

炭黑预分散混炼工艺在全钢载重子午线轮胎胎面胶生产中的应用

管清军,周 磊,刘兴国

(青岛双星轮胎工业有限公司,山东 青岛 266400)

摘要:以预分散炭黑/天然橡胶母胶和一段混炼胶的排胶温度、填充因数和转子转速为因子,采用正交试验设计方法研究炭黑预分散混炼工艺在全钢载重子午线轮胎胎面胶生产中的应用。结果表明,与常规混炼工艺相比,采用炭黑预分散混炼工艺胶料的炭黑分散性提高,物理性能和耐老化性能改善,成品轮胎的耐久性能和高速性能提高,退赔率下降。

关键词:炭黑;预分散;分散度;混炼工艺;轮胎;胎面胶

中图分类号:TQ336.1;TQ330.38⁺1;TQ330.6⁺3

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2014)02-0110-06

轮胎的性能在很大程度上取决于胶料的混炼质量。胶料的混炼质量与填料和配合剂在橡胶中的分布均匀性有关,已经证实胶料的物理性能与炭黑分散度之间存在着一定的相关性。炭黑在混炼胶中的分散度可直接用来衡量胶料的混炼质量。较好的炭黑分散会改善胶料的粘度,达到平滑挤出和低挤出膨胀,提高硫化胶的物理性能、耐磨性能和耐疲劳性能,降低滞后损失。随着对胶料分散重视程度的加深,预分散母胶在轮胎行业得到了越来越多的应用。

炭黑预分散母胶是将胶料配方中的部分炭黑预先分散到生胶[主要为天然橡胶(NR)]中,并适当降低NR的混炼温度,将混炼设备转子转速、填充因数、排胶温度合理优化,降低NR降解,提高炭黑分散度,从而提高胶料的性能。

本工作以预分散炭黑/NR母胶和一段混炼胶的排胶温度、填充因数和转子转速为因子,采用正交试验设计方法研究炭黑预分散混炼工艺在全钢载重子午线轮胎胎面胶生产中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,SMR20[#],马来西亚产品;炭黑N115,美

作者简介:管清军(1977—),男,山东青岛人,青岛双星轮胎工业有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎配方设计和混炼工艺的应用研究工作。

国卡博特化工有限公司产品;白炭黑,青州联科化工有限公司产品;偶联剂Si69,日照岚星化工工业有限公司产品;硫黄,临沂市罗庄区湖滨化工厂产品;促进剂CZ,山东尚舜化工有限公司产品。

1.2 配方

NR 100,炭黑 40,白炭黑 15,偶联剂Si69 3,硫黄 1.2,促进剂CZ 1.5,其他 11.5。

1.3 主要设备和仪器

GK270型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;GK400型密炼机,德国克虏伯公司产品;XK660型开炼机,青岛双星橡塑有限责任公司产品;1.0 MN蒸汽平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品;MDR2000E型硫化仪、MV2000型门尼粘度仪和Tensometer2000型电子拉力机,美国阿尔法科技有限公司产品;401B型老化箱,江都市明珠试验机械厂产品;红外线测温仪,上海永创科技发展有限公司产品;电子比重计,英国WALLACE公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 生产工艺

将NR、部分炭黑(26份)、白炭黑、偶联剂Si69和其他配合剂置于密炼机中进行混炼,混匀得一段混炼胶;一段混炼胶和剩余炭黑(14份)在密炼机中进行混炼,混匀得二段混炼胶;二段混炼胶、硫黄、促进剂在开炼机上进行混炼,得三段混

炼胶。

1.4.2 试验工艺

(1)炭黑/NR 预分散母胶。将 100 份 NR 生胶分别和 10,15,20 和 25 份炭黑置于密炼机中按 GB/T 6030—2006《橡胶中炭黑和炭黑/二氧化硅分散的评估 快速比较法》进行混炼,测试炭黑分散度后,最终选择 100 份 NR 和 20 份炭黑混炼胶作为炭黑/NR 预分散母胶。

(2)NR 混炼胶。炭黑/NR 预分散母胶、剩余炭黑、白炭黑和除硫黄和促进剂外的配合剂置于密炼机中进行混炼,得一段混炼胶;一段混炼胶置于开炼机上进行返炼得二段混炼胶;二段混炼胶、硫黄、促进剂在开炼机上进行混炼,混匀得三段混炼胶。

1.5 测试分析

胶料的各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 正交试验设计

2.1.1 排胶温度

确定正交试验影响因子为炭黑/NR 预分散母胶的排胶温度(A)和一段混炼胶的排胶温度(B)。A,B因子设为3水平。具体因子水平如表

1 所示。

表 1 排胶温度试验因子与水平

因 子	水 平		
	1	2	3
排胶温度/℃			
预分散母胶	140	150	160
一段混炼胶	140	150	160

注:二段和三段混炼胶的排胶温度分别为 130 和 100 ℃。

选用 L₉(2³)设计,试验方案和胶料炭黑分散度结果如表 2 所示。

表 2 L₉(2³)正交试验方案和胶料炭黑分散度结果

试验方案编号	因 子		炭黑分散度	
	A	B	X 值	Y 值
1	1	1	7.5	9.5
2	1	2	7.6	9.6
3	1	3	7.8	9.8
4	2	1	8.0	10.0
5	2	2	8.2	10.0
6	2	3	8.6	10.0
7	3	1	8.2	10.0
8	3	2	8.5	10.0
9	3	3	8.8	10.0

从表 2 可以看出,试验方案 9 胶料的炭黑分散度 X 值和 Y 值均最大,说明采用方案 9 制备的胶料炭黑分散性最好。

表3所示为采用试验方案1~9制备胶料的

表 3 采用试验方案 1~9 制备胶料硫化特性和物理性能结果

项 目	试验方案编号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	21.8	22.3	23.0	22.3	23.0	22.0	21.0	24.0	26.0
硫化特性(151 ℃×30 min)									
M_L /(dN·m)	2.6	2.5	2.4	2.5	2.4	2.4	2.3	2.2	2.2
M_H /(dN·m)	18.0	17.8	17.6	17.8	17.6	17.3	17.0	16.9	16.8
t_{10} /min	5.1	5.3	5.2	5.4	5.2	5.3	5.4	5.3	5.4
t_{90} /min	14.5	14.0	13.8	14.2	13.8	14.0	14.6	14.3	14.0
硫化胶性能(151 ℃×30 min)									
密度/(Mg·m ⁻³)	1.143	1.141	1.146	1.140	1.141	1.143	1.141	1.142	1.143
邵尔 A 型硬度/度	67	66	66	66	66	65	65	65	65
100%定伸应力/MPa	2.6	2.4	2.4	2.3	2.4	2.1	2.0	1.9	2.1
300%定伸应力/MPa	12.5	12.3	12.0	12.3	11.8	11.8	11.6	11.2	11.3
拉伸强度/MPa	26.1	26.8	26.8	26.3	26.8	27.4	26.4	25.6	27.4
拉断伸长率/%	506	513	510	515	520	526	550	562	573
DIN 磨耗指数 ¹⁾ /%	115	113	110	113	110	110	108	106	104

注:1)试验胶料的 DIN 磨耗量与标准参照胶料的 DIN 磨耗量之比乘以 100%。

硫化特性和物理性能结果。

从表 3 可以看出,各方案胶料的硫化特性和物理性能相差不大,均符合公司内控标准。

2.1.2 填充因数

确定正交试验影响因子为预分散母胶的填充因数(C)和一段混炼胶的填充因数(D)。 C, D 因子设为 3 水平。具体因子水平如表 4 所示。

表 4 填充因数试验因子与水平

因 子	水 平		
	1	2	3
填充因数			
预分散母胶	0.70	0.75	0.80
一段混炼胶	0.70	0.75	0.80

注:二段和三段混炼胶的填充因数分别为 0.70 和 0.80。

选用 $L_9(2^3)$ 设计,填充因数试验方案和胶料的炭黑分散度结果如表 5 所示。

表 5 填充因数正交试验方案和胶料炭黑分散度结果

试验方案编号	因 子		炭黑分散度	
	C	D	X 值	Y 值
10	1	1	8.0	10.0
11	1	2	8.5	10.0
12	1	3	8.2	10.0
13	2	1	8.0	10.0
14	2	2	8.2	10.0
15	2	3	8.0	10.0
16	3	1	8.5	10.0
17	3	2	9.0	10.0
18	3	3	8.5	10.0

从表 5 可以看出,方案 17 的炭黑分散度 X 值和 Y 值均最大,说明采用方案 17 生产的胶料填料分散性最好。

表 6 所示为采用试验方案 10~18 制备胶料的硫化特性和物理性能结果。

从表6可以看出,各方案胶料的硫化特性和

表 6 采用试验方案 10~18 制备胶料硫化特性和物理性能结果

项 目	试验方案编号								
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
门尼焦烧时间 $t_5(127\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$	24.1	24.6	23.1	25.1	22.5	27.1	28.1	24.1	22.0
硫化特性(151 $^{\circ}\text{C}\times 30\text{ min}$)									
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	2.1	2.2	2.3	2.0	2.3	2.0	2.3	2.4	2.2
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	17.3	17.4	17.6	17.5	17.6	17.1	17.6	17.8	17.5
t_{10}/min	5.3	5.2	5.3	5.1	5.3	5.1	5.3	5.4	5.3
t_{90}/min	14.2	14.0	14.6	14.0	14.2	14.0	14.7	14.3	14.0
硫化胶性能(151 $^{\circ}\text{C}\times 30\text{ min}$)									
密度/ $(\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3})$	1.142	1.145	1.143	1.141	1.142	1.143	1.142	1.145	1.143
邵尔 A 型硬度/度	65	65	65	65	65	65	66	66	65
100%定伸应力/MPa	2.1	2.1	2.3	2.2	2.3	2.1	2.3	2.4	2.3
300%定伸应力/MPa	11.5	11.6	12.0	12.2	12.3	12.4	12.6	12.6	12.4
拉伸强度/MPa	25.6	26.6	25.5	26.4	25.8	25.8	26.2	26.8	26.8
拉断伸长率/%	544	553	528	533	520	550	530	512	550
DIN 磨耗指数 ^{1)/%}	110	112	113	110	105	103	106	115	100

注:同表 3。

物理性能相差不大,均符合公司内控标准。

2.1.3 转子转速

确定正交试验影响因子为预分散母胶的转子转速(E)和一段混炼胶的转子转速(F)。 E, F 因子设为 3 水平。具体因子水平如表 7 所示。

选用 $L_9(2^3)$ 设计,转子转速试验方案和胶料炭黑分散度结果如表 8 所示。

从表 8 可以看出,采用方案 27 制备胶料的炭黑分散度 X 值和 Y 值均最大,说明该胶料中炭黑的分散性最好。

表 7 转子转速试验因子与水平

因 子	水 平		
	1	2	3
转子转速/ $(\text{r}\cdot\text{min}^{-1})$			
预分散母胶	45	50	55
一段混炼胶	40	45	50

注:二段和三段混炼的转子转速分别为 35 和 20 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

表 9 所示为采用试验方案 19~27 制备胶料的硫化特性和物理性能结果。

从表9可以看出,各方案胶料的硫化特性和

表 8 转子转速正交试验方案与炭黑分散度结果

试验方案编号	因 子		炭黑分散度	
	E	F	X 值	Y 值
19	1	1	7.6	9.4
20	1	2	7.8	9.8
21	1	3	8.0	10.0
22	2	1	7.8	9.9
23	2	2	8.0	10.0
24	2	3	8.2	10.0
25	3	1	8.0	10.0
26	3	2	8.4	10.0
27	3	3	8.5	10.0

物理性能相差不大,均符合公司内控标准。

根据上述试验结果,对炭黑预分散混炼工艺各项参数进行正交设计,优化炭黑预分散工艺如表 10 所示。

2.2 生产工艺和试验工艺胶料性能对比

2.2.1 炭黑分散度

表 11 所示为优化试验工艺和生产工艺混炼胶的炭黑分散度。

从表 11 可以看出,与生产工艺相比,炭黑预分散试验工艺的各段混炼胶的炭黑分散度均较大。

表 9 试验方案 19~27 对应胶料硫化特性和物理性能结果

项 目	试验方案编号								
	19	20	21	22	23	24	25	26	27
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	25.3	24.2	22.8	22.0	28.0	22.8	24.6	22.0	25.3
硫化特性(151 ℃×30 min)									
M_L /(dN·m)	2.0	2.2	2.0	2.2	2.0	2.3	2.0	2.2	2.3
M_H /(dN·m)	17.0	17.3	17.0	17.4	17.0	17.5	17.0	17.3	17.5
t_{10} /min	5.3	5.2	5.4	5.3	5.1	5.3	5.2	5.6	5.5
t_{90} /min	14.0	14.2	13.9	14.0	13.7	13.8	14.0	14.6	14.0
硫化胶性能(151 ℃×30 min)									
密度/(Mg·m ⁻³)	1.141	1.142	1.143	1.142	1.145	1.143	1.141	1.142	1.143
邵尔 A 型硬度/度	65	65	66	65	65	66	65	66	66
100%定伸应力/MPa	2.1	2.2	2.1	2.3	2.0	2.3	2.2	2.1	2.2
300%定伸应力/MPa	11.6	11.5	11.8	11.5	11.3	11.5	11.2	11.8	11.5
拉伸强度/MPa	25.6	25.1	26.3	26.1	25.1	26.1	26.5	25.8	26.6
拉断伸长率/%	546	553	534	522	556	546	534	523	558
DIN 磨耗指数 ¹⁾ /%	105	107	108	110	103	104	106	110	109

注:同表 3。

表 10 优化炭黑预分散工艺

工艺参数	预分散	一段混	二段混	三段混
	母胶	炼胶	炼胶	炼胶
排胶温度/℃	160	160	130	100
填充因数	0.8	0.75	0.7	0.8
转子转速/(r·min ⁻¹)	55	50	35	20

2.2.2 硫化特性和物理性能

表 12 所示为优化试验工艺和生产工艺胶料的硫化特性和物理性能。

从表 12 可以看出:与生产工艺相比,采用炭黑预分散试验工艺胶料的定伸应力、拉伸强度、撕裂强度、回弹值和 DIN 磨耗指数较大,说明试验胶料的物理性能和耐磨性能较好;在 100 ℃下 48 h 老化后,炭黑预分散试验工艺胶料的定伸应力、拉伸强度、撕裂强度、回弹值和 DIN 磨耗指数也较大,说明其耐老化性能较好。

表 11 优化试验工艺和生产工艺混炼胶的炭黑分散度

炭黑分散度	试验工艺	生产工艺
一段混炼胶		
X 值	2.7	1.9
Y 值	6.8	5.6
二段混炼胶		
X 值	4.9	2.7
Y 值	9.0	6.8
三段混炼胶		
X 值	8.3	4.5
Y 值	9.9	8.0

2.2.3 混炼时间

表 13 所示为优化试验工艺和生产工艺胶料的混炼时间。

从表 13 可以看出,采用原生产工艺制备混炼胶需要 635 s,采用炭黑预分散试验工艺制备混炼

表 12 优化试验工艺和生产工艺胶料的
硫化特性和物理性能

项 目	试验工艺			生产工艺		
门尼焦烧时间 $t_5(127\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$	28.45			26.57		
硫化特性(151 $^{\circ}\text{C}\times 30\text{ min}$)						
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	2.3			2.1		
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	17.11			16.44		
t_{10}/min	6.50			5.75		
t_{50}/min	9.85			9.12		
t_{90}/min	15.40			15.30		
硫化时间(151 $^{\circ}\text{C})/\text{min}$	20	30	40	20	30	40
密度/ $(\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3})$	1.126			1.126		
邵尔 A 型硬度/度	64	64	64	63	64	64
100%定伸应力/MPa	2.2	2.3	2.4	2.0	2.2	2.3
300%定伸应力/MPa	12.0	12.2	12.2	11.4	11.6	11.5
拉伸强度/MPa	26.9	26.9	27.2	26.6	26.6	26.4
拉断伸长率/%	520	533	540	531	535	539
撕裂强度/ $(\text{kN}\cdot\text{m}^{-1})$	106			103		
回弹值/%	46			45		
DIN 磨耗指数 ^{1)/} %	112			100		
100 $^{\circ}\text{C}\times 48\text{ h}$ 老化后						
邵尔 A 型硬度/度	69			69		
100%定伸应力/MPa	3.8			3.8		
300%定伸应力/MPa	17.2			16.8		
拉伸强度/MPa	23.6			20.8		
拉断伸长率/%	420			400		
拉断永久变形/%	16			16		
撕裂强度/ $(\text{kN}\cdot\text{m}^{-1})$	72			51		
回弹值/%	48			47		
DIN 磨耗指数 ^{1)/} %	100			90		

注:同表 3。

表 13 优化试验工艺和生产工艺胶料的混炼时间 s

项 目	试验工艺	生产工艺
预分散母胶	150	120
一段混炼胶	170	215
二段混炼胶	115	130
三段混炼胶	170	170

注:母胶和三段混炼胶均分别在相同的设备中制得。

胶需要 605 s,混炼时间相差不大。

2.3 成品性能

采用预分散试验工艺分别试制 315/80R22.5 DSR266,12R22.5 DSR266 和 11.00R20 规格全钢载重子午线轮胎,成品轮胎耐久性试验条件如表 14 所示,成品轮胎的耐久性能和高速性能试验结果如表 15 和 16 所示。

从表 15 和 16 可以看出,试验轮胎的耐久性能和高速性能均高于生产轮胎。

表 14 耐久性试验条件

项 目	试验阶段			
	1	2	3	4
负荷率/%	65	85	100	110
试验行驶时间/h	7	16	24	10

注:试验速度为 $70\text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$,充气压力为 830 kPa,第 4 阶段后,每行驶 10 h 负荷率增加 10%,直至轮胎损坏为止,315/80R22.5 DSR266 和 12R22.5 DSR266 规格轮胎的额定负荷分别为 3 750 和 3 550 kg。

表 15 315/80R22.5 DSR266 规格轮胎的
室内试验结果

项 目	试验工艺	生产工艺
耐久性试验		
累计行驶时间/h	102.4	97.3
累计行驶里程/km	7 168	6 811
试验结束时轮胎状况	胎肩脱层	胎肩脱层
高速性能试验 ¹⁾		
通过速度/ $(\text{km}\cdot\text{h}^{-1})$	130	130
累计行驶时间/h	18.0	16.8
试验结束时轮胎状况	完好	胎肩脱层

注:1)试验条件为:充气压力 830 kPa,试验负荷 3 750 kg,第 1 阶段试验速度和时间为 $55\text{ km}\cdot\text{h}^{-1}\times 2\text{ h}$,第 2 阶段试验速度和时间为 $60\text{ km}\cdot\text{h}^{-1}\times 2\text{ h}$,然后依次为每 2 h 试验速度增加 $10\text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$,直至轮胎损坏为止。

表 16 12R22.5 DSR266 规格轮胎的
室内试验结果

项 目	试验工艺	生产工艺
耐久性试验		
累计行驶时间/h	105.2	96.6
累计行驶里程/km	7 364	6 762
试验结束时轮胎状况	胎肩脱层	胎肩脱层
高速性能试验 ¹⁾		
通过速度/ $(\text{km}\cdot\text{h}^{-1})$	130	130
累计行驶时间/h	18.0	16.5
试验结束时轮胎状况	完好	胎肩脱层

注:1)试验条件中试验负荷为 3 350 kg,其余试验条件与表 15 相同。

将 12R22.5 和 315/80R22.5 规格试验轮胎各 100 条投放现场进行试验,在试验期间均未损坏。

投放 100 条 11.00R20 规格试验轮胎进行现场试验,返回 2 条,损坏率为 2%。从轮胎试验地区、损坏的特征和数量等情况来看,长时间行驶和超载是造成轮胎损坏的关键因素。

据试验地区轮胎经销商反映,11.00R20 规格普通生产工艺轮胎在该地区的退赔率为 4%以

上,试验工艺轮胎综合损坏率相比降低 2% 以上。

另外据用户评价,该批试验轮胎的耐磨性能与生产轮胎相比有明显提高或改善,使用寿命延长,对使用效果表示很满意。

3 结论

(1)采用正交设计方法,确定炭黑预分散混炼母胶的优化工艺为:排胶温度 160 ℃,填充因数 0.8,转子转速 55 r · min⁻¹;一段混炼胶的优

化工艺为:排胶温度 160 ℃,填充因数 0.75,转子转速 50 r · min⁻¹。

(2)与常规间歇混炼工艺相比,炭黑预分散混炼工艺可大大提高胶料的炭黑分散度,硫化胶的物理性能、耐磨性能和耐老化性能提高,但混炼时间相差不大。

(3)炭黑预分散工艺试验成品轮胎的耐久性能 and 高速性能提高,退赔率下降。

收稿日期:2013-09-17

Application of Predispersion Process of Carbon Black in Tread Compound Production

GUAN Qing-jun, ZHOU Lei, LIU Xing-guo
(Qingdao Double Star Tire Co., Ltd, Qingdao 266400, China)

Abstract: The application of mixing process of predispersed carbon black in the tread compound production of truck and bus radial tire was investigated by orthogonal experimental design. The discharging temperature, filling factor and rotor speed of the mixing processes for the predispersed carbon black/NR masterbatch and first stage compound were applied as factors. The results showed that, compared with general mixing process, the dispersion of carbon black by using predispersed mixing process was improved, the physical properties and aging resistance of the tread compound were improved, the endurance performance and high speed performance of the finished tire were enhanced, and the claim rate decreased.

Key words: carbon black; predispersion; dispersion; mixing process; tire; tread compound

Pre-Q 通过 SmartWay 认证

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www. moderntire-dealer.com)2013 年 12 月 17 日报道:

德克萨斯州达拉斯 Pre-Q Galgo 公司用于长途 8 级卡车驱动轮胎的 Pre-Q Galgo DP 胎面(见图 1)通过美国环境保护署(EPA) SmartWay 认证。

Pre-Q Galgo 公司声称,Pre-Q Galgo DP 胎面提供低滚动阻力,并符合 EPA SmartWay 技术要求,从而验证低滚动阻力翻新轮胎有助于使载重汽车燃料消耗降低至少 3%。这也符合加利福尼亚空气资源委员会(CARB)规定。

Pre-Q Galgo 公司表示,Pre-Q Galgo DP 胎面采用先进的节能高效、低生热胶料,可以减少燃料消耗和温室气体排放。目前宽度为 209.6, 219.1



图 1 Pre-Q Galgo DP 胎面

和 228.6 mm 的预硫化翻新胎面已经上市。

Pre-Q Galgo 公司声称,其正致力于环境保护,并且现在有机会通过节约燃料来帮助客户降低车队的经营成本。

(赵 敏摘译 吴秀兰校)