷偶联剂Si69 11.8, 硫黄OT-20 1.1, 其他 96.9。

配方D:以等量白炭黑HPS35GR代替白炭黑2115MP,其他组分和用量同配方C。

1.3 主要设备和仪器

PHM-2.2型1.8L密炼机,璧宏机械工业股份有限公司产品;SK-160型开炼机,上海橡胶机械厂产品;M200E型门尼粘度仪,北京友深电子仪器有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;GT-2000 A型无转子硫化仪,上海诺甲仪器仪表有限公司产品;TS-2000M型拉力试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;VR-7120型动态热机械分析仪,日本UESHIMA公司产品。

1.4 混炼工艺

1.4.1 小配合试验

小配合试验胶料混炼采用两段混炼工艺。

一段混炼在密炼机中进行,转子转速为55 $r \cdot \min^{-1}$,转子温控水温度为60 $^{\circ}\text{C}$,填充因数为0.65,密炼室初始温度为60 $^{\circ}\text{C}$,混炼工艺为:加入生胶,在30 s内加入总量2/3的填料和所有小料,在60 s时加入剩余填料,密炼室温度上升到110 $^{\circ}\text{C}$ 时加入环保油,密炼室温度上升到130 $^{\circ}\text{C}$ 时升降压砣1次并清扫,密炼室温度上升到145 $^{\circ}\text{C}$ 时恒温80 s后排胶。

二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:加入一段混炼胶,混炼均匀后加入硫黄OT-20和促进剂DPG,左右切割各3次,手动交替打卷和打三角包各5次后出片,在室温下放置24 h后待用。

1.4.2 大配合试验

大配合试验胶料混炼采用两段混炼工艺。

一段混炼在密炼机中进行,转子转速为60 $r \cdot \min^{-1}$,混炼工艺为:小料随生胶加入,填料一次性加入,其余混炼条件均同小配合试验一段混炼工艺。

二段混炼在密炼机中进行,转子转速为30 $r \cdot \min^{-1}$,转子温控水温度为60 $^{\circ}\text{C}$,填充因数为0.65,混炼工艺为:加入一段混炼胶、硫黄OT-20和促进剂DPG,30 s时升降压砣1次,清扫,密炼室温度上升到105 $^{\circ}\text{C}$ 时排胶。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按照相应国家或企业标准进

行测试。

2 结果与讨论

2.1 小配合试验

2.1.1 硫化特性、Payne效应和物理性能

小配合试验胶料的硫化特性、Payne效应和物理性能见表1。

表1 小配合试验胶料的硫化特性、Payne效应和物理性能

项 目	配方A	配方B
门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	90	90
门尼焦烧时间 t_5 (127 $^{\circ}\text{C}$)/min	11.1	16.1
Payne效应		
$\Delta G'^{1)}/\text{MPa}$	2.263	2.473
损耗因子($\tan\delta$)	0.456	0.421
硫化仪数据(160 $^{\circ}\text{C}$)		
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	18.4	19.4
$(F_{\max} - F_L)/(\text{dN} \cdot \text{m})$	4.4	5.2
t_{10}/min	0.35	0.33
t_{90}/min	8.23	7.40
密度/ $(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1.247	1.254
邵尔A型硬度/度	73	73
100%定伸应力/MPa	2.0	2.3
300%定伸应力/MPa	7.0	8.3
拉伸强度/MPa	10.5	12.8
拉断伸长率/%	412	444
撕裂强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	54	57
回弹值/%	19	20
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.069 4	0.048 5
100 $^{\circ}\text{C} \times 48 \text{ h}$ 老化后		
邵尔A型硬度/度	80	79
100%定伸应力/MPa	3.4	4.3
拉伸强度/MPa	8.7	10.0
拉断伸长率/%	227	230
撕裂强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	45	46
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.066 0	0.061 6

注:1) G' 为储能模量, $\Delta G'$ 为应变0.28%与应变42%的 G' 之差。硫化条件为160 $^{\circ}\text{C} \times 15 \text{ min}$ 。

由表1可见:配方A和配方B胶料的硫化特性相差不大,配方B硫化胶的定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率高于配方A硫化胶,阿克隆磨耗量小于配方A硫化胶;配方A和配方B硫化胶的硬度、撕裂强度和回弹值相当。

由表1还可见:配方B胶料的Payne效应略强于配方A胶料,但两者处于同一水平。

小配合试验硫化胶的动态力学性能测试结果

如图1所示。

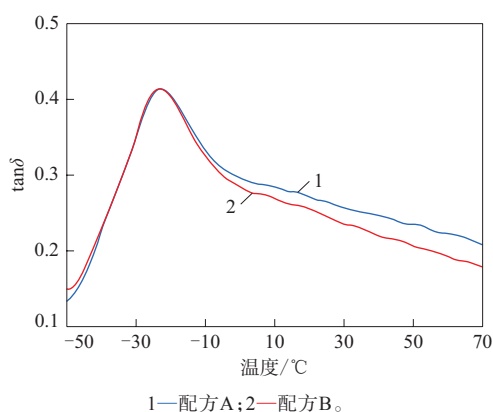


图1 小配合试验硫化胶的 $\tan \delta$ -温度曲线

由图1可见,与配方A硫化胶相比,配方B硫化胶60 °C时的 $\tan \delta$ 明显小于配方A硫化胶,即配方B硫化胶在低滚动阻力和低生热方面具有优势。

2.1.2 白炭黑絮凝效应

白炭黑絮凝后填料网络会使胶料的模量大幅提高,故可以通过测量白炭黑絮凝前后胶料的模量变化值(G' 的积分值)来表征白炭黑絮凝情况。根据时温等效原理,通过给予胶料热历程(160 °C \times 20 min)来加速白炭黑絮凝进程,通过对比热历程前后 G' 的积分差值(G' -应力曲线下方的面积差)来判断白炭黑絮凝程度, G' 的积分差值越大,胶料中白炭黑絮凝越严重。白炭黑的絮凝效应见表2。

表2 白炭黑的絮凝效应

项 目	配方A	配方B
热历程前 G' 积分	11 650	111 121
热历程后 G' 积分	64 855	75 291
G' 的积分差值	46 795	35 830

由表2可见,配方B胶料中白炭黑HPS35GR的絮凝效应明显弱于配方A胶料中白炭黑2115MP。由此可见,白炭黑HPS35GR作为SSBR/BR胶料的填充剂综合优势明显,后续进行大配合试验。

2.2 大配合试验

在大配合试验中,以白炭黑用量为130份的胶料配方对比研究白炭黑HPS35GR和白炭黑2115MP对胶料性能的影响,结果如表3所示(T_g 为玻璃化转变温度)。

表3 大配合试验胶料的硫化特性和物理性能

项 目	配方C	配方D
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	59	57
门尼焦烧时间 t_5 (127 °C)/min	22.8	24.6
硫化仪数据(160 °C)		
$F_{max}/(dN \cdot m)$	18.8	17.1
$(F_{max}-F_1)/(dN \cdot m)$	2.9	3.0
t_{10}/min	1.6	1.7
t_{90}/min	8.2	8.9
邵尔A型硬度/度	73	69
100%定伸应力/MPa	2.6	2.3
300%定伸应力/MPa	8.9	8.6
拉伸强度/MPa	18.6	18.0
拉断伸长率/%	560	562
撕裂强度/($kN \cdot m^{-1}$)	60	69
DIN磨耗量/ cm^3	0.121	0.115
100 °C \times 48 h老化后		
邵尔A型硬度/度	77	75
100%定伸应力/MPa	3.6	3.4
300%定伸应力/MPa	12.3	12.5
拉伸强度/MPa	19.0	18.4
拉断伸长率/%	455	434
撕裂强度/($kN \cdot m^{-1}$)	57	53
DIN磨耗量/ cm^3	0.109	0.098
动态力学性能		
$T_g/°C$	-22.3	-21.9
$\tan \delta$		
0 °C	0.311	0.363
60 °C	0.191	0.172

注:硫化条件为160 °C \times 15 min。

由表3可见:配方D胶料的硫化特性与配方C胶料相差不大;老化前后配方D硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度与配方C硫化胶相当;配方D硫化胶的耐磨性能优于配方C硫化胶。

由表3还可见:配方D硫化胶0 °C时的 $\tan \delta$ 比配方C硫化胶更大,表明配方D硫化胶的抗湿滑性能更好;配方D硫化胶60 °C时的 $\tan \delta$ 比配方C硫化胶小,表明配方D硫化胶的滚动阻力和生热更低。

3 结论

采用高分散性白炭黑HPS35GR替代白炭黑2115MP应用于半钢子午线轮胎胎面胶中,可以为轮胎提供更好的抗湿滑性能、更低的生热和滚动阻力以及更小的磨耗量。相比白炭黑2215MP,白炭黑PS35GR在胎面胶中的絮凝效应明显减弱;同时胎面胶在加工性能和物理性能方面均表现出与白炭黑2215MP胎面胶相当的水平,满足使用

要求。

参考文献:

- [1] 牟守勇,程利,姜萍,等. SSBR改善胎面胶动态力学性能的研究[J]. 特种橡胶制品,2009,30(3):37-40.
- [2] 潘大海,梅周麟. 低滚动阻力轮胎胎面胶的研究[J]. 轮胎工业,2000,20(9):534-537.
- [3] 黄义钢,韩丹,王君,等. 白炭黑用量对溶聚丁苯橡胶/钕系顺丁橡胶并用胶性能的影响[J]. 轮胎工业,2023,43(6):346-352.
- [4] 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.
- [5] 李雯,任涪峰,闫双城,等. 高分三星白炭黑的特性表征及其对胶料性能的影响[J]. 橡胶科技,2019,17(6):322-328.
- [6] 王丹灵,宋义虎,冯杰,等. 白炭黑的特性及其硅烷化反应机理和混炼工艺[J]. 轮胎工业,2020,40(9):515-525.
- [7] 刘超豪,李凡珠,马东利,等. 环氧化溶聚丁苯橡胶用作大分子偶联剂改性白炭黑/顺丁橡胶复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业,2023,70(10):765-772.
- [8] WANG Y X, WU Y P, LI W J, et al. Influence of filler type on wet skid resistance of SSBR/BR composites: Effects from roughness and micro-hardness of rubber surface[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(6):2058-2065.
- [9] LIU X, ZHAO S H. Study on structure and properties of SSBR/SiO₂ co-coagulated rubber and SSBR filled with nanosilica composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(6):3900-3907.
- [10] PARK S J, CHO K S. Filler-elastomer interactions: Influence of silane coupling agent on crosslink density and thermal stability of silica/rubber composites[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 267(1):86-91.
- [11] SONG S H. Study on silica-based rubber composites with epoxidized natural rubber and solution styrene butadiene rubber[J]. Polymers and Polymer Composites, 2020, 29(15):1-8.
- [12] 郭竞泽,谭双美,李昱彤,等. 石墨烯改性白炭黑填料对天然橡胶性能的影响[J]. 山东科学,2024,37(1):69-79.
- [13] BYUNGKYU A, DONGHYUK K, KIHYUN K, et al. Effect of the functional group of silanes on the modification of silica surface and the physical properties of solution styrene-butadiene rubber/silica composites[J]. Composite Interfaces, 2019, 26(7):585-596.

收稿日期:2024-06-22

Application of Highly Dispersed Silica HPS35GR in Tread Compound of Steel-belted Radial Tire

BAI Hao¹, DING Shipeng², HE Pengpeng¹, LIU Guoqing¹, WANG Danling¹

(1. Zhongce Rubber Group Co., Ltd, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The application of highly dispersed silica HPS35GR in the tread compound of steel-belted radial tire was studied. The results showed that replacing silica 2115MP with an equal amount of highly dispersed silica HPS35GR resulted in little difference in the vulcanization characteristics of the compound, and the physical properties of the vulcanizate before and after aging were comparable. The flocculation effect of silica HPS35GR in the compound was weaker than that of silica 2115MP. The vulcanizate filled with silica HPS35GR showed better wet grip performance, lower rolling resistance and smaller abrasion.

Key words: highly dispersed silica; steel-belted radial tire; tread compound; physical property; flocculation

实心轮胎成型机

由赛轮集团股份有限公司申请的专利(公布号 CN 118650918A, 公布日期 2024-9-17)“实心轮胎成型机”,可用于实心轮胎的缓冲胶成型和胎面胶成型,主要包括缓冲胶成型装置、胎面胶成型装置、装卸装置和存放装置。缓冲胶成型装置和胎面胶成型装置沿第1预设轨迹依次排列设

置;装卸装置位于缓冲胶成型装置和胎面胶成型装置的一侧,用于夹取底部胶筒或胎坯以及卸载胎坯;存放装置设置在缓冲胶成型装置的一侧,用于存放底部胶筒。本发明能有效解决实心轮胎在生产过程中装卸胎坯主要依靠人工完成的技术问题。

(信息来源于国家知识产权局)