

改善白炭黑补强轮胎粘弹性的添加剂

Bartels H and Hensel M 等著 王名东摘译 曾泽新校

摘要 制造绿色轮胎的胶料可利用添加剂来降低胶料粘度、改善加工性能,这类添加剂还可影响胎面胶的粘弹性:降低滚动阻力,有效提高在湿路面上的牵引力。

细粒子白炭黑自 1948 年开始生产以来,作为橡胶填料应用已有相当长的一段时间,在橡胶制品、鞋大底配方中白炭黑可 100 % 替代炭黑;对于轮胎,白炭黑只能与炭黑并用,应用在钢丝胶、帘布胶的粘合配方和胎面胶中;在越野轮胎的胎面胶中,白炭黑和炭黑普遍采用接近等量并用来改进抗割口和抗崩花掉块性能。在并用白炭黑的同时,添加硅烷偶联剂,即使白炭黑在用量较高时仍能保持胶料的磨耗性能和生热性能良好。众所周知,在轿车轮胎胎面胶中用白炭黑部分替代炭黑可以降低滚动阻力而不会损失牵引力。同样,在 NR/BR 并用的冬用轮胎胎面胶中,以部分(约 50 %)白炭黑替代炭黑,可以维持磨耗性能不变而降低冰路面牵引力和滚动阻力已成为一种常用的方法。

白炭黑应用技术的突破在于其能够全部替代炭黑。随着白炭黑的发展,像双(3-三乙氧基硅烷基丙基)四硫化物这样的双官能团偶联剂以及溶聚丁苯橡胶(S-SBR)、高顺式 1,4-聚丁二烯橡胶等新型原材料才得以推广使用。其结果是所谓的“绿色轮胎”或经济型轮胎能够显著地降低滚动阻力进而降低汽车的燃料消耗。本文不仅讨论了全天候轿车轮胎,而且也讨论了冬用轮胎和各种载重轮胎的胎面胶高填充量的白炭黑胶料。

遗憾的是,白炭黑的应用,特别是在胎面胶中应用时,可能会引发一些诸如混炼时能量消耗大、填料分散困难、在一定时间和温度下偶联作用难以完成、贮存后胶料发生硬化、挤出困难以及成型粘性差等加工问题。

1995 年专门为高填充白炭黑胎面胶设计的加工助剂面世。这种加工助剂是经过长期探索、精密筛选的脂肪酸皂添加剂,可减少贮存硬化现象并改善挤出性能。本文论述了这种加工助剂的另一种优势——改善粘弹性。

1 实验

胶料配方如表 1 所示,经三段混炼制得。为了便于比较所有配方的硬度和定伸应力,1 号胶料(对比配方)与其它配方相比,多了 1 份硬脂酸和 2 份芳烃油。所用 S-SBR 为费尔斯通公司生产的 Duradene 740(其特性见表 2);白炭黑为德国萨公司生产的具有高比表面积、高结构的 Ultrasil 3370 GR;X50S 为双(3-三乙氧基硅烷基丙基)四硫化物与炭黑 N330 质量比为 1:1 的共混物。混炼周期中包括一个 6 min 的偶联反应过程。一、二段混炼的排胶温度在 150℃ 左右。三段混炼周期如下:

一段:GK 型 1.5 N 密炼机,起始温度 80℃,转速 70 r·min⁻¹
0 min 生胶(Duradene,Buna CB 10)
1 min 氧化锌,1/2 白炭黑,1/2 X50S,1/2 油(硬脂酸)
2 min 1/2 白炭黑,1/2 X50S,1/2 油
3 min 石蜡
3.5 min 清扫余料
4 min 排胶
二段:GK 型 1.5 N 密炼机,起始温度 80℃,转速 70 r·min⁻¹

表 1 胶料配方

项 目	配 方 编 号				
	对比配方	EF44	ST95	A73A	VP1215
S-SBR Duradene 740	75	75	75	75	75
BR Buna CB 10	25	25	25	25	25
白炭黑 Ultrasil 3370 GR	80	80	80	80	80
偶联剂 X50S	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8
氧化锌 Harzsiegel	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	1	0	0	0	0
芳烃油 Sundex 790	32.5	30.5	30.5	30.5	30.5
石蜡	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
防老剂 6PPD Vulk.4020	2	2	2	2	2
加工助剂					
Struktol EF44	0	3	0	0	0
Struktol ST95	0	0	3	0	0
Struktol Aktivator 73A	0	0	0	3	0
Struktol VP1215	0	0	0	0	3
促进剂 CBS Santoc DS	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
促进剂 SPG Vulkacit D	2	2	2	2	2
硫黄	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
总计	237.4	237.4	237.4	237.4	237.4

表 2 S-SBR特性

项 目	数 值
ω(挥发分)/ %	最大 0.5
ω(结合苯乙烯)/ %	16 ~ 19
ω(乙烯基)/ %	38 ~ 46
门尼粘度[ML (1 + 4) 100]	65 ~ 80
T _g /℃	- 50

注:所用 S-SBR Duradene 740 为费尔斯通公司生产的未充油锡偶联苯乙烯-丁二烯共聚物,采用非污染型的防老化稳定体系。

0 min 一段母炼胶,除硫黄外其它所有的配合剂
5.5 min 清扫余料
6 min 排胶
终炼:GK 型 1.5 N 密炼机,起始温度 50℃,转速 70 r·min⁻¹
0 min 二段母炼胶加硫黄
1 min 排胶
用孟山都 1500S 型门尼粘度仪测定门尼粘度,RDA2 型硫化仪测定粘弹性。试验条件:转矩振幅 0.7%,频率 10 Hz;试样规

格 35 mm ×10 mm ×2 mm;温度扫描范围 - 70 ~ + 80℃。以 Gabo Eplexor 31500 N 的剪切模式测试,观察其同一条件下的表现趋势。

2 结果与讨论

2.1 胶料粘度

图 1 为经过三段混炼得到胶料的门尼粘度[ML (1 + 4) 100]值的对比。结果是含有 Struktol 系列绿色轮胎添加剂胶料的门尼粘度比对比胶料降低了 7 ~ 10 个单位。这种门尼粘度降低的结果,在高压式毛细管粘度计的挤出试验中也可以看到。

贮存硬化现象也可以通过门尼焦烧[MS (1 + 4) 100]试验测得。结果发现,含有 Struktol Aktivator 73A 的胶料即使在环境温度下存放了 4 周后也未发现任何硬化迹象。其它含有 Struktol 系列绿色轮胎添加剂的胶料也表现出类似现象。

2.2 粘弹性

根据有关理论,滚动阻力的大小与70

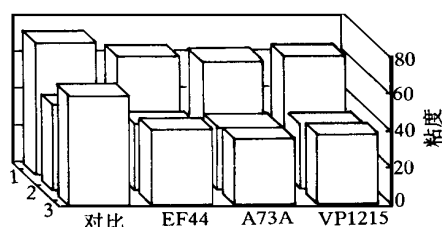
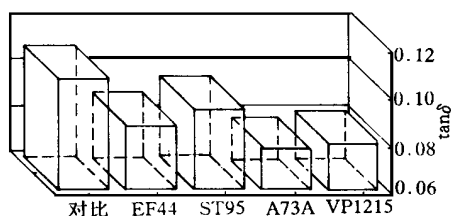


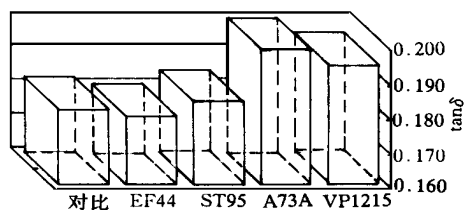
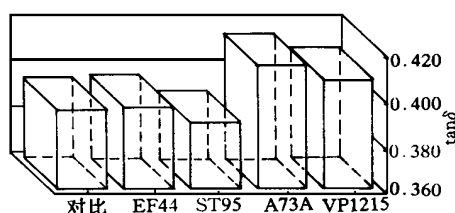
图1 终炼以及停放一段时间后的胶料粘度

1—ML(1+4)100 ; 2—MS(1+4)100 ;
3—MS(1+4)100 , 4 周后

时的 $\tan\delta$ 值有关。Struktol 添加剂对 $\tan\delta$ 值的影响见图2。结果发现,含 Struktol 添加剂的胶料的 $\tan\delta$ 值下降了 0.02 个单位以上,这一下降幅度在轮胎滚动阻力试验中可以看到。

图2 70 时的 $\tan\delta$ 值

至于轮胎的其它重要性能,如湿路面和冰路面的牵引力大小与 $\tan\delta$ 值的关系,都有相应的理论解释。图3和4分别是各种胶料在0和-20 时 $\tan\delta$ 值的测试结果。考虑到试验频率为 10 Hz,该胶料的玻璃化转变温度(DSC)在 -52 左右以及在湿路面上进行的牵引力试验时的真实频率,我们认为最佳的相关拟合温度为 -20 。在这一试验中,含 Struktol 73A 和 VP1215 的胶料的 $\tan\delta$ 值均较高,说明其湿路面牵引性能较

图3 0 时的 $\tan\delta$ 值图4 -20 时的 $\tan\delta$ 值

好,而含 Struktol EF44 的胶料未发现有任何改进。对轮胎的湿路面牵引性能试验而言,0.02 个单位的最大差别已经足以说明问题。

2.3 机理

本研究使用的含脂肪酸皂的添加剂可以通过它们的溶液和对硫化历程的影响等不同途径来完成其效用。依赖于极性基团和烷基链结构的这些添加剂的溶解过程和扩散行为是剪切速率的函数。在门尼粘度测量和挤出试验时,聚合物的流动性产生不同的差别。Struktol Aktivator 73A 既是一种润滑剂类型的加工助剂,又是抗硫化返原剂,对采用硫磺硫化体系的胶料而言,它可促进单硫和双硫交联键的形成。聚合物与白炭黑表面通过偶联剂发生的偶联作用也是一种硫化交联反应,它同样会受到添加剂中特殊的脂肪酸皂的影响。

译自英国“Tire Technology International 1996”,P54~56

东风金狮轮胎有限公司通过 质量体系认证

东风金狮轮胎有限公司年产 200 万套各种规格轮胎,向 30 多个国家和地区出口。为了适应国际国内市场营销形势,该公司的全部产品先期通过了中国轮胎产品认证委员会

的质量认证,并于 1998 年 1 月 21 日通过了 ISO 9002 质量体系认证。从原材料采购、生产工艺和销售等诸多方面将采用国际标准规范管理程序,从每一个环节上保证产品质量。

(东风金狮轮胎有限公司
刘必奎供稿)