

不同结构白炭黑对绿色轮胎胎面胶性能的影响

王 检, 刘 力*

(北京化工大学 先进弹性体材料研究中心, 北京 100029)

摘要: 研究不同结构白炭黑对绿色轮胎胎面胶[溶聚丁苯橡胶(SSBR)/顺丁橡胶(BR)并用胶]性能的影响。结果表明:白炭黑1165MP的平均粒径最小,补强性能最佳,填充胶的抗湿滑性能最优;白炭黑WL180在SSBR/BR并用胶中分散均匀,填充胶的滚动阻力最低;白炭黑VN3在SSBR/BR并用胶中的分散性最好;白炭黑T383的平均粒径最大,补强性能最差;白炭黑DNS2分散性较差,填充胶的Payne效应最明显。

关键词: 白炭黑;溶聚丁苯橡胶;顺丁橡胶;胎面胶;分散性;补强性能;动态力学性能

中图分类号: TQ330.38⁺3;U463.341⁺.6

文章编号: 1000-890X(2019)02-0106-05

文献标志码: A

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.02.0106

目前,绿色轮胎的生产技术集中在结构设计、原材料选择及配合、材料成型加工等方面^[1]。补强填料是生产绿色轮胎的重要原材料之一,白炭黑由于同时可改善硫化胶滚动阻力和抗湿滑性能,在绿色轮胎制备中是必不可少的补强剂^[2-3]。绿色轮胎核心技术是高性能胎面胶配方设计,配方主要特点是:生胶体系以溶聚丁苯橡胶(SSBR)为主,补强体系以白炭黑为主,填充量高达50~80份或全部替代炭黑^[4]。这种高填充白炭黑的绿色轮胎胎面胶配方使白炭黑成为绿色轮胎制造的重要原材料,白炭黑的合成与改性成为绿色轮胎的研究重点,各种牌号的白炭黑也层出不穷。不同白炭黑在结构和化学性质方面存在很大差异,并对硫化胶物理性能和动态力学性能有重要影响^[5]。本工作以绿色轮胎胎面胶[SSBR/顺丁橡胶(BR)并用胶]为基体,填充不同结构和粒径的白炭黑,对胶料硫化特性、物理性能和动态力学性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR,牌号5025,充油37.5份;钕系BR,牌号CB24,德国朗盛公司产品。白炭黑:牌号1165MP

和T383,沉淀法白炭黑,索尔维罗地亚(青岛)公司产品;牌号WL180和VN3,沉淀法白炭黑,德国赢创德固赛公司产品;牌号DNS2,经过单层有机链改性的纳米白炭黑,河南大学制备。

1.2 试验配方

SSBR 103, BR 25, 白炭黑(变品种) 75, 硅烷偶联剂Si75 6, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 防老剂4010NA 2, 防老剂D 2, 硫黄 1.5, 促进剂D 1.5, 促进剂CZ 1.75。

1.3 试样制备

胶料混炼采用两段混炼工艺,一段混炼在XSM型密炼机(500 mL)中进行,在密炼室初始温度为80℃、转子转速为35 r·min⁻¹的条件下将SSBR和BR加入密炼机中塑炼,2 min后加入硅烷偶联剂和部分白炭黑,调整转子转速至45 r·min⁻¹,约9 min时将剩余白炭黑加入;开启加热开关,适当调整转子转速,使胶料温度达到160℃,保温1 min后排胶,在JIC型开炼机(Φ160 mm×320 mm)上冷却、下片。胶料放置10 h后在开炼机上加入氧化锌、硬脂酸、防老剂、硫黄和促进剂。

将混炼胶在LH-2型硫化仪上测定 t_{90} ,然后在XQLB-350×350型平板硫化机上进行硫化,硫化条件为151℃× t_{90} 。

1.4 测试分析

1.4.1 白炭黑结构表征

采用激光粒度分析仪(LPSA)测试白炭黑的

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(2015CB654705)

作者简介: 王检(1991—),男,河北石家庄人,北京化工大学硕士研究生,主要从事绿色轮胎胶料的研究。

*通信联系人(liul@mail.buct.edu.cn)

粒径及其分布^[6-7]。白炭黑预处理:将白炭黑分散于其良溶剂中,配成白炭黑质量分数为0.000 1的悬浮液,加入分散剂并将其超声分散15 min,以减少白炭黑粒子的聚集。采用F-Sorb 2400型比表面积测试仪测定白炭黑的BET比表面积。以邻苯二甲酸二辛酯(DOP)测定白炭黑的DOP吸收值。

1.4.2 物理性能

(1)采用XY21型邵尔A型橡胶硬度计测定胶料的邵尔A型硬度。

(2)采用CMT4104型电子拉力机测定胶料的拉伸性能和撕裂性能(采用直角形试样)。

(3)采用RCC-I型橡胶动态切割试验机测定胶料的动态切割性能。

1.4.3 动态力学性能

(1)采用VA3000型动态力学分析(DMA)仪测试胶料的动态粘弹性,测试条件为:拉伸模式,应变 0.3%,频率 10 Hz,温度范围-80~80 ℃,升温速率 3 ℃·min⁻¹。

(2)采用RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪对混炼胶进行应变扫描,测试条件为:温度 60 ℃,频率 1 Hz,应变范围 0.28%~400%。

1.4.4 微观结构

采用S-4800型扫描电子显微镜(SEM)观察硫化胶内部微观结构及填料的分散状况。

1.4.5 结合胶含量

将混炼胶在室温下停放10 d以上,采用溶胀法测试结合胶含量。首先称取质量(m_1)约为0.5 g的混炼胶,剪成2 mm³的颗粒放入74 μm的铜网包好,浸泡于100 mL的甲苯中,室温下密封保存7 d,每24 h更换一次溶剂;然后放入丙酮中浸泡24 h,洗掉残余甲苯;取出试样,放入60 ℃的真空干燥箱中干燥至恒质量(m_2)。按下式计算结合胶质量分数(φ)。

$$\varphi = \frac{m_0 - (m_1 - m_2)}{m_0}$$

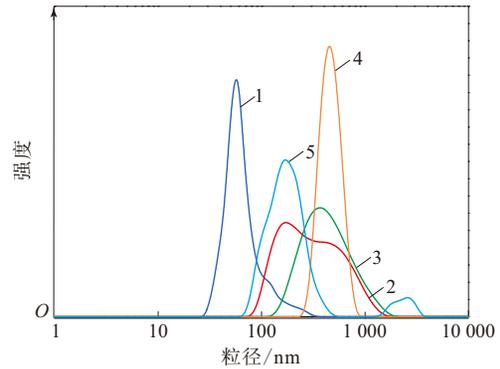
式中, m_0 为 m_1 中橡胶相质量。

2 结果与讨论

2.1 白炭黑结构表征

白炭黑的粒径及其分布如图1所示。

为了更直观、更准确的显示各种白炭黑的粒



白炭黑:1—1165MP;2—WL180;3—VN3;4—T383;5—DNS2。

图1 不同结构白炭黑的粒径及其分布

径和白炭黑的亲油性,测得白炭黑的平均粒径和DOP吸收值列于表1。

表1 不同结构白炭黑的结构参数

项 目	白炭黑				
	1165MP	WL180	VN3	T383	DNS2
平均粒径/nm	157.3	257.5	426.6	485.3	213.7
DOP吸收值/ [cm ³ ·(100 g) ⁻¹]	286	277	210	262	341

从表1可以看出:5种白炭黑的平均粒径差异较大,其中白炭黑1165MP的平均粒径最小,补强性能最佳;白炭黑T383的平均粒径最大,补强性能最差。经过单层有机链改性的白炭黑DNS2的DOP吸收值最大,具有很好的亲油性,同时其比表面积大,表面能高,易团聚。从图1可以看出,白炭黑DNS2粒子呈现双峰分布,在粒径为2 800 nm处有个峰,也表明其易团聚的特性。

2.2 硫化特性

不同结构白炭黑填充SSBR/BR并用胶的硫化特性如表2所示。

从表2可以看出,白炭黑DNS2填充胶的 t_{10} 和 t_{90} 明显短于其他4种沉淀法白炭黑填充胶,虽然其硫化时间缩短,但 t_{10} 不到2 min,故其加工安全性大大

表2 不同结构白炭黑填充SSBR/BR并用胶的硫化特性

项 目	白炭黑				
	1165MP	WL180	VN3	T383	DNS2
t_{10}/min	6.1	5.8	5.8	5.6	1.7
t_{90}/min	32.5	33.0	32.4	28.5	23.1
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	16.8	18.4	17.5	17.6	18.9
$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	49.7	50.9	49.8	47.8	73.1
$\Delta F/(\text{dN} \cdot \text{m})$	32.9	32.5	32.3	30.2	54.2

注:硫化温度为151 ℃; $\Delta F = F_{\text{max}} - F_L$ 。

降低,这可以通过改变促进剂的品种或用量来进行调整。其他4种沉淀法白炭黑填充胶的 t_{10} 均在5 min左右,硫化时间均在30 min左右,无明显差异。不同白炭黑填充胶的 F_L 无明显差别,但DNS2填充胶的 F_{max} 明显大于其他4种沉淀法白炭黑填充胶。 ΔF 可以反映胶料的交联密度,说明经过单层有机链改性的白炭黑DNS2能够与SSBR/BR并用胶更好地发生物理化学作用,产生更多的结合点。

2.3 物理性能

不同结构白炭黑填充SSBR/BR并用胶的物理性能如表3所示。

表3 不同结构白炭黑填充SSBR/BR并用胶的物理性能

项 目	白炭黑				
	1165MP	WL180	VN3	T383	DNS2
邵尔A型硬度/度	71	71	71	73	82
300%定伸应力/MPa	19.4	15.2	14.8	16.4	12.7
拉伸强度/MPa	22.1	20.6	20.6	20.0	20.0
拉断伸长率/%	351	407	402	365	440
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	40	44	45	48	54
拉断永久变形/%	16	14	14	14	30
动态切割质量 损失率/%	7.96	7.57	7.98	8.16	12.92

从表3可以看出:在5种白炭黑填充胶中,白炭黑1165MP填充胶的拉伸强度最大,说明其补强性能最佳,但撕裂强度最小;白炭黑DNS2填充胶的撕裂强度最大,这可能是由于其易团聚,白炭黑聚集体阻碍了内部裂纹的扩展,并且经过单层有机链改性的白炭黑DNS2与橡胶具有良好的相容性,形成填料-橡胶网络,使裂纹扩展所需的能量更大,从而也在一定程度上阻碍裂纹扩展。同时,白炭黑DNS2填充胶具有较大的交联密度,导致胶料的硬度最大,抗切割性能最差;白炭黑1165MP填充胶的300%定伸应力最大,拉断伸长率最小;白炭黑DNS2填充胶的300%定伸应力最小,拉断伸长率最大,且拉断永久变形达到了30%,这是由于白炭黑DNS2在橡胶内部团聚严重,拉伸时大量的填料网络以及填料-橡胶网络产生不可逆的破坏,使胶料的拉断永久变形增大。

2.4 动态力学性能

2.4.1 损耗因子($\tan\delta$)

不同结构白炭黑填充SSBR/BR并用胶的 $\tan\delta$ 如表4所示。

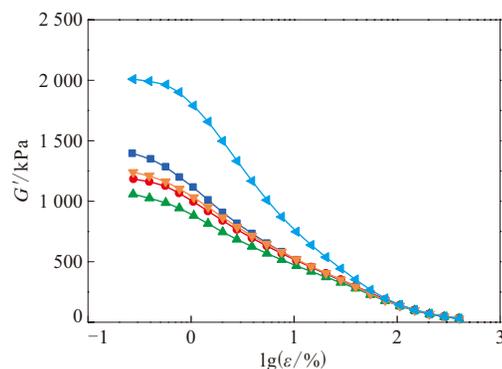
表4 不同结构白炭黑填充SSBR/BR并用胶的 $\tan\delta$

$\tan\delta$	白炭黑				
	1165MP	WL180	VN3	T383	DNS2
0 °C	0.404 7	0.373 2	0.387 9	0.380 8	0.297 8
60 °C	0.151 2	0.120 6	0.126 3	0.140 7	0.121 1

从表4可以看出:在5种白炭黑填充胶中,白炭黑DNS2填充胶0 °C时的 $\tan\delta$ 最小,说明其抗湿滑性能最差,这主要是由于白炭黑DNS2的分散性差,硅烷偶联剂的加入并不能有效地改善其分散性;白炭黑1165MP填充胶0 °C时的 $\tan\delta$ 最大,说明其抗湿滑性能最优,但与白炭黑WL180, VN3和T383填充胶差别不大;白炭黑WL180填充胶60 °C时的 $\tan\delta$ 最小,说明其滚动阻力最低,白炭黑1165MP填充胶60 °C时的 $\tan\delta$ 最大,说明其滚动阻力最高。

2.4.2 Payne效应

不同结构白炭黑填充SSBR/BR并用胶的储能模量(G')与应变(ε)的关系曲线如图2所示。



白炭黑: ■—1165MP; ●—WL180; ▲—VN3; ▼—T383; ◀—DNS2。

图2 不同结构白炭黑填充SSBR/BR并用胶的
 G' -lg ε 关系曲线

在混炼胶的应变扫描中, G' 随着应变的增大而减小,这是由于Payne效应引起的。填料的形态和表面性质对Payne效应有重要影响^[8],可以用Payne效应来表征填料在混炼胶中的分散性。从图2可以看出:在5种白炭黑填充胶中,白炭黑DNS2填充胶的Payne效应最明显,说明白炭黑DNS2在SSBR/BR并用胶中的聚集较为严重,分散性较差;白炭黑VN3填充胶的Payne效应最小,说明白炭黑VN3在SSBR/BR并用胶中的分散性最好。

2.5 SEM分析

不同结构白炭黑填充SSBR/BR并用胶的SEM照片如图3所示。

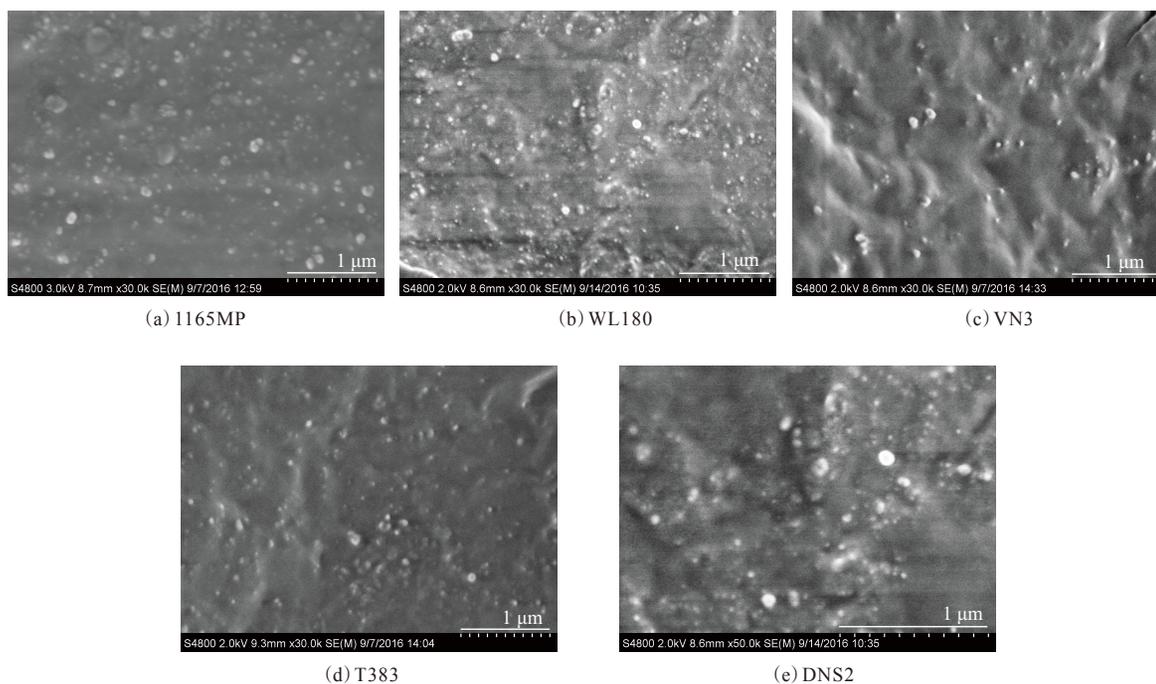


图3 不同结构白炭黑填充SSBR/BR并用胶的SEM照片

从图3可以看出:不同结构白炭黑在SSBR/BR并用胶中的分散性差别较大,白炭黑DNS2聚集比较严重,大量白炭黑聚集成块,分散性不好;白炭黑1165MP在SSBR/BR并用胶中也出现团聚现象,分散性也欠佳;其他3种白炭黑团聚现象不明显,分散比较均匀,分散性差别不大。

2.6 结合胶含量

白炭黑1165MP, WL180, VN3, T383和DNS2填充胶的结合胶质量分数分别为0.686, 0.593, 0.627, 0.529和0.566。可以看出:白炭黑1165MP填充胶的结合胶质量分数最大,与橡胶的相互作用最强,补强作用最佳;其次为白炭黑VN3填充胶;其他3种白炭黑填充胶的结合胶质量分数均不超过0.6,其中白炭黑T383填充胶的结合胶质量分数最小,与橡胶基体相互作用较弱。

3 结论

(1) 白炭黑1165MP的平均粒径最小,虽然在SSBR/BR并用胶中的分散性稍差,但仍具有优良的补强效果;白炭黑VN3在SSBR/BR并用胶中的分散性最好,但其粒径较大,补强作用稍差。

(2) 在SSBR/BR并用胶中,白炭黑1165MP填充胶的抗湿滑性能最好,白炭黑WL180填充胶的

滚动阻力最低。

(3) 白炭黑DNS2的表面活性大,易团聚,硅烷偶联剂Si75并不能有效地改善其分散性,在SSBR/BR并用胶中的分散性较差,补强效果较差。由于DNS2为白炭黑经过单层有机链改性得到,具有明显的亲油性,与非极性橡胶的相容性好,填充胶的交联密度最大,硬度最大,抗切割性能最差。

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] 柳东海, 郑威, 姜健, 等. 白炭黑/天然橡胶复合材料在疲劳过程中的微观结构与性能演变[J]. 橡胶工业, 2017, 64(8): 453-457.
- [3] Job K A. Trends in Green Tire Manufacturing[J]. Rubber World, 2014, 249(6): 32-38.
- [4] 刘希春, 朱信明, 刘琼琼, 等. 密炼机低温混炼高填充白炭黑胶料的研究[J]. 中国皮革, 2016, 45(4): 56-60.
- [5] 张鹏宇, 王娜, 戴彩云, 等. 纳米二氧化硅粒径对橡胶复合材料力学性能的影响[J]. 功能材料, 2014, 45(23): 23086-23090.
- [6] 邹涛, 周素红. 纳米二氧化硅粒径分析[J]. 现代仪器, 2011(5): 81-83.
- [7] 张涛, 王小飞, 邹涛. 动态光散射法测量二氧化硅粒径的不确定度评定[J]. 中国粉体技术, 2017(1): 53-56.
- [8] 刘营. 混炼胶炭黑/白炭黑分散机理及实验研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.

收稿日期: 2018-09-16

Effects of Silica with Different Structure on Properties of Green Tire Tread Compound

WANG Jian, LIU Li

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The effects of silica with different structure on the properties of green tire tread compound [solution polystyrene-butadiene rubber (SSBR)/cis-butadiene rubber (BR) blend] were studied. The results showed that, the average particle size of silica 1165MP was the smallest, the reinforcing property was the best, and the wet resistance of the filled compound was the best. Silica WL180 was uniformly dispersed in the SSBR/BR blend, and the rolling resistance of the filled compound was the lowest. The dispersion of silica VN3 in SSBR/BR blends was the best. The average particle size of silica T383 was the largest, and the reinforcing property was the worst. The dispersion of silica DNS2 was poor, and Payne effect of the filled compound was the most obvious.

Key words: silica; SSBR; BR; tread compound; dispersion; reinforcing property; dynamic mechanical property

• 国内外动态 •

BKT发布监控工程机械和港口轮胎效率的Spotch技术 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2018年12月11日报道:

由Balkrishna工业有限公司(BKT)新Spottech技术被用来提高工程机械和港口领域中设备和轮胎效率。

BKT表示, Spottech获得的信息用于分析轮胎的使用情况。可根据现场使用的设备数量和类型对Spottech系统进行定制和编程,如图1所示。其目标是提高设备运行效率和应用性能并增大产出。

该系统包括安装在设备上的三轴加速计,以便记录横向、纵向和垂直运动以及速度、周期持续时间和其他参数所涉及的力,以提高客户在土方和港口的工作效率。

此装置最初设计用于的工程机械领域,设备通常周期性的重复运行。BKT表示,这使得Spottech系统能够通过分析平均运输的质量和每小时行驶的距离来评估TKPH值,如卸土机的效率。一般来说,TKPH值高,意味着轮胎不适合于在该状态下使用;TKPH值低,轮胎行驶则较好。BKT专家可以通过提供正确解读数据的方法来帮助用户,



图1 Spottech系统现场调试

并在必要时对轮胎不当使用采取纠正措施。

然而,在港口应用领域中从来没有重复运作。BKT表示,这意味着寻找评估用的恒定值是一项更加复杂的任务。为了确定要测量的恒定值,需在设备上安装GoPro凸轮。GoPro使操作者的视频与设备记录的数据同步。BKT已经将视频数据与信息例如每小时移动多少个集装箱、每小时的平均速度或有或无负载行驶的平均距离相结合,从而建立了十几种工作状态,使得能够关注到物流中心的关键问题。

(张 钊摘译 赵 敏校)