白炭黑分散剂FNS-22W在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用

孙茂忠, 李红卫, 刘华侨, 朱家顺

[特拓(青岛)轮胎技术有限公司, 山东 青岛 266061]

摘要: 研究白炭黑分散剂FNS-22W在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明: 在胎面胶中加入2或3份白炭黑分散剂FNS-22W, 胶料的门尼粘度减小, 门尼焦烧时间缩短, 流动性提高; 硫化胶的物理性能和抗湿滑性能变化不大, 滚动阻力降低, 且胶料加工成本下降。

关键词: 白炭黑分散剂; 半钢子午线轮胎; 胎面胶; 加工性能; 物理性能; 动态力学性能; 成本

中图分类号: TQ330.38⁺7; U463.341⁺.4/.6

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2020)06-0350-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2020.06.0350

OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着欧盟标签法的实施, 绿色轮胎的概念逐渐普及^[1]。白炭黑是制造绿色轮胎的主要原材料之一, 其与溶聚丁苯橡胶(SSBR)配合生产的胎面胶具有较好的抗湿滑性能和较低的滚动阻力^[2]。白炭黑粒径小, 表面有大量硅羟基基团, 极性较强, 易团聚, 因而增大了炼胶难度, 胶料需要多段混炼, 耗能高。白炭黑分散剂主要由锌皂、酯类和表面活性剂等制备而成, 具有良好的润滑作用, 有助于提高胶料的流动性^[3-5]。加入白炭黑分散剂, 可以大大提高混炼效率, 降低胶料门尼粘度, 有利于胶料的挤出加工。

本工作主要研究白炭黑分散剂FNS-22W在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), 牌号STR20, 泰国产品; SSBR, 牌号2557, 充油37.5份, 中国石油独山子石化公司产品; 炭黑N234, 江西黑猫炭黑股份有限公司产品; 白炭黑, 牌号115, 确成硅化学有限公司产品; 环保油, 牌号V500, 德国汉圣化工集团产品; 白炭黑分散剂, 牌号FNS-22W, 青岛福诺化工有限公司。

作者简介: 孙茂忠(1980—), 男, 山东莱西人, 特拓(青岛)轮胎技术有限公司工程师, 硕士, 主要从事轮胎配方设计和工艺管理工作。

E-mail: sunmaozhong@sina.com

司产品。

1.2 试验配方

1[#]配方: NR 35, SSBR 89.38, 炭黑N234 20, 白炭黑 65, 环保油 13, 硫化体系 3.6, 其他 21.4。

2[#]和3[#]配方是在1[#]配方的基础上分别加入2和3份白炭黑分散剂FNS-22W。

1.3 主要设备和仪器

BB430型密炼机, 日本神户制钢公司产品; MV-3000型门尼粘度计、M-3000AS型流变仪、AI-7000M型拉力机和RH-000型压缩生热测试仪, 高特威尔检测仪器有限公司产品; RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; 150N型动态力学性能分析(DMA)仪, 德国高宝公司产品; VMA2000型胶料流动性分析仪, 特拓(青岛)轮胎技术有限公司产品。

1.4 混炼工艺

母胶和终炼胶均采用BB430型密炼机进行混炼。1[#]配方母胶采用三段混炼工艺, 其中第3段为返炼; 2[#]和3[#]配方母胶仅采用前两段混炼工艺; 3种配方胶料的终炼工艺均相同, 即加入硫化剂和促进剂。

一段混炼工艺为: 加生胶、除氧化锌外的小料、白炭黑和1/2炭黑N234, 转子转速为55 r·min⁻¹, 压砣压力为0.6 MPa, 压砣保持22 s→

加环保油,转子转速为 $45 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,压压砵保持20 s至温度达到 $122 \text{ }^{\circ}\text{C}$ →提压砵,清扫,转子转速为 $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,压压砵保持15 s→提压砵,清扫,转子转速为 $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,压砵压力降至 0.4 MPa ,压压砵保持15 s→提压砵,清扫→压压砵进入恒温炼胶,温度为 $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$,时间为30 s→排胶($150 \text{ }^{\circ}\text{C}$)。

二段混炼工艺为:加一段混炼胶和氧化锌,转子转速为 $45 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,压砵压力为 0.5 MPa ,压压砵保持15 s→加剩余炭黑N234,转子转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,压压砵保持15 s→提压砵,清扫→压压砵保持10 s→排胶($142 \text{ }^{\circ}\text{C}$)。

1.5 性能测试

(1) 物理性能。各项性能均按相应的国家标准测试,其中压缩生热的测试条件为:冲程(4.45 ± 0.03) mm,负荷(1.00 ± 0.06) MPa,温度(55 ± 1) $^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 加工性能。采用RPA仪进行应变扫描,测试条件为:频率 1 Hz,温度 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$,应变范围 $0.28\% \sim 40\%$ 。

(3) 流动性。通过等体积取样装置获得相同体积的试样,采用胶料流动性分析仪测定试样在恒定的时间、温度和压力下通过一个固定口模挤出的体积量,其值越大,胶料的流动性越好。由于测试模腔的截面积恒定,活塞的位移量与流动性正相关,为方便工程应用,直接将活塞位移量每 0.01 mm 定为1个流动值。

(4) 动态力学性能。采用DMA仪进行温度扫描,测试条件为:温度范围 $-65 \sim 65 \text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $2 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,频率 10 Hz,静态形变 7%,动态形变 0.25%。

2 结果与讨论

2.1 混炼工艺性能

1[#]—3[#]配方胶料的一段混炼曲线见图1—3。

从图1—3可以看出,在相同的工艺条件下,加入白炭黑分散剂FNS-22W的胶料混炼功率(电流)明显降低,升温速度变慢,在最后的恒温混炼阶段密炼机自动提高转速(功率上升)才能达到设定的排胶温度。说明白炭黑分散剂FNS-22W具有较好的内润滑作用,降低了混炼过程中的生热。

图1 1[#]配方胶料的一段混炼曲线

图2 2[#]配方胶料的一段混炼曲线

图3 3[#]配方胶料的一段混炼曲线

2.2 硫化特性

白炭黑分散剂FNS-22W对胶料硫化特性的影响如表1所示。

从表1可以看出,与未加白炭黑分散剂的胶料相比,添加白炭黑分散剂FNS-22W的胶料门尼粘降低。据此推断白炭黑分散剂FNS-22W具有一

表1 白炭黑分散剂FNS-22W对胶料硫化特性的影响

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	72	70	66
门尼焦烧时间 t_5 (130℃)/min	20.3	17.9	16.7
硫化仪数据(150℃)			
F_L /(dN·m)	2.2	2.2	2.0
F_{max} /(dN·m)	12.2	11.9	11.7
t_{10} /min	6.9	6.2	5.9
t_{50} /min	11.8	11.1	10.6
t_{90} /min	21.3	21.8	20.6

定的内润滑作用,可以显著降低胶料的门尼粘度,减少1段混炼工艺即可达到标准的粘度要求。

从表1还可以看出,添加白炭黑分散剂FNS-22W的胶料的 t_{10} 缩短,即起硫点提前,因此胶料的门尼焦烧时间有所缩短,而 t_{90} 变化不大。

2.3 物理性能

白炭黑分散剂FNS-22W对硫化胶物理性能的影响如表2所示。

表2 白炭黑分散剂FNS-22W对硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
邵尔A型硬度/度	64	64	63
10%定伸应力/MPa	0.33	0.34	0.36
50%定伸应力/MPa	1.16	1.11	1.16
100%定伸应力/MPa	2.18	2.11	2.22
300%定伸应力/MPa	9.99	9.59	9.69
拉伸强度/MPa	16.7	16.0	15.9
拉断伸长率/%	496	496	522
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	34	33	35
阿克隆磨耗量/cm ³	0.154	0.160	0.159
回弹值/%	33	32	31
压缩温升/℃	24	25	25

注:硫化条件为150℃×30 min。

从表2可以看出,与未加白炭黑分散剂的胶料相比,添加白炭黑分散剂FNS-22W的胶料的300%定伸应力和拉伸强度稍有下降,降幅在正常波动范围内,其他性能相近,说明白炭黑分散剂FNS-22W对硫化胶的物理性能影响较小。

2.4 RPA分析

Payne效应表征填料-填料网络结构的相互作用,在循环应力或应变作用下,填料网络的破坏方式及外部反应程度直接表征填料的分散程度,在应力或应变循环作用过程中打破填料间的相互作用,剪切储能模量(G')降低即为Payne效应。填料分散越好,Payne效应越低。

胶料的 G' 与应变的关系曲线如图4所示。

配方编号:1—1[#];2—2[#];3—3[#]。

图4 胶料的 G' -应变曲线

从图4可以看出,添加白炭黑分散剂FNS-22W的胶料Payne效应略大于未添加白炭黑分散剂的胶料,这是因为白炭黑分散剂FNS-22W在门尼粘度降低上属于内润滑作用,在胶料加工或门尼粘度测试中加工流动性较好,但填料分散性仍不如采用更多段混炼工艺的胶料。

2.5 流动性

1[#]—3[#]配方胶料的流动值分别为197,200和207。可以看出,添加白炭黑分散剂FNS-22W的胶料初始流动性优于未加白炭黑分散剂的胶料,在特定温度及压力作用下单位时间的胶料流动挤出量较大。因此,在缩减了1段混炼工艺的条件下,仍能满足胎面挤出的工业化性能要求。

2.6 动态力学性能

对于轿车子午线轮胎胎面胶,其抗湿滑性能和滚动阻力是两个重要的动态力学性能。通常以0℃时的损耗因子($\tan\delta$)表征抗湿滑性能,其值越大,胶料的抗湿滑性能越好;而以60℃时的 $\tan\delta$ 表征滚动阻力,其值越小,胶料的滚动阻力越低^[6]。

胶料的储能模量(E')和 $\tan\delta$ 与温度的关系曲线分别如图5和6所示,动态力学性能见表3,表中 T_g 为玻璃化温度。

从图5和6可以看出,3种配方胶料的DMA曲线差别较小。

从表3可以看出:加入白炭黑分散剂FNS-22W的胶料的 T_g 下降2℃,这是因为白炭黑分散剂FNS-22W的内润滑作用提高了分子链的柔顺性;0℃时的 $\tan\delta$ 相当,即胶料的抗湿滑性能相当;60℃

注同图4。

图5 胶料的 E' -温度曲线

注同图4。

图6 胶料的 $\tan\delta$ -温度曲线

时的 $\tan\delta$ 有所减小,胶料的滚动阻力降低。

2.7 成本分析

按照工厂年产胎面质量为2.6 kg的300万条单胎核算,每年可节约胶料7 800 t,胶料成本按300元 $\cdot$ t⁻¹核算,可直接节约胶料成本约234万元。

表3 胶料的动态力学性能

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
$T_g/^\circ\text{C}$	-12.62	-14.66	-14.69
$\tan\delta$			
0 $^\circ\text{C}$	0.50	0.50	0.49
60 $^\circ\text{C}$	0.138	0.130	0.132

3 结论

在半钢子午线轮胎胎面胶中加入2或3份白炭黑分散剂FNS-22W,胶料的门尼粘度减小,门尼焦烧时间缩短, t_{90} 变化不大,流动性提高;硫化胶的物理性能和抗湿滑性能变化不大,滚动阻力降低;同时因减少了1段混炼工艺,能耗可大幅降低且可节约胶料加工成本,经济效益明显。

参考文献:

- [1] 王梦蛟. 绿色轮胎的发展及其推广应用[J]. 橡胶工业, 2018, 65(1): 105-112.
- [2] 李波, 徐典宏, 吴宇, 等. 白炭黑增强溶聚丁苯橡胶的动态力学性能[J]. 合成橡胶工业, 2019, 42(5): 386-390.
- [3] 李剑波, 李云峰, 郭庆飞, 等. 不同类型白炭黑分散剂在轮胎胎面胶中的应用研究[J]. 橡胶科技, 2016, 14(4): 19-23.
- [4] 赵红霞, 宋彦哲, 马德龙, 等. 白炭黑分散剂H60EF在轮胎胎面胶配方中的应用[J]. 轮胎工业, 2019, 39(9): 554-558.
- [5] 杨林, 陈勇前, 王有治, 等. 白炭黑分散剂在甲基乙烯基硅橡胶/丁苯橡胶并用胶中的应用[J]. 橡胶工业, 2019, 66(8): 592-595.
- [6] 刘大晨, 吴新亮, 汤琦, 等. 稻壳源白炭黑/炭黑/天然橡胶复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业, 2016, 63(8): 458-463.

收稿日期: 2020-01-03

Application of Silica Dispersant FNS-22W in Tread Compound of Steel-belted Radial Tire

SUN Maozhong, LI Hongwei, LIU Huaqiao, ZHU Jiashun

[TTA (Qingdao) Tire Technology Alliance Co., Ltd, Qingdao 266061, China]

Abstract: The application of silica dispersant FNS-22W in the tread compound of steel-belted radial tire was investigated. The results showed that by adding 2 or 3 phr silica dispersant FNS-22W in the tread compound, the Mooney viscosity of the compound decreased, the Mooney scorch time was shortened and the flow property was improved. The physical properties and wet skid resistance of the vulcanizate changed little, the rolling resistance decreased, and the processing cost was reduced.

Key words: silica dispersant; steel-belted radial tire; tread compound; processability; physical property; dynamic mechanical property; cost