

湿法混炼白炭黑母胶在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用

李再琴, 刘 强, 单 振, 裴 昆, 吴 霞

(八亿橡胶有限责任公司, 山东 枣庄 277800)

摘要:研究湿法混炼白炭黑母胶在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明:与采用传统干法混炼白炭黑胶料相比,湿法混炼白炭黑母胶混炼胶的门尼粘度增大,门尼焦烧时间和 t_{90} 延长,硫化胶的密度增大,邵尔A型硬度、100%定伸应力和300%定伸应力提高,60和80℃时的损耗因子略大,白炭黑分散性相差不大;湿法混炼白炭黑母胶胶料混炼减少1段,混炼过程无白炭黑粉尘飞扬,半成品部件尺寸稳定性和质量较好,成品轮胎的耐久性能变化不大,符合国家标准要求。

关键词:湿法混炼白炭黑母胶;全钢载重子午线轮胎;胎面胶;动态力学性能;分散性

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ336.1⁺1

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)01-0039-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.01.0039



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

白炭黑是制造绿色轮胎常用的补强材料之一,也是一种不依赖石油资源的橡胶补强剂。白炭黑用于轮胎胎面胶不仅能有效降低胎面胶的滚动阻力和生热,还能使其保持良好的抗湿滑性能,提高其抗撕裂性能,实现节省燃油和减少汽车废气排放的目的^[1]。但由于白炭黑的表面极性与橡胶差异较大,白炭黑-白炭黑间的相互作用较强,而白炭黑-橡胶间的相互作用较弱,使白炭黑趋向于二次聚集,且易吸收水分产生氢键缔合。白炭黑分散比炭黑困难,白炭黑用量较大时会导致胶料硬化,不利于胶料加工。因此,白炭黑需分段或分步骤加入,胶料混炼温度需严格控制,导致胶料混炼能耗大,生产效率低;同时白炭黑投料和混炼过程中粉尘飞扬比较严重,污染生产环境。

湿法混炼技术概念是由美国卡博特公司于2001年提出的,是胶乳(天然胶乳或合成胶乳)中加入炭黑和白炭黑等填料,通过搅拌以混合分散,然后经絮凝(共沉)制造母胶或混炼胶的方法。该技术形成产业后被米其林公司买断^[2]。我国湿法混炼技术也处于不断研究摸索中,华南理工大学

王炼石等在湿法混炼基本原理、炭黑和白炭黑表面处理、配合技术及生产工艺方面进行了大量研究^[3]。同时研究机构和轮胎企业对湿法混炼白炭黑母胶的生产技术及其在橡胶制品中的应用进行了研究,中策橡胶集团有限公司已实现该技术的工业化量产投用^[4]。

在湿法混炼工艺中,填料的聚沉是目前亟待解决的问题^[5],同时应该确定该工艺的多组分复杂反应特征及各组分相互影响关系^[6]。本工作研究湿法混炼白炭黑母胶在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用,并对比湿法混炼白炭黑母胶混炼胶和硫化胶与干法混炼白炭黑混炼胶和硫化胶的性能差异,以及两种胎面胶成品轮胎的耐久性能差异。

1 实验

1.1 主要原材料

湿法混炼白炭黑母胶,国内某知名橡胶公司产品;白炭黑,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;硅烷偶联剂TESPT,南京曙光化工有限公司产品;氧化锌,大连氧化锌厂产品;硬脂酸,丰益油脂科技有限公司产品;防老剂4020,江苏圣奥化学科技有限公司产品;防老剂RD,山东斯迈尔化工科技有限公司产品;防护蜡,山东阳谷华泰化工股份有限

作者简介:李再琴(1987—),男,四川达州人,八亿橡胶有限责任公司工程师,学士,主要从事全钢载重子午线轮胎配方设计及工艺管理工作。

E-mail:929317533@qq.com

公司产品;硫黄,临沂市罗庄区湖滨化工厂产品;促进剂CBS,科迈化工股份有限公司产品。

1.2 试验配方

生胶[天然橡胶或天然胶乳(以干胶计)] 100,白炭黑 52,硅烷偶联剂 14,氧化锌 3.5,硬脂酸 2,防老剂4020/防老剂RD/防护蜡 3.5,硫黄/促进剂CBS 3.6,其他 3。

1.3 主要设备和仪器

F370型和F305型本伯里密炼机,软控股份有限公司产品;MV-3000型门尼粘度仪、MD3000A型无转子硫化仪、GT-AI7000M型拉力测试机、GT-7012-D型DIN磨耗试验机和GT-RH-2000型压缩生热试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;LX-A型邵氏A型硬度计,江都市腾达试验仪器厂产品;401AB型老化箱,上海实验仪器有限公司产品;DisperGRADER+型炭黑分散仪和RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 试样制备

湿法混炼白炭黑母胶胶料采用3段混炼工艺。一段混炼在F370型密炼机中进行,转子转速为 $45\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砣压力为 0.6 MPa ,混炼工艺为:湿法混炼白炭黑母胶、硅烷偶联剂→压压砣(40 s)→硬脂酸和防护体系→压压砣(40 s)→提压砣→压压砣(40 s)→提压砣→停顿(20 s)→压压砣→排胶($155\text{ }^{\circ}\text{C}$)。二段混炼在F370型密炼机中进行,转子转速为 $45\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砣压力为 0.6 MPa ,混炼工艺为:一段混炼胶和氧化锌等剩余小料→压压砣(30 s)→提压砣→压压砣→提压砣($145\text{ }^{\circ}\text{C}$)→停顿(15 s)→压压砣→排胶($150\text{ }^{\circ}\text{C}$)。三段混炼在F305型密炼机中进行,转子转速为 $25\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砣压力为 0.5 MPa ,混炼工艺为:二段混炼胶、硫黄和促进剂→压压砣(40 s)→提压砣→压压砣(40 s)→提压砣→排胶($109\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

干法混炼白炭黑胶料混炼采用4段混炼工艺。一段混炼在F370型密炼机中进行,转子转速为 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砣压力为 0.6 MPa ,混炼工艺为:生胶→压压砣(30 s)→2/3白炭黑、硅烷偶联剂→压压砣(30 s)→提压砣→压压砣→提压砣($145\text{ }^{\circ}\text{C}$)→停顿(20 s)→压压砣→排胶($155\text{ }^{\circ}\text{C}$)。二段混炼在F370型密炼机中进行,转子转速为

$35\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砣压力为 0.6 MPa ,混炼工艺为:一段混炼胶、小料、1/3白炭黑→压压砣(30 s)→提压砣→压压砣→提压砣($145\text{ }^{\circ}\text{C}$)→停顿(20 s)→压压砣→排胶($155\text{ }^{\circ}\text{C}$)。三段混炼在F370型密炼机中进行,转子转速为 $35\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砣压力为 0.6 MPa ,混炼工艺为:二段混炼胶→压压砣(35 s)→提压砣→压压砣(35 s)→提压砣→压压砣→排胶($150\text{ }^{\circ}\text{C}$)。四段混炼在F305型密炼机中进行,转子转速为 $25\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砣压力为 0.5 MPa ,混炼工艺为:三段混炼胶、硫黄和促进剂→压压砣(40 s)→提压砣→压压砣(40 s)→提压砣→排胶($109\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

1.5 性能测试

(1)混炼胶的门尼焦烧性时间和门尼粘度、硫化胶的物理性能均按相应国家标准测定,撕裂强度采用直角形试样。

(2)胶料的动态力学性能和Payne效应采用RPA仪分析。应变扫描条件为温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 10 Hz ,应变范围 $0.7\%\sim 70\%$;温度扫描条件为频率 10 Hz ,应变 14% ,温度范围 $40\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$;频率扫描条件为温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,应变 7% ,频率范围 $0.2\sim 33.4\text{ Hz}$ 。

(3)压缩疲劳性能采用压缩生热试验机进行测试,条件为:温度 $(55\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$,冲程 $(4.45\pm 0.03)\text{ mm}$,时间 25 min ,预应力 $(1\pm 0.03)\text{ Ma}$ 。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度和焦烧时间

表1示出了湿法混炼白炭黑母胶混炼胶和干法混炼白炭黑混炼胶的门尼粘度和焦烧时间。

从表1可以看出,与干法混炼白炭黑混炼胶相比,湿法混炼白炭黑母胶混炼胶的门尼粘度较大,门尼焦烧时间延长,焦烧危险性较小,这是由于湿法混炼白炭黑母胶混炼胶混炼段数少,加工混炼过程中损失的焦烧性能少。

表1 混炼胶的门尼粘度和焦烧时间

项 目	湿法混炼白炭黑母胶混炼胶	干法混炼白炭黑混炼胶
门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	69	66
门尼焦烧时间 t_5 (127 $^{\circ}\text{C}$)/min	22.4	17.3

2.2 硫化特性

表2示出了湿法混炼白炭黑母胶混炼胶和干法混炼白炭黑混炼胶的硫化特性。

表2 混炼胶的硫化特性 (151 °C)

项 目	湿法混炼白炭黑母胶混炼胶	干法混炼白炭黑混炼胶
$F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	2.39	2.18
$F_{\max} / (\text{dN} \cdot \text{m})$	21.80	18.50
t_{30} / min	4.86	6.15
t_{60} / min	6.32	7.43
t_{90} / min	13.64	11.72

从表2可以看出,湿法混炼白炭黑母胶混炼胶的 $F_{\max}$ 比干法混炼白炭黑混炼胶高3.3 dN·m,表明其交联密度较大,分析原因可能是湿法混炼白炭黑母胶采用的天然胶乳和白炭黑浆液性质与干法混炼白炭黑混炼胶采用的天然橡胶和白炭黑性质存在差异。

从表2还可以看出,与干法混炼白炭黑混炼胶相比,湿法混炼白炭黑母胶混炼胶的 t_{30} 和 t_{60} 较短, t_{90} 较长,表明其后期硫化速率较慢。

2.3 物理性能

表3示出了湿法混炼白炭黑母胶硫化胶和干法混炼白炭黑硫化胶的物理性能。

从表3可以看出,与干法混炼白炭黑硫化胶相比,湿法混炼白炭黑母胶硫化胶的密度增大,邵尔A型硬度、100%定伸应力和300%定伸应力明显提高,拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度降低。这可能与白炭黑聚集体结构差异有关,湿法混炼白炭黑母胶所用白炭黑浆液混合时添加了处理剂。

从表3还可以看出:与干法混炼白炭黑硫化胶相比,湿法混炼白炭黑母胶硫化胶老化后的强度略高,表明老化后橡胶大分子链断裂数量少;老化前后,两种硫化胶的压缩生热均较低,且差异较小,DIN磨耗量差异也较小。

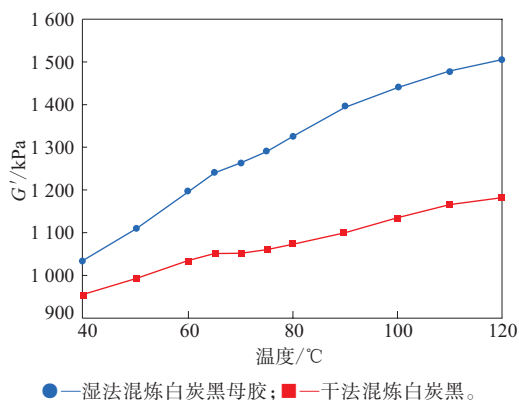
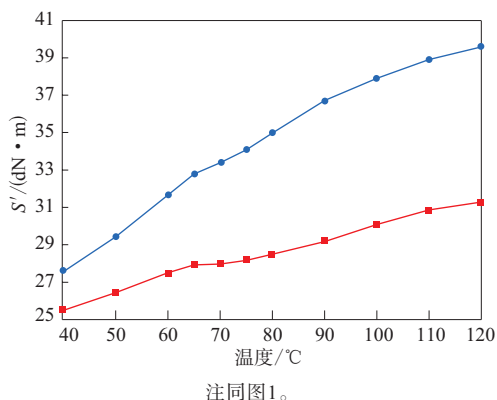
2.4 动态力学性能

图1和2分别示出了湿法混炼白炭黑母胶混炼胶和干法混炼白炭黑混炼胶的弹性模量(G')和弹性转矩(S')与温度的关系曲线。

从图1和2可以看出:随着温度的升高,湿法混

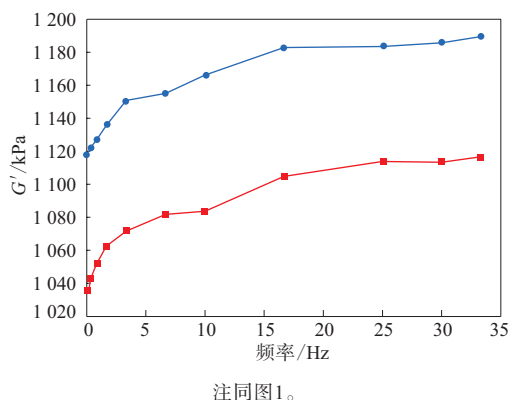
表3 硫化胶的物理性能

项 目	湿法混炼白炭黑母胶硫化胶				干法混炼白炭黑硫化胶			
硫化时间/min	20	30	40	60	20	30	40	60
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)		1.155				1.146		
邵尔A型硬度/度	67	69	69	68	65	66	66	66
100%定伸应力/MPa	4.0	4.2	5.1	4.1	3.0	3.0	3.2	2.9
300%定伸应力/MPa	16.8	18.1	18.5	18.3	14.1	14.7	15.0	14.2
拉伸强度/MPa	28.2	27.4	26.5	25.2	28.7	28.6	27.6	27.5
拉断伸长率/%	490	455	437	393	518	513	489	483
拉断永久变形/%	25.0	21.3	19.5	18.9	21.0	19.0	19.6	19.4
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)		73				82		
回弹值/%		60				59		
DIN磨耗量/ mm^3			121.3				119.2	
压缩疲劳温升/°C		11.8				12.3		
100 °C×48 h老化后								
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)		1.158				1.147		
邵尔A型硬度/度		74				69		
100%定伸应力/MPa		5.9				3.9		
300%定伸应力/MPa		21.6				18.4		
拉伸强度/MPa		25.7				24.0		
拉断伸长率/%		324				377		
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)		51				47		
回弹值/%		61				62		
DIN磨耗量/ mm^3			141.2				140.7	
压缩疲劳温升/°C		12.8				11.8		

图1 混炼胶的 G' -温度曲线图2 混炼胶的 S' -温度曲线

炼白炭黑母胶混炼胶和干法混炼白炭黑混炼胶的 G' 和 S' 均逐渐增大,分析认为这可能是白炭黑的聚集作用在温度上升过程中不断增强,形成更强的填料网络结构,引起 G' 和 S' 上升^[7];湿法混炼白炭黑母胶混炼胶的 G' 和 S' 均大于干法混炼白炭黑混炼胶,且上升趋势较快。

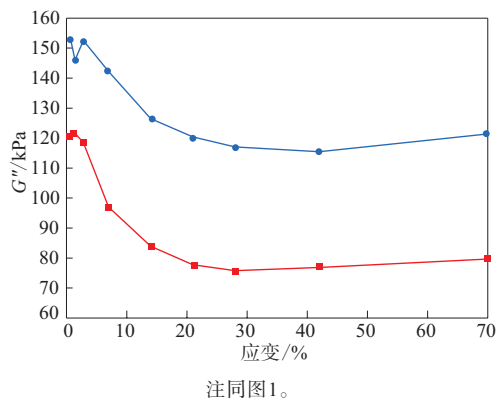
图3示出了湿法混炼白炭黑母胶混炼胶和干

图3 混炼胶的 G' -频率曲线

法混炼白炭黑混炼胶的 G' 与频率的关系曲线。

从图3可以看出:随着频率的增大,湿法混炼白炭黑母胶混炼胶和干法混炼白炭黑混炼胶的 G' 均增大,且在0.2~4.0 Hz频率范围内迅速增大;在4.0~33 Hz频率范围内缓慢增大并趋于平缓,两者的 G' 随着频率变化的趋势具有一致性。

图4示出了湿法混炼白炭黑母胶混炼胶和干法混炼白炭黑混炼胶的剪切损耗模量 (G'') 与应变的关系曲线。

图4 混炼胶的 G'' -应变曲线

从图4可以看出:随着应变的增大,湿法混炼白炭黑母胶混炼胶和干法混炼白炭黑混炼胶的 G'' 均减小,在0~20%应变范围内, G'' 迅速减小,在20%~70%应变范围内 G'' 变化趋于平缓,说明填料网络结构被破坏和重构主要发生在低应变阶段。湿法混炼白炭黑母胶混炼胶的 G'' 变化幅度小于干法混炼白炭黑混炼胶,说明湿法混炼白炭黑母胶混炼胶填料聚集相对略少,填料结构的破坏相对略小。填料聚集体的破坏和重构会引起额外的能量耗散,加大聚合物在橡胶态周期应变过程中的能量损失^[8-9]。

通常采用60~80 °C时的损耗因子 ($\tan\delta$) 表征滚动阻力,60 °C时的 $\tan\delta$ 越小,硫化胶的滚动阻力越低。表4示出了湿法混炼白炭黑母胶硫化胶和干法混炼白炭黑硫化胶60和80 °C时的 $\tan\delta$ 。

表4 硫化胶的 $\tan\delta$

温度/°C	湿法混炼白炭黑母胶硫化胶	干法混炼白炭黑硫化胶
60	0.102	0.089
80	0.105	0.086

从表4可以看出,干法混炼白炭黑硫化胶的 $\tan\delta$ 较湿法混炼白炭黑母胶硫化胶略小,说明干法混炼白炭黑胶料混炼多1段,橡胶大分子断链更多,分子链运动更加灵活,硫化胶的弹性好,滞后损失更少^[8-9]。

2.5 分散性

湿法混炼白炭黑母胶混炼胶的炭黑分散度为5.68,干法混炼白炭黑混炼胶的炭黑分散度为5.31,两者的炭黑分散度在一个级别层次,差异较小。

Payne效应常用来表征填料在胶料中的分散效果,填料-填料相互作用在低应变范围内与应变有关,随着应变的增大,胶料的 G' 下降, $\Delta G'$ 越小,表明填料分散性越好^[10]。硫化胶的 G' -应变曲线如图5所示。

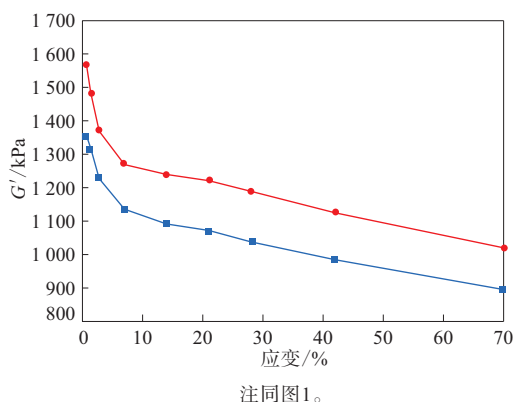


图5 硫化胶的 G' -应变曲线

从图5可以看出,湿法混炼白炭黑母胶硫化胶和干法混炼白炭黑硫化胶和 $\Delta G'$ 分别为542和458 kPa,有一定差异。湿法混炼白炭黑母胶技术需要进一步突破,以实现硅烷偶联剂与白炭黑的硅烷化反应。

2.6 加工性能

干法混炼白炭黑胶料采用4段混炼工艺,总混炼时间为750 s,混炼吃粉较慢,二段混炼时间较长,白炭黑飞扬严重。特征是混炼胶表面粗糙,易变硬;白炭黑需分段添加;有充分硅烷化反应条件;后续工序中半成品部件尺寸稳定性欠佳。

湿法混炼白炭黑母胶混炼胶硬度较大,胶料采用3段混炼工艺,总混炼时间为710 s,一段混炼胶初期摩擦生热较大,混炼时间比干法混炼白炭

黑一段混炼胶长25%~30%,其余段数混炼时间较干法混炼白炭黑混炼胶短;无白炭黑飞扬;二段混炼加入小料后打滑明显,导致混炼时间相对延长;应注意加料顺序合理。特征是混炼胶表面比较光滑,后期混炼比较快;后续工序中半成品尺寸稳定性好,挤出胎面质量较干法混炼白炭黑混炼胶好,气孔率偏小,混炼胶表现出较好的加工性能。

2.7 成品轮胎性能

用试验胎面胶试制295R22.5 BYT691全钢载重子午线轮胎,并按照GB/T 4501—2016进行耐久性试验。结果表明:采用湿法混炼白炭黑母胶胎面胶的轮胎在耐久性试验中累计行驶时间为92.68 h,试验结束时轮胎胎冠爆;采用干法混炼白炭黑胎面胶的轮胎累计行驶时间为93.02 h,试验结束时轮胎胎冠爆,两者的耐久性能相差不大,均符合国家标准要求。

3 结论

(1)与干法混炼白炭黑混炼胶相比,湿法混炼白炭黑母胶混炼胶的门尼粘度增大,焦烧时间延长。

(2)与干法混炼白炭黑混炼胶相比,湿法混炼白炭黑母胶混炼胶的 t_{30} 和 t_{60} 较短, t_{90} 较长。

(3)与干法混炼白炭黑硫化胶相比,湿法混炼白炭黑母胶硫化胶的密度增大,邵尔A型硬度、100%定伸应力和300%定伸应力提高,60和80℃时的 $\tan\delta$ 略大,白炭黑分散性相差不大。

(4)湿法混炼白炭黑母胶胶料混炼减少1段,混炼过程无白炭黑粉尘飞扬,半成品部件尺寸稳定性和质量较好,成品轮胎的耐久性能变化不大,符合国家标准要求。

参考文献:

- [1] 陈毅敏. 国内天然橡胶/白炭黑湿法混炼技术发展的现状[J]. 橡塑技术与装备(橡胶), 2016, 42(21): 26-30.
- [2] 杨青, 麦千里. 白炭黑/NR湿法混炼胶制备工艺及其性能初探[J]. 中国橡胶, 2014, 30(23): 36-42.
- [3] 孙国华, 李辉, 李斌. 湿法混炼橡胶新材料工艺技术优势与研究进程[J]. 橡塑技术与装备(塑料), 2017, 43(6): 17-18.
- [4] 楼齐森, 徐新建, 金振涣, 等. 湿法混炼白炭黑胶在全钢子午胎的成功应用[J]. 中国橡胶, 2012, 28(11): 47-48.
- [5] 张春华, 田义梅, 田庆丰, 等. 橡胶湿法混炼技术研究进展[J]. 现代

- 化工,2017(8):38-41.
- [6] 王洪振,沈梅,王胜强,等.天然橡胶湿法混炼的研究进展[J].橡胶工业,2016,63(12):759-763.
- [7] 杨军.热处理和环境温度对SiO₂在SBR中分散和聚集的影响[A].2005年全国高分子学术论文报告会.北京:2005:15.
- [8] 王梦蛟.填料-弹性体相互作用对填充硫化胶滞后损失、湿摩擦性能和磨耗性能的影响(续一)[J].轮胎工业,2007,27(12):648-656.
- [9] 王梦蛟.填料-弹性体相互作用对填充硫化胶滞后损失、湿摩擦性能和磨耗性能的影响[J].轮胎工业,2007,27(10):579-584.
- [10] 承齐明,李海波,王丹灵,等.硅烷偶联剂TESPT/OTES并用体系在白炭黑胶料中的应用[J].轮胎工业,2019,39(1):1-5.
- 收稿日期:2019-10-02

Application of Wet Mixing Silica Masterbatch in Tread Compound of All-steel Truck and Bus Radial Tire

LI Zaiqin, LIU Qiang, SHAN Zhen, PEI Kun, WU Xia

(Bayi Rubber Co., Ltd., Zaozhuang 277800, China)

Abstract: The application of the silica masterbatch prepared by wet mixing process in the tread compound of all-steel truck and bus radial tire was studied. The results showed that, compared with the compound prepared by traditional blending process, the Mooney viscosity of wet mixing silica masterbatch compound increased, the Mooney scorch time and t_{90} were prolonged, the density increased, the Shore A hardness and modulus at 100% and 300% elongation increased, the loss factor at 60 and 80 °C was slightly enlarged, and the dispersion of silica was similar. The wet mixing process had fewer mixing steps comparing with dry process and the silica dust was minimized. By using the masterbatch from wet process, the dimension stability of the semi-finished parts was good, and the durability of the finished tires met the requirements of national standards.

Key words: wet mixing silica masterbatch; all-steel truck and bus radial tire; tread compound; dynamic mechanical property; dispersibility

中巴轮胎合资工厂项目签约 日前,双星集团有限责任公司(以下简称双星)与巴基斯坦MSD轮胎橡胶公司、大宇巴基斯坦巴士服务有限公司签署合资协议。三方将共同成立合资公司,由双星提供技术支持和设备等,在巴基斯坦建设年产700万套子午线轮胎工厂。其中,一期总投资约2.2亿美元,年产载重轮胎100万套,轿车轮胎300万套。这是中国轮胎企业在巴基斯坦合资建设的第1个轮胎工厂。

巴基斯坦总理伊姆兰·汗对该合资项目签约表示欢迎,并表示在巴基斯坦建设轮胎工厂,不仅可以解决轮胎进口问题,增加当地就业,还可以加强工业产品出口,改善目前的贸易逆差。

此次三方在深入调查、科学论证的基础上签署协议,合资建立巴基斯坦最大的轮胎工厂,旨在提升双星品牌在当地和周边的美誉度及市场占有率。

率,在为当地消费者提供高品质轮胎的同时,辐射南亚和中亚部分地区。该工厂计划于2021年年底投产。

双星是一家具有98年历史的老国有橡胶企业,2008年全面转型到轮胎产业。2014年以来,双星抓住全球第四次工业革命契机,加速企业智慧转型,率先在全球轮胎行业建立了全流程“工业4.0”智能化工厂和国际领先的轮胎实验室,培育了智能装备、工业机器人(含智能物流)、废旧橡胶绿色生态循环利用三大新产业。

随着我国“一带一路”倡议的深入实施,双星抓住机遇,全力推进营销当地化、制造洲际化、研发全球化的国际化战略,积极走出去进行国际化经营,全力提升双星轮胎品牌在海外市场上的影响力。

(摘自《中国化工报》,2019-12-02)