

炭黑分散剂HT-5在轮胎胎面胶中的应用

孙 鹏¹, 赵国伟², 徐云慧¹, 丛后罗¹, 朱信明¹, 王艳秋¹

(1. 徐州工业职业技术学院, 江苏 徐州 221140; 2. 河南省新密市超新化工厂, 河南 新密 452370)

摘要: 研究炭黑分散剂HT-5在轮胎胎面胶中的应用。结果表明: 在胎面胶中加入炭黑分散剂HT-5, 胶料的门尼粘度减小, 焦烧时间和正硫化时间延长; 硫化胶的硬度、300%定伸应力和回弹值增大, 压缩生热降低, 耐疲劳性能和炭黑分散性提高; 当炭黑分散剂HT-5用量为2.5份时, 胶料的综合性能和炭黑分散效果最佳。

关键词: 炭黑分散剂; 胎面胶; 分散性

中图分类号: TQ330.38⁺7; TQ336.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8171(2016)04-0212-04

炭黑在轮胎胎面胶中的分散性是影响轮胎性能的重要因素。在胎面胶配方中加入一定量的炭黑分散剂, 可以在不改变混炼工艺的前提下提高炭黑在橡胶中的分散性, 从而改善胶料性能^[1]。

本工作主要研究炭黑分散剂HT-5在轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), SMR10, 马来西亚产品; 顺丁橡胶(BR), 牌号9000, 锦州石化股份有限公司产品; 炭黑N324和N330, 德国德固赛公司产品; 炭黑分散剂HT-5, 河南省新密市超新化工厂产品。

1.2 试验配方

基本配方: NR 80, BR 20, 炭黑N330/N324 50, 氧化锌 5, 硬脂酸 4, 防老剂4010 1.5, 防老剂RD 1.5, 芳烃油 5, 硫黄 2, 促进剂NOBS 1。

1[#]—5[#]配方中分别加入0, 0.5, 1.5, 2.5和3.5份炭黑分散剂HT-5。

1.3 主要设备和仪器

XSM-500型密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; BL-6175BC型两辊开炼机, 宝轮精密检测仪器有限公司产品; HS100T-RTMO型平板硫化机, 佳鑫电子设备(深圳)科技有限公司产品; MDR-2000型无转子硫化仪, 美国阿尔法科技有限

公司产品; BT1-FR005TNA50型橡胶电子拉力试验机, 德国Zwick公司产品; 阿克隆磨耗试验机, 上海中艺机器厂产品; CJ-6A型橡胶回弹性试验机, 上海化工机械四厂产品; YS-25型压缩温升试验机, 温州市大华仪器厂产品; JSM-7500F型扫描电子显微镜(SEM), 日本JEOL公司产品; Vertex70型傅里叶红外光谱仪(FTIR), 德国Bruker公司产品; EKT-2002KG型炭黑分散仪, 晔中科技有限公司产品。

1.4 试样制备

在密炼机中依次加入生胶、小料、炭黑分散剂HT-5和填料进行混炼, 混炼起始温度为70℃, 转子转速为60 r·min⁻¹, 排胶温度控制在115℃左右。在开炼机上胶料包辊后加入硫黄和促进剂, 吃料后左右割刀各3次, 薄通5次, 调节辊距下片。混炼胶停放24 h后在平板硫化机上硫化, 硫化条件为150℃×*t*₁₀₀。

1.5 测试分析

FTIR分析: 采用红外光谱仪进行测试, ATR全反射模式。

扫描电镜(SEM)分析: 对拉伸断口表面喷金处理, 采用SEM观察断面形貌。

胶料性能按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

炭黑分散剂HT-5的理化分析结果如表1所示。从表1可以看出, 炭黑分散剂HT-5的理化性能

作者简介: 孙鹏(1989—), 男, 山东日照人, 徐州工业职业技术学院助教, 硕士, 主要从事高分子材料加工与改性的研究。

表1 炭黑分散剂 HT-5的理化分析结果		
项 目	实测值	企业标准
外观	淡黄色颗粒	白色至浅黄色颗粒
灰分质量分数	0.128 5	≤0.30
加热减量(105 ℃)/%	1.69	≤2
熔点/℃	113	110±5

达到企业标准要求。

2.2 FTIR分析

炭黑分散剂HT-5的红外光谱如图1所示。

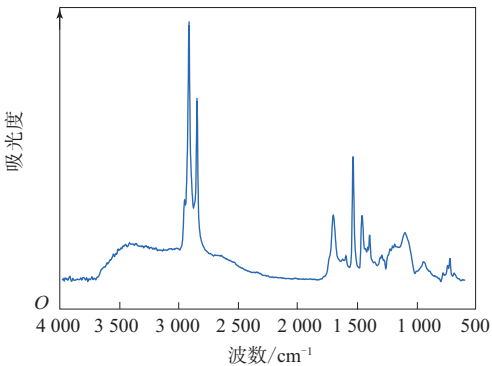


图1 炭黑分散剂HT-5的红外光谱

从图1可以看出:在2 916和2 848 cm^{-1} 出现的峰分别对应 CH_2 的对称伸缩振动峰和反对称伸缩振动峰;1 703 cm^{-1} 有一个次强峰,这是碳氧双键($\text{C}=\text{O}$)的特征吸收峰;在1 536和1 461 cm^{-1} 出现的两个吸收峰对应的是 $\text{R}-\text{COO}-$ 基团的反对称和对称的伸缩振动;在1 397和1 100 cm^{-1} 出现的两个吸收峰分别对应 OH 的面内弯曲振动峰和面外弯曲振动峰;722 cm^{-1} 出现的是长链碳亚甲基的同相摇摆振动峰。从红外光谱可以看出,炭黑分散剂HT-5的主要成分为饱和脂肪酸锌盐等。

2.3 胶料性能

炭黑分散剂HT-5对胶料性能的影响如表2所示。从表2可以得出以下结论。

(1)随着炭黑分散剂HT-5用量的增大,胶料的门尼粘度迅速下降,说明炭黑分散剂HT-5在胶料加工过程中可以起到很好的分子链内润滑作用,提高炭黑的分散性和胶料的加工性能。

(2)加入炭黑分散剂HT-5后,胶料的门尼焦烧时间、 t_{s1} 和 t_{90} 均有所延长,胶料的总交联密度增大,说明炭黑分散剂HT-5能够提高胶料的加工安全性,并能使胶料的模量有一定程度的增加。这是由于分散剂中的饱和脂肪酸锌盐能够起到与常

表2 炭黑分散剂HT-5对胶料性能的影响					
项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	73	70	67	60	55
门尼焦烧时间(120 ℃)/min	43.5	46.7	49.7	52.5	54.9
硫化仪数据(150 ℃)					
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	9.0	8.8	8.5	8.2	7.9
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	27.0	27.5	28.1	29.0	29.5
t_{s1}/min	8.4	8.5	8.9	9.3	9.5
t_{90}/min	23.0	24.1	25.3	26.4	28.3
$V_c^{(1)}/\text{min}^{-1}$	11.9	11.8	11.2	10.8	10.5
邵尔A型硬度/度	65	67	69	70	74
300%定伸应力/MPa	11.8	12.1	12.3	12.5	12.9
拉伸强度/MPa	22.5	22.9	23.1	23.0	22.0
拉断伸长率/%	520	530	529	540	531
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	123	125	129	128	122
回弹值/%	35	37	38	39	40
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.12	0.10	0.10	0.12	0.14
压缩升温 ⁽²⁾ /℃	50	48	45	45	46
疲劳裂口(F级)次数 $\times 10^{-4}$	31	32	34	36	33

注:1) $V_c=100/(t_{90}-t_{s1})$;2) 冲程 4.45 mm, 负荷 1.01 MPa,环境温度 55 ℃,测试时间 25 min。

规活性剂氧化锌和硬脂酸一样的作用,延长焦烧时间并降低硫化后期交联键的降解速度。

(3)随着炭黑分散剂HT-5用量的增大,硫化胶的硬度和300%定伸应力有所增大,这是由于炭黑分散剂HT-5对胶料硫化有促进作用,提高了胶料的交联密度,而拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度变化不大,说明炭黑分散剂HT-5在提高炭黑分散性的同时仍能使胶料保持原有的优良性能^[2]。

(4)加入炭黑分散剂HT-5的胶料的回弹值明显增大,压缩生热降低,耐疲劳性能略有提高。

综上所述,当炭黑分散剂HT-5用量为2.5份时,胶料的综合性能最好。

2.4 分散性

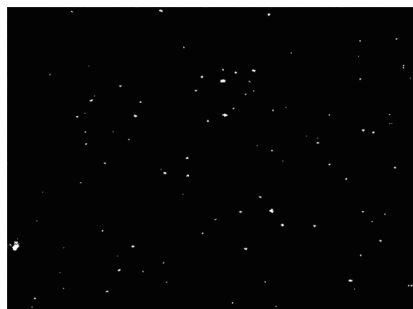
炭黑的分散度是决定混炼胶质量的重要因素。采用不同配方胶料的炭黑分散效果会有差别。未加与加入2.5份炭黑分散剂HT-5的炭黑分散仪照片如图2所示。图中白点代表炭黑粒子团,在炭黑用量相同的情况下,炭黑在胶料中分散得越好,团聚现象就越少。由图2可以看出,加入炭黑分散剂HT-5的胶料中白点数量明显少于未加炭黑分散剂的胶料,说明加入炭黑分散剂HT-5能够提高炭黑的分散性。

2.5 SEM分析

硫化胶拉伸断裂表面的SEM照片如图3所



(a) 未加炭黑分散剂



(b) 加入2.5份炭黑分散剂

图2 炭黑分散仪照片

示。由图3可以看出:硫化胶拉伸断裂界面的微观形貌均比较粗糙,呈现高低不平的沟壑状,但其粗糙程度随炭黑分散剂HT-5用量的不同而有所差异;随着炭黑分散剂HT-5用量的增大,硫化胶断裂面的粗糙程度逐渐降低,加入2.5份炭黑分散剂的4[#]配方胶料的断裂面粗糙程度最低,这可能是由于炭黑分散剂HT-5用量增大,硫化胶的硬度高,材料刚性较强,因此破坏界面相对平滑。

由图3还可以看出,在硫化胶的断裂界面上存在着尺寸不一、边缘较光滑、近圆形与基体脱离的特殊形貌,分析发现这些形貌是由于填料分散不均、粒子局部聚集形成的,在受力过程中这些与基体性质不同的特殊形貌作为应力集中点,首先发生破坏,从基体中被扯离出来,这些特殊形貌在不同的胶料断裂界面中均有存在。其中,不加炭黑分散剂的1[#]配方胶料填料粒子的聚集情况最明显,随着炭黑分散剂HT-5用量的增大,填料粒子聚集现象逐渐减弱,炭黑分散性提高,当其用量为2.5份时炭黑分散效果最好。分析认为,这可能是由于炭黑分散剂本质上也是一种表面活性剂^[3],对炭黑粒子有一定的包覆作用。随着炭黑分散剂HT-5用量的增大,包覆层逐渐完整,炭黑分散性也不断

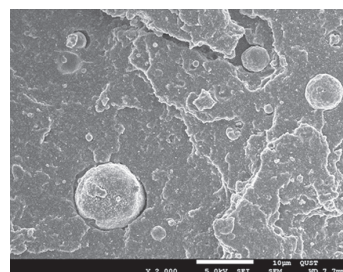
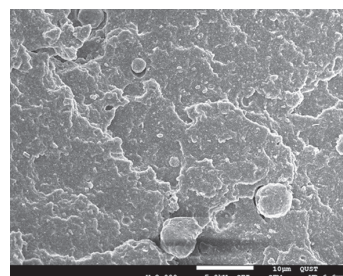
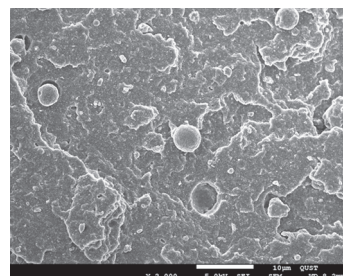
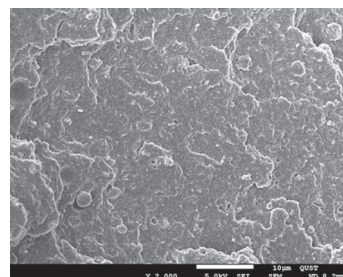
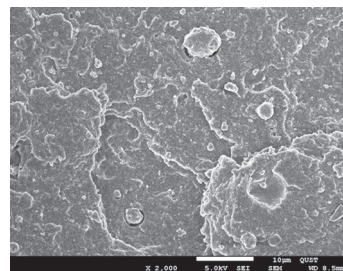
(a) 1[#]配方(b) 2[#]配方(c) 3[#]配方(d) 4[#]配方(e) 5[#]配方

图3 硫化胶拉伸断裂表面的SEM照片(放大2 000倍)

提高,但超过一定用量后形成多层包覆或偶联剂间的反应产物也会影响炭黑表面的改性,从而不利于炭黑分散。

3 结论

在轮胎胎面胶中加入炭黑分散剂HT-5,在明显提高炭黑分散性的同时,也可以改善混炼胶的加工性能,降低填料粒子团聚的可能性,且不影响胶料的物理性能。当炭黑分散剂HT-5用量为2.5

份时,胶料的综合性能和炭黑分散效果最佳。

参考文献:

- [1] 邹梦娇,陈福林,岑兰,等. 纳米填料的改性及其在橡胶中的分散研究进展[J]. 橡胶工业,2012,59(4):247-255.
- [2] 赵素合,隋刚. 均匀分散剂的作用机理[J]. 合成橡胶工业,2001,24(4):215-218.
- [3] 张士齐,贾红兵,刘卫东. 填料-橡胶的化学和物理作用及其对补强的影响[J]. 橡胶工业,2003,50(4):201-204.

收稿日期:2015-10-19

Application of Carbon Black Dispersing Agent HT-5 in Tread Compound of Tire

SUN Peng¹, ZHAO Guowei², XU Yunhui¹, CONG Houluo¹, ZHU Xinming¹, WANG Yanqiu¹

(1. Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China; 2. XinMi City ChaoXin Chemical Factory of HeNan Province, Xinmi 452370, China)

Abstract: The application of carbon black dispersing agent HT-5 in the tread compound of tire was investigated. The results showed that, by adding HT-5 in the tread compound, the Mooney viscosity decreased, the scorch time and optimum cure time were extended. The hardness, stress at 300% elongation and rebound value of the vulcanizates increased, the compression heat build-up decreased, the fatigue resistance and the dispersion of carbon black were improved. When the addition level of HT-5 was 2.5 phr, the overall performance of the compound and the dispersion of carbon black were the best.

Key words: carbon black dispersing agent; tread compound; dispersion

Carlstar推出Versa Trail ATR轮胎

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2016年1月6日报道:

Carlstar集团有限责任公司为多用途全地形越野车推出第1代多用途子午线轮胎(见图1)。该款Versa Trail ATR轮胎将以Carlisle商标销售。



图1 Versa Trail ATR多用途子午线轮胎

“随着多用途车需求量的增长,驾驶员对车辆的行驶性能和在不同路面的操纵性能的要求不断提高。”Carlstar集团研究与开发部副主席Rick Goetz说,“设计改进和技术提高使得Versa Trail轮胎能够在工作和娱乐驾驶中表现完美。”

Carlstar集团研发团队尝试将19 mm(3/4英寸)无方向性的胎面花纹应用到全路况ATR子午线轮胎中。新的刚性胎面胶技术提高了胎面抗切割和崩花掉块性能,延长了胎面寿命;6层胎体减缓轮胎疲劳,具有时尚的深轮辋设计,Versa Trail轮胎在不牺牲车辆的舒适性能和优异的操纵性能前提下,提高其不同路况的行驶能力。

Versa Trail轮胎在美国田纳西州克林顿生产,为绝大多数多用途和全地形越野车提供11种规格。

(肖家瑞摘译 李静萍校)