

橡胶用白炭黑填料的分散剂

David Jividen¹, Harvey Kaufman²

(1. Western Reserve Chemical Corp., Stow, Ohio; 2. Polymer Process Technologies, Akron, Ohio)

摘要:以一种新型白炭黑分散剂 PPT-HDI 作为研究对象,它是一种作用于白炭黑表面的极性材料,可以打碎白炭黑附聚体,改善其在胶料中的分散;它对胶料的动态性能有积极作用,使胶料易加工,并改善胶料抗静电性能。

中图分类号: TQ330.38 文献标识码: B 文章编号: 1006-8171(2001)06-0361-03

众所周知,在轮胎胎面胶中使用白炭黑和偶联剂可以改善轮胎的性能,即滚动阻力、磨损和牵引性能。但是这种胶料的加工很困难也是众所周知的。这些困难部分来源于白炭黑粒子间强烈的相互作用。硅烷偶联剂可以有效地降低填料与填料之间的相互作用,促进聚合物与填料的相互作用。

PPT-HDI 是一种有效的廉价分散剂,它能极大地提高混炼效率,可以使偶联剂在用量很低的情况下便能有效降低填料与填料之间的相互作用。

1 实验

本研究中选用典型添加白炭黑的轿车轮胎胎面胶(胶料配方见表 1),混炼采用常规的二段密炼工艺。

试验胶料硫化至硫变仪测量的正硫化点(t_{90}),硫化胶性能采用工业上通常应用的方法来测定。

2 混炼

一种有效的分散剂将减少混炼过程中的能量消耗并能够使填料快速地混入。功率消耗测量结果(见表 2)表明,添加分散剂可以降低功率消耗和胶料温度。

加与不加分散剂的胶料混炼功率曲线表明,随着白炭黑、偶联剂和分散剂的加入,功率消耗量立即急剧增大,尔后又迅速降低。当白炭黑与偶联剂单独加入时却看不到明显的波

表 1 白炭黑轿车轮胎胎面胶配方

配合剂	用量/份	配合剂	用量/份
SBR Duradene 706	70	防老剂 6PPD	1.5
BR Budene 1207	30	微晶蜡	1.0
沉淀法白炭黑 233	65	防老剂 TMQ	1.0
德固萨 X505	12.5	芳烃油	25.0
炭黑 N110	10.0	促进剂 CZ	1.6
氧化锌	3.0	促进剂 D	2.0
硬脂酸	2.0	硫黄	1.6

表 2 加与不加分散剂胶料混炼功率消耗对比

项 目	分散剂用量/份	
	0	3
功率/ kW	3.38	3.27
能耗/ (kW·h)	0.608	0.573
胶料温度/ °C	144.4	141.7
测头温度/ °C	165.0	158.3

峰。这种差异被认为是由于分散剂迅速打碎了白炭黑附集体的结果。波峰的比较也表明加入分散剂后白炭黑的混入加快了。

3 流变性能

硫化仪数据(见表 3)表明了含有分散剂的混炼胶具有较低转矩值,转矩值较低通常表明填料与填料之间的相互作用较弱。

4 硫化性能

分散剂对硫化速度有轻微的延迟作用,从而导致硫化胶物理性能降低(见表 4)。没有试图为本研究调节硫化速度或硫化程度,这个问题将留给配方设计人员。应注意,作为公认的

表3 硫化仪数据

项 目	对比胶料		含 HDI 胶料	
	时间/min	转矩/(N·m)	时间/min	转矩/(N·m)
最小	1.58	1.11	1.27	0.99
t_{s1}	2.85	1.22	3.07	1.11
t_{s2}	3.40	1.33	3.83	1.22
t_{30}	4.82	2.42	5.38	2.26
t_{50}	5.29	3.30	5.87	3.10
t_{90}	9.72	5.01	10.88	4.76
t_{95}	13.57	5.22	15.19	4.96
最大	29.41	5.44	29.64	5.18

表4 加与不加分散剂胶料物理性能对比

项 目	分散剂用量/份	
	0	3
邵尔 A 型硬度/度	72.2	69.6
100 %定伸应力/kPa	501	443
300 %定伸应力/kPa	2 070	1 835
补强指数	4.13	4.14
拉伸强度/kPa	2 750	2 470
扯断伸长率/%	366	379

衡量聚合物与填料间相互作用的 300 %和 100 %定伸应力的比值没有改变。补强指数保持率表明,提高促进剂和/或硫化剂用量可在合适的硫化速度下使硫化胶物理性能得到恢复。

5 动态性能

加与未加分散剂胶料的弹性模量测量结果表明,加入分散剂胶料的弹性模量较低(见图1)。弹性模量低表明填料与填料间的相互作用较弱,也就是说填料粒子得到了较好的分散。弹性模量低也可以反映出胶料比较容易加工以及改善了挤出型胶的尺寸稳定性。

加入分散剂还可以降低损耗模量(见图2)。损耗模量是填充剂网络破坏和重新形成的一个量度。由于胶料粘度低,而白炭黑粒子具有较高的扩散速度,硫化过程中填料有可能发生再附聚。对于加入分散剂的混炼胶来说,损耗模量低可能归因于硫化过程中分散剂具有降低白炭黑粒子扩散速度和再附聚的能力。

6 除静电作用

填加白炭黑的胶料中容易产生静电积累,静电积累部分是由于白炭黑本身的绝缘性所

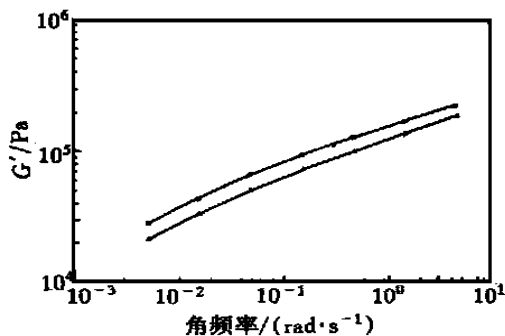


图1 分散剂对剪切弹性模量的影响

□—HDF-5 2MPH; △—HDF-6 2MPH

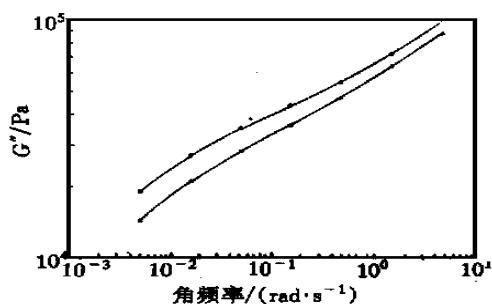


图2 分散剂对剪切损耗模量的影响

注同图1

致。白炭黑粒子表面上的偶联剂使它们的导电性进一步降低。了解了分散剂的特性才知道,分散剂有可能通过提高胶料的导电性来有效地减少静电积累。为了检验这种可能性,按照“联邦政府试验方法 4046”使用静电衰减仪测试了含有和不含有分散剂硫化胶的抗静电性能。含有分散剂样品的静电荷快速地消散。

通过加与不加分散剂的胶料表面电荷消散时间对比可知,在相对湿度为 11.7 %的条件下,不含 HDI(A)和含 3 份 HDI(B)的样品,表面感应 +5 000 和 -5 000 V 电荷消散的时间分别为:样品 A:正电荷 210 s,负电荷 136 s;样品 B:正电荷 131 s,负电荷 102 s。

分散剂在本试验条件下提高静电荷消散的能力和在轮胎上实用时的相关性还待测定。

7 结语

研究了一种极性材料对胶料中白炭黑分散性的影响。对填充剂分散性和加工性能改进的

积极作用表明,值得对其在轮胎试验中进行进一步评价。在高填充量白炭黑的胶料中它对消除静电是非常有效的。

(王宇翔摘译 涂学忠校)

译自美国“Rubber Division 156th Technical Meeting”,Paper No. 36

(上接第 352 页)

胶料性能的影响如表 3 所示。从表 3 可以看出,改性树脂 BQ-205A 与普通树脂 BQ-205 相比,对胶料的补强效果更加明显,硫化胶的硬度、拉伸强度、扯断伸长率和撕裂强度均有较大的提高;老化后的性能趋势相同,但由于试验误差原因,造成 2 号配方胶料的拉伸强度稍低于 1 号配方。

2.3 车间大料试验

根据小配合试验结果,选 2 号配方进行车间大料试验,结果如表 4 所示。从表 4 可以看出,车间大料试验硫化胶综合物理性能与小配合试验结果基本相同。

2.4 工艺性能

用 GK270 密炼机进行混炼,改性树脂 BQ-

表 4 大配合试验胶料物理性能测试结果

项 目	试验结果	
门尼焦烧(120 °Q / min	23.2	
硫化仪数据(145 °Q		
t_{∞} / min	4.52	
t_{90} / min	22.36	
硫化时间(145 °Q / min	30	40
邵尔 A 型硬度/ 度	92	92
拉伸强度/ MPa	16.1	15.2
扯断伸长率/ %	312	272
扯断永久变形/ %	18	16
屈挠龟裂等级(50 万次)	0	0
回弹值/ %	—	28
撕裂强度/ (kN · m ⁻¹)	—	81
100 °C×24 h 老化后		
邵尔 A 型硬度/ 度	—	93
拉伸强度/ MPa	—	12.4
扯断伸长率/ %	—	142

205A 一段混炼时随生胶一起加入,160 °C排胶,经压片机出片,胶料表面光滑,可见 BQ-205A 分散性及与胶料的相容性都较好。在国产冷喂料挤出机上挤出三角胶,型胶表面光滑,尺寸稳定。

2.5 成品轮胎性能试验

用 2 号配方胶料试制了一批 195/60HR 14TL 轮胎,室内性能测试结果如表 5 所示。

表 2 BQ205A 理化分析结果

项 目	测试结果	标准指标
加热减量(65 °Q / %	0.6	0~0.6
灰分质量分数	0.002	0~0.005
软化点/ °C	87	85~100
外观	红棕色片状固体	—

表 3 小配合试验胶料物理性能测试结果

项 目	1 号配方	2 号配方
门尼焦烧(120 °Q / min	11.73	11.85
硫化仪数据(145 °Q		
t_{∞} / min	3.38	3.17
t_{90} / min	19.12	23.85
硫化胶性能(145 °C×40 min)		
邵尔 A 型硬度/ 度	87	91
拉伸强度/ MPa	13.7	15.1
扯断伸长率/ %	224	264
扯断永久变形/ %	11	19
屈挠龟裂等级(50 万次)	2	1
回弹值/ %	31	31
撕裂强度/ (kN · m ⁻¹)	71	77
100 °C×24 h 老化后		
邵尔 A 型硬度/ 度	88	92
拉伸强度/ MPa	14.3	13.2
扯断伸长率/ %	144	148

表 5 成品轮胎性能测试结果

项 目	检验结果	标准指标
耐久性能/ h	140	≥34
高速性能/ (km · h ⁻¹)	240(未损坏)	≥210
脱圈阻力/ N	9 000(未脱圈)	≥8 890

注:实际里程试验达到 8 万 km。

3 结语

改性酚醛补强树脂 BQ-205A 对胶料有显著的补强效果,可用于提高子午线轮胎三角胶硬度、增强胎圈部位刚性、减少胎圈部位裂口,同时将轮胎的屈挠区集中在胎侧位置,提高了乘坐舒适性。