

恒温混炼工艺对白炭黑胎面胶性能的影响

罗 崇, 叶耿庆

(广州市华南橡胶轮胎有限公司, 广东 广州 511400)

摘要:研究恒温混炼工艺对白炭黑胎面胶性能的影响。结果表明:与原混炼工艺相比,采用恒温混炼工艺可使混炼效率提高 5.25%,能耗降低 4.41%;胶料的门尼粘度略微提高,焦烧时间略微缩短,但完全可以满足生产工艺要求;硫化胶的 300%定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和磨耗性能均有明显改善,滚动阻力和动态生热降低。

关键词:恒温混炼;白炭黑;轮胎;胎面胶;滚动阻力

中图分类号:TQ330.6+3 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2014)05-0301-04

白炭黑填充在轮胎胎面胶中可显著降低轮胎的滚动阻力,并使之保持较好的抗湿滑性能^[1]。随着欧盟标签法的实施,白炭黑在轮胎胎面胶中应用越来越广泛。由于白炭黑和橡胶相容性较差,为改善分散性和综合性能,通常借助双官能有机硅烷(如 Si69)对白炭黑进行表面改性,即硅烷化反应。改性白炭黑填充橡胶时,含硫键的偶联剂相对分子质量较大,在混炼过程中需要较长的时间和较高的温度才能与白炭黑充分反应^[2],而对于 Si69,若混炼温度超过 160℃其多硫键就会发生断裂并参与橡胶硫化而导致焦烧,因此应严格控制排胶温度。

国外有人研究不同混炼时间对胶料性能的影响,结果表明胶料混炼温度保持在 150℃以上,并且至少混炼 10 min,可使橡胶有较小的储能模量,白炭黑得以充分分散^[3]。但在实际生产中,尤其大批量混炼过程中,要把加工温度长时间控制在 150~160℃是极为困难的,因此目前轮胎行业普遍采用低速、多段混炼的传统混炼工艺来保证白炭黑与硅烷偶联剂反应充分。但传统的混炼工艺无法保证混炼温度长时间稳定在一个范围内,同时还存在反复冷却效率低的问题。为解决上述问题,我公司尝试使用新的混炼工艺——恒温混炼工艺,以确保硅烷偶联剂与白炭黑反应充分。恒温混炼工艺的原理是:在任意混炼阶段,通过 PID 控制器控制转子转速,使胶料温度在设定时

间范围内达到或接近设定温度。例如在母炼一段设定一个恒定温度范围(150±3)℃,持续时间设定为 160 s;在实际执行时,若密炼室温度高于 153℃,则减小密炼机转子转速;若密炼室温度低于 147℃,则增大转速,将温度始终控制在设定范围内,整个过程持续 160 s。

本工作研究了恒温混炼工艺对白炭黑胎面胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

溶聚丁苯橡胶(SSBR),充油 37 份,中国石油独山子石化公司产品;天然橡胶(NR),SMR20,泰国泰源胶业有限公司产品;高分散型白炭黑 HD165MP,确成硅化学股份有限公司产品;炭黑 N339,龙星化工股份有限公司产品;偶联剂 Si69,景德镇宏柏化学有限公司产品。

1.2 基本配方

SSBR(以干胶计) 75, NR 25, 炭黑 N339 10, 白炭黑 60, 偶联剂 Si69 10, 环烷油 5, 防老剂 4020 1, 硫黄 2, 促进剂 2, 其他 10。

1.3 主要设备和仪器

BB430 型密炼机,日本神户制钢公司产品;GK400 型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;100 t 平板硫化机,西北橡胶厂机械分厂产品;炭黑分散仪,瑞典 DG 公司产品;KY4069 型阿克隆磨耗机和定负荷压缩生热试验机,北京橡胶工业研究设计院产品;MDR2000 型硫化仪

和 RPA2000 型动态力学流变仪,美国阿尔法科技有限公司产品;拉力试验机和 MV2000 型门尼粘度计,美国孟山都测试仪器公司产品。

1.4 混炼工艺

母炼胶均使用 BB430 型密炼机混炼,终炼胶使用 GK400 型密炼机混炼。

1.4.1 原混炼工艺

采用四段混炼工艺。一段混炼工艺为:生胶和防老剂等橡胶助剂 $\xrightarrow{50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 压压砣 $\xrightarrow{15\text{ s}}$ 提压砣 $\rightarrow$ 白炭黑 $\rightarrow$ 压压砣 $\xrightarrow{15\text{ s}}$ 提压砣 $\rightarrow$ 炭黑 N339 $\rightarrow$ 压压砣 $\xrightarrow{120\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 提压砣 $\rightarrow$ 环烷油 $\rightarrow$ 压压砣 $\xrightarrow{135\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 提压砣 $\xrightarrow[20\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}]{10\text{ s}}$ 压压砣 $\xrightarrow{150\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 排胶。二段和三段混炼工艺为:一段或二段母炼胶 $\xrightarrow{25\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 压压砣 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 提压砣 $\xrightarrow{10\text{ s}}$ 压压砣 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 提压砣 $\xrightarrow{10\text{ s}}$ 压压砣 $\xrightarrow{145\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 排胶。四段终炼工艺为:三段母炼胶、硫黄和促进剂等 $\rightarrow$ 压压砣 $\xrightarrow[25\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}]{40\text{ s}}$ 提压砣 $\xrightarrow{10\text{ s}}$ 压压砣 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 提压砣 $\xrightarrow{15\text{ s}}$ 压压砣 $\xrightarrow{110\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 排胶。

1.4.2 恒温混炼工艺

采用三段混炼工艺。一段混炼工艺为:生胶和防老剂等橡胶助剂 $\xrightarrow{50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 压压砣 $\xrightarrow{15\text{ s}}$ 提压砣 $\rightarrow$ 白炭黑 $\rightarrow$ 压压砣 $\xrightarrow{15\text{ s}}$ 提压砣 $\rightarrow$ 炭黑 N339 $\rightarrow$ 压压砣 $\xrightarrow{120\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 提压砣 $\rightarrow$ 环烷油 $\rightarrow$ 压压砣 $\xrightarrow{145\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 恒温 $\xrightarrow[(150\pm3)\text{ }^{\circ}\text{C}]{80\text{ s}}$ 提压砣 $\xrightarrow{10\text{ s}}$ 恒温 $\xrightarrow[(150\pm3)\text{ }^{\circ}\text{C}]{80\text{ s}}$ 排胶。二段混炼工艺为:一段母炼胶 $\xrightarrow{40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 压压砣 $\xrightarrow{145\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 恒温 $\xrightarrow[(150\pm3)\text{ }^{\circ}\text{C}]{40\text{ s}}$ 提压砣 $\xrightarrow{10\text{ s}}$ 恒温 $\xrightarrow[(150\pm3)\text{ }^{\circ}\text{C}]{40\text{ s}}$ 排胶。三段终炼工艺为:二段母炼胶、硫黄和促进剂等 $\rightarrow$ 压压砣 $\xrightarrow[25\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}]{40\text{ s}}$ 提压砣 $\xrightarrow{10\text{ s}}$ 压压砣 $\xrightarrow[25\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}]{40\text{ s}}$ 提压砣 $\xrightarrow{10\text{ s}}$ 压压砣 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 提压砣 $\xrightarrow{15\text{ s}}$ 压压砣 $\xrightarrow{110\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 排胶。

1.5 性能测试

各项物理性能均按照相应国家标准进行测定。

2 结果与讨论

2.1 混炼效率与能耗

采用两种混炼工艺各生产一批胶料,混炼效率和能耗的对比见表 1。从表 1 可以看出,胶料采用恒温混炼工艺后,混炼减少 1 段,效率提高了 5.25%,能耗降低了 4.41%。

表 1 混炼效率和能耗的对比

项 目	恒温混炼工艺	原混炼工艺	变化率/%
总混炼时间/min	9.63	10.17	5.25
能耗/(kW·h)	106.1	111.0	4.41

2.2 硫化特性

采用两种混炼工艺胶料的硫化特性对比如表 2 所示。从表 2 可以看出,与原混炼工艺相比,采用恒温混炼工艺的胶料门尼粘度略微提高,焦烧时间略微缩短,但完全可以满足生产工艺要求; t_{10} 和 t_{90} 稍短, M_H-M_L 稍高,说明恒温混炼工艺提高了白炭黑胶料的活性,增强了白炭黑与橡胶的相互作用。

表 2 硫化特性对比

项 目	恒温混炼工艺	原混炼工艺
门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	65.8	64.1
门尼焦烧时间		
t_3/min	18.12	18.58
t_{18}/min	24.67	25.42
硫化仪数据(150 $^{\circ}\text{C}$)		
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	2.00	1.86
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	16.02	15.56
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	14.02	13.70
t_{10}/min	3.87	4.25
t_{50}/min	6.27	6.82
t_{90}/min	13.35	13.40

2.3 物理性能

采用两种混炼工艺的硫化胶物理性能对比如表 3 所示。从表 3 可以看出,与原混炼工艺相比,采用恒温混炼工艺的胶料物理性能较好,300%定伸应力、拉伸强度、撕裂强度、磨耗性能和压缩疲劳温升均有明显改善,其他性能基本相当。这证明了恒温混炼工艺使白炭黑的硅烷化反应更为充分。

2.4 动态性能

采用两种混炼工艺的硫化胶不同温度下的损

表 3 物理性能对比		
项 目	恒温混炼工艺	原混炼工艺
硫化胶性能(150 ℃×25 min)		
邵尔 A 型硬度/度	68.0	67.5
100%定伸应力/MPa	4.05	3.80
200%定伸应力/MPa	9.45	8.85
300%定伸应力/MPa	14.6	13.6
拉伸强度/MPa	17.6	16.9
拉断伸长率/%	365	374
拉断永久变形/%	20.4	22.0
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	31	30
阿克隆磨耗量/cm ³	0.282 ¹⁾	0.314 ¹⁾
压缩疲劳温升 ²⁾ /℃	19.1 ¹⁾	19.4 ¹⁾
炭黑分散度		
X 值	7.1 ¹⁾	7.0 ¹⁾
Y 值	9.9 ¹⁾	9.8 ¹⁾

注:1)硫化条件为 150 ℃×35 min。2)冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa,温度 55 ℃。

耗因子(tanδ)和剪切储能模量(G')对比如表 4 所示,其中 60 ℃下的 tanδ 值的高低可以表征胶料滚动阻力的大小,而 G' 的大小可以表征生热的高低, G' 越大,生热越低。

表 4 不同温度下硫化胶的 tanδ 和 G' 对比		
项 目	恒温混炼工艺	原混炼工艺
tanδ		
60 ℃	0.135	0.144
70 ℃	0.115	0.125
80 ℃	0.103	0.108
90 ℃	0.089	0.097
G' /kPa		
60 ℃	2 021.3	1 929.5
70 ℃	1 977.6	1 945.2
80 ℃	1 917.4	1 904.8
90 ℃	1 886.8	1 883.2

注:硫化条件为 150 ℃×30 min。扫描条件为频率 1.0 kHz,应变 0.5°。

从表 4 可以看出,与原混炼工艺相比,相同温度下,采用恒温混炼工艺的硫化胶 tanδ 值降低, G' 增大,说明恒温混炼工艺有利于降低胶料的滚动阻力和动态生热。

2.5 挤出工艺性能

与原混炼工艺相比,采用恒温混炼工艺的终炼胶挤出胎面尺寸、单位长度的质量及气孔率正常,外观光滑度稍好。

3 结论

- (1)与原混炼工艺相比,采用恒温混炼工艺可使混炼效率提高 5.25%,能耗降低 4.41%。
- (2)与原混炼工艺相比,采用恒温混炼工艺的胶料门尼粘度略高,焦烧时间略短,但完全可以满足生产工艺要求。
- (3)与原混炼工艺相比,采用恒温混炼工艺的硫化胶 300%定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和磨耗性能均有明显改善,其他性能基本相同。
- (4)与原混炼工艺相比,采用恒温混炼工艺的胶料滚动阻力和动态生热降低。
- (5)与原混炼工艺相比,采用恒温混炼工艺的胶料挤出工艺性能变化不大。

参考文献:

[1] 吴淑华,涂学忠,单东杰.白炭黑在橡胶工业中的应用[J].橡胶工业,2002,49(7):428-433.

[2] 颜和祥,张勇,张隐西,等.硅烷偶联剂及其对白炭黑的改性研究进展[J].橡胶工业,2004,51(6):376-379.

[3] Reuvekamp L A E M,Ten Brinke J W, Van Swaaij P J, et al. Effects of Time and Temperature on the Reaction of TESPT Silane Coupling Agent during Mixing with Silica Filler and Tire Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology,2002,75(2):187-199.

收稿日期:2013-12-03

Effect of Thermostatic Mixing on Properties of Tread Compound Filled with Silica

LUO Chong ,YE Geng-qing

(Guangzhou South China Rubber &. Tire Co. ,Ltd,Guangzhou 511400,China)

Abstract: The effect of thermostatic mixing on the properties of the tread compound filled with silica was studied. The results showed that, compared with the original mixing process, by using thermo-

static mixing, the production efficiency increased by 5.25%, the energy consumption was reduced by 4.41%; the Mooney viscosity of the compound was slightly higher, and the scorch time was shorter, but it could meet the production requirement. The modulus at 300% elongation, tensile strength, tear strength and abrasion resistance of the vulcanizates were improved by using thermostatic mixing, and the rolling resistance and dynamic heat build-up were reduced.

Key words: thermostatic mixing; silica; tire; tread compound; rolling resistance

佳通推出 GT Radial GDM635 驱动轮胎

中图分类号: TQ336.1; U463.341 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2014年2月25日报道:

佳通轮胎美国公司在北美供应 GT Radial GDM635 越野/非越野驱动轮胎(见图1),为从事混合业务的车队提供稳定的牵引性能、有效的抗石头损伤保护和长时间的胎面磨耗。



图1 GT Radial GDM635 驱动轮胎

GT Radial GDM635 轮胎规格为 11R24.5, 拥有经久耐磨的胎面胶, 有限保修 6 年。

“我们很高兴以推出一款新的越野/非越野驱动轮胎的形式为新一年拉开序幕。”商用产品市场经理 Justin Wright 称, “GDM635 轮胎深花纹块胎面设计是其最大的卖点之一。”

Wright 称, 该款新型深花纹胎面驱动轮胎与混合业务车队的运营, 包括伐木搬运、采矿和油田业务等完美契合。

该公司表示, GT Radial GDM635 轮胎优化强劲的独立花纹块设计以提供稳定的牵引力, 胎面 V 形槽可排出石块。

该款轮胎拥有 4 层带束层, 以提供最佳的耐久性能和可翻新性, 其特殊的切割/崩花胎面胶在苛刻的越野环境下抗切割、崩花、掉块和撕裂性能优异。

(马 晓摘译 许炳才校)

固铂 2013 年业绩下降

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)2014年3月14日报道:

固铂轮胎橡胶有限公司发布, 其 2013 年四季度净销售额为 8.61 亿美元, 净收入为 1 960 万美元。2012 年同期销售额为 10 亿美元, 净收入为 7 300 万美元。

2013 年第 4 季度固铂的收入/销售额比率接近 2.3%。该公司的营业收入从 1.242 亿美元降至近 4 700 万美元, 下降了 62.2%。

2013 年第 4 季度收入与 2012 年同期相比, 包括 2 700 万美元有关固铂成山(山东)轮胎有限公司合资企业工人事件负面影响的“非正常项目”。这个数字包括 2 500 万美元的北美和国际业务下降量以及 200 万美元的国际业务分部生产力下降。第 4 季度业绩还包括与阿波罗轮胎终止合并协议产生的 900 万美元费用。

除了这些非正常事项, 不利的价格和产品组合减少利润 6 800 万美元, 原材料成本下降补偿 3 100 万美元。

2013 财政年度, 固铂净销售额超过 34 亿美元, 净收入为 1.11 亿美元。2012 财政年度净销售额为 42 亿美元, 净收入为 2.203 亿美元。

公司 2013 年收入/销售额比率为 3.2%, 营业利润为 2.407 亿美元, 2012 年为 3.97 亿美元。

“提供 2013 年 2.41 亿美元的营业利润和强劲的资产负债表是对全世界固铂人的奉献和承诺以及我们业务模式适应能力的证明,” 固铂公司董事长、首席执行官兼总裁 Roy Armes 说, “我们 2013 年取得了这些成果, 尽管经历了一些独特的挑战, 但随着迈进 2014 年, 其不利影响将会减弱。”

(吴淑华摘译 李静萍校)