

环保型白炭黑分散剂AT-BTP在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用

周建强,陈美华,高小刚

(江苏卡欧化工股份有限公司,江苏 宜兴 214204)

摘要:研究环保型白炭黑分散剂AT-BTP在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用,并与含锌白炭黑分散剂AT-BTJ进行对比。结果表明:白炭黑分散剂AT-BTP为不含锌的偶联活性剂和多元醇酯的复合物,可以提高白炭黑在胶料中的分散性;与未添加白炭黑分散剂的胶料相比,添加白炭黑分散剂AT-BTP和AT-BTJ的胶料门尼粘度降低, $F_{\max}$ 增大,硫化速度提高,300%定伸应力略有提高,耐磨性能改善,生热降低,耐热老化性能较好;白炭黑分散剂AT-BTP对胶料硫化特性的影响较白炭黑分散剂AT-BTJ小,且其胶料生热低,耐磨性能和耐屈挠性能好。

关键词:白炭黑分散剂;胎面胶;半钢子午线轮胎;分散性能;生热;耐磨性能

中图分类号:TQ330.38⁺7;TQ336.1⁺1 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2017)01-24-04

白炭黑是橡胶工业一种重要的补强填充剂,其微观结构和聚集形态与炭黑类似,补强性能稍低于炭黑,广泛用于浅色和彩色橡胶制品中,是一种优良的白色补强剂。由于白炭黑为纳米级粒子,粒径小、比表面积大、表面能高且表面极性大,粒子容易凝聚成团。白炭黑内部的聚硅氧基和表面的活性硅羟基及吸附水使其呈亲水性,在有机相中难以湿润和分散。当橡胶中添加大量白炭黑时,填料之间易形成网络结构,造成白炭黑分散困难,胶料粘度大幅度提高,给胶料加工性能造成不良影响,易使加工设备磨损。此外,酸性白炭黑会减慢硫黄硫化体系胶料硫化速度,延长胶料硫化时间,降低胶料交联密度。

白炭黑分散剂正是解决上述问题的专用助剂。在白炭黑填充胶料中加入白炭黑分散剂有助于减弱白炭黑之间的相互作用,降低胶料粘度,消除酸性白炭黑对硫黄硫化体系胶料硫化特性的影响,提高白炭黑胶料性能,拓展橡胶制品的应用领域。

德国莱茵公司最早开发了绿色轮胎胎面胶用白炭黑分散剂,即牌号为ST的锌皂类加工助剂。锌皂类加工助剂是传统的白炭黑分散剂,近年来由

于对环境问题的担忧,对降低胶料中锌含量的研究越来越深入。白炭黑分散剂AT-BTP是一种新型环保型白炭黑分散剂,为不含锌的偶联活性剂和多元醇酯的复合物,其表面具有独特的两性亲和基团,与白炭黑和橡胶均具有良好的相容性,能有效活化白炭黑表面,促进白炭黑在胶料中的分散,降低胶料的门尼粘度,改善胶料的流动性和加工性能,提高胶料的混炼效率,并使挤出和压延胶料表面光洁,大幅提高橡胶制品性能。

本工作研究环保型白炭黑分散剂AT-BTP在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用,并与含锌白炭黑分散剂AT-BTJ进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SVR 3L,上海三连实业有限公司提供;丁苯橡胶(SBR),牌号1502,中国石化齐鲁石化公司产品;沉淀法白炭黑,福建正盛无机材料股份有限公司产品;炭黑N330,无锡双诚炭黑有限公司产品;白炭黑分散剂AT-BTP和AT-BTJ,江苏卡欧化工股份有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方见表1。

作者简介:周建强(1974—),男,江苏宜兴人,江苏卡欧化工股份有限公司工程师,主要从事橡胶新材料开发、生产及性能测试和研究工作。

表1 试验配方 份

组 分	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方
NR/SBR	100	100	100
炭黑N330	38	38	38
白炭黑	20	20	20
白炭黑分散剂AT-BTP	2	0	0
白炭黑分散剂AT-BTJ	0	2	0

注:其他组分和用量为氧化锌 5,硬脂酸 2.5,偶联剂 TESPT 1,防老剂RD 1,防老剂4020 2,芳烃油 7,硫黄 2,促进剂NOBS 1.2,其他 5。

1.3 主要设备与仪器

XK-160型开炼机和MN型硫化成型机,无锡中凯橡塑机械有限公司产品;F270型密炼机,江苏双能科技有限公司产品;R-100S型无转子硫化仪和T-10型电子拉力机,上海荣计达实验仪器有限公司产品;ZWM-Ⅲ型橡胶门尼粘度仪、LX-A型邵氏橡胶硬度计、401-A型老化试验箱和MH-74型阿克隆磨耗试验机,江都市新真威试验机械有限责任公司产品;RCD-Ⅱ型橡胶炭黑分散度测定仪,北京万汇一方科技发展有限公司产品;YS-25型压缩试验机和PL-140型疲劳试验机,上海化工机械仪器厂产品。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验

小配合试验胶料混炼在开炼机上进行。将开炼机辊距调至0.5~1 mm,混炼工艺为:NR(塑炼10 min)→SBR→白炭黑分散剂等小料→炭黑→白炭黑→芳烃油→促进剂和硫黄→薄通→打三角包3~6次→调大辊距→下片,混炼胶停放16 h。

1.4.2 大配合试验

大配合试验胶料分两段混炼。一段混炼在密炼机中进行,转子转速为40 r·min⁻¹,混炼工艺为:NR和BR→白炭黑分散剂等小料→炭黑→白炭黑→芳烃油→排胶(135~145℃),混炼胶停放8 h。二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄和促进剂→薄通→打三角包→下片,混炼胶停放24 h。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 白炭黑分散剂AT-BTP的理化性能

白炭黑分散剂AT-BTP的理化性能见表2。从

表2 白炭黑分散剂AT-BTP的理化性能

项 目	测试值	企业标准
外观	浅黄色粒子	浅灰白色至浅黄色粒子
加热减量(70℃×2 h)/%	0.25	≤2.0
灰分质量分数×10 ²	0	≤10.0
初熔点/℃	62	52~65

表2可以看出,环保型白炭黑分散剂AT-BTP符合企业标准要求。

2.2 小配合试验

2.2.1 未硫化胶性能

小配合试验未硫化胶性能见表3。从表3可以看出:与未添加白炭黑分散剂的3[#]配方胶料相比,添加白炭黑分散剂AT-BTP和AT-BTJ的1[#]和2[#]配方胶料门尼粘度降低,这是由于白炭黑分散剂对橡胶分子具有润滑作用,使橡胶分子链内聚力降低,胶料加工性能改善,有利于胶料的挤出和压延; F_{max} 增大,说明白炭黑分散剂改善了填料分散性,提高了胶料的交联密度; $t_{90}-t_{10}$ 缩短,说明加入白炭黑分散剂有利于提高硫化速度。

从表3还可以看出,白炭黑分散剂AT-BTP对胶料硫化特性的影响程度小于白炭黑分散剂AT-BTJ,这是由于含锌有机化合物具有硫化活性剂的作用。

表3 小配合试验未硫化胶性能

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	30	31	37
硫化仪数据(148℃)			
$F_L/(N\cdot m)$	0.57	0.58	0.66
$F_{max}/(N\cdot m)$	4.56	4.61	4.16
t_{10}/min	7.5	7.1	7.8
t_{90}/min	24.3	23.2	25.1
$t_{90}-t_{10}/min$	16.8	16.1	17.3

2.2.2 硫化胶性能

小配合试验硫化胶性能见表4。从表4可以看出:与未添加白炭黑分散剂的3[#]配方硫化胶相比,添加白炭黑分散剂AT-BTP和AT-BTJ的1[#]和2[#]配方硫化胶填料分散性好,说明白炭黑分散剂能改善填料在胶料中的分散效果;硬度、拉伸强度、撕裂强度和密度相当;300%定伸应力略有提高,这与 F_{max} 变化趋势一致;耐磨性能改善,生热明显降低,耐热老化性能较好,生热降低有利于降低轮胎使用时的内部温度,使轮胎不易出现鼓包、脱层以及爆胎等质量问题,提高了轮胎的使用安全性。

表4 小配合试验硫化胶性能

项 目	1 [#] 配方		2 [#] 配方		3 [#] 配方	
硫化时间(148℃)/min	40	100	40	100	40	100
邵尔A型硬度/度	68	69	69	71	67	66
300%定伸应力/MPa	12.5	13.1	12.9	13.2	11.8	12.0
拉伸强度/MPa	26.2	25.1	25.7	25.6	25.6	23.6
拉断伸长率/%	495	480	486	490	502	510
拉断永久变形/%	36	30	34	28	38	28
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	100		102		98	
回弹值/%	26		27		29	
阿克隆磨耗量/cm ³	0.147		0.150		0.168	
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	22		24		27	
30万次屈挠裂口等级 ¹⁾	1,1,1		2,1,1		2,1,1	
填料分散等级	7.5		7.5		6.0	
密度/(Mg·m ⁻³)	1.160		1.160		1.160	
100℃×24h老化后						
邵尔A型硬度/度	72		73		71	
300%定伸应力/MPa	17.6		18.2		16.5	
拉伸强度/MPa	24.6		24.1		24.2	
拉断伸长率/%	355		349		375	
拉断永久变形/%	16		20		24	

注:1) 负荷为1 MPa, 冲程为4.45 mm, 温度为55℃。

从表4还可以看出,添加白炭黑分散剂AT-BTP的1[#]配方硫化胶比添加白炭黑分散剂AT-BTJ的2[#]配方硫化胶生热略低,耐磨性能和耐屈挠性能略好。这是由于白炭黑分散剂AT-BTP能降低白炭黑的聚集,促进白炭黑在胶料中的均匀分散。另外,白炭黑的充分分散能使硫化胶形成稳定的交联结构,使老化后硫化胶的物理性能保持较好。

2.3 大配合试验

大配合试验硫化胶性能见表5。从表5可以看出,大配合试验硫化胶性能与小配合试验硫化胶性能基本相当,试验稳定性和重现性较好。

表5 大配合试验硫化胶性能

项 目	1 [#] 配方		2 [#] 配方		3 [#] 配方	
硫化时间(148℃)/min	40	100	40	100	40	100
邵尔A型硬度/度	69	70	69	70	67	67
300%定伸应力/MPa	12.8	13.1	13.0	13.2	11.9	12.0
拉伸强度/MPa	26.3	25.2	25.6	25.6	25.6	23.4
拉断伸长率/%	494	478	485	489	501	510
拉断永久变形/%	35	31	33	29	37	29
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	101		103		99	
回弹值/%	27		28		29	
阿克隆磨耗量/cm ³	0.149		0.151		0.166	
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	23		25		27	
30万次屈挠裂口等级	1,1,1		2,1,1		2,1,1	
填料分散等级	7.6		7.7		6.2	
密度/(Mg·m ⁻³)	1.165		1.164		1.161	
100℃×24h老化后						
邵尔A型硬度/度	73		72		72	
300%定伸应力/MPa	17.6		18.2		16.5	
拉伸强度/MPa	24.5		24.7		24.5	
拉断伸长率/%	353		351		376	
拉断永久变形/%	17		21		22	

注:同表4。

3 结论

(1) 白炭黑分散剂AT-BTP为不含锌的偶联活性剂和多元醇酯的复合物,可以提高白炭黑在胶料中的分散性。

(2) 与未添加白炭黑分散剂的胶料相比,添加白炭黑分散剂AT-BTP和AT-BTJ的胶料门尼粘度降低, $F_{\max}$ 增大,硫化速度提高,300%定伸应力略有提高,耐磨性能改善,生热降低,耐热老化性能较好。

(3) 白炭黑分散剂AT-BTP对胶料的硫化特性影响较白炭黑分散剂AT-BTJ小,且其胶料生热低,耐磨性能和耐屈挠性能好。

收稿日期:2016-07-26

Application of Environmentally Friendly Silica Dispersing Aid AT-BTP in Tread Compound of Steel-belted Radial Tire

ZHOU Jianqiang, CHEN Meihua, GAO Xiaogang

(Jiangsu Kaou Chemical Co., Ltd, Yixing 214204, China)

Abstract: The application of environmentally-friendly silica dispersing aid AT-BTP in the tread compound of steel-belted radial tire was studied and compared with silica dispersing aid AT-BTJ. Silica dispersing aid AT-BTP was a complex of zinc-free coupling agent and polyol ester, which could improve silica dispersion in the compound. Compared with the silica filled compound without silica dispersing aid, the Mooney viscosity of the compound with silica dispersing aid AT-BTP or AT-BTJ was lower, $F_{\max}$ was higher,

curing rate was higher, the tensile modulus at 300% elongation of the vulcanized compound was higher, the abrasion resistance was improved, heat build-up was reduced, and heat aging resistance was better. Compared with silica dispersing aid AT-BTJ, the influence of silica dispersing aid AT-BTP on the curing characteristics of the compound was smaller, the heat build-up of the compound with silica dispersing aid AT-BTJ was lower, and the abrasion resistance and flex resistance were better.

Key words: silica dispersing aid; tread compound; steel-belted radial tire; dispersion property; heat build-up; wear resistance

微通道反应器技术研讨和产业化推进会在南京召开

中图分类号:TQ21;TQ330.8 文献标志码:D

由中国化工学会橡塑产品绿色制造专业委员会联合中国化工产业发展研究院、中橡联合工程技术研究院共同举办的微通道反应器技术研讨和产业化推进会于2016年11月20—22日在南京召开,来自微通道反应器技术研发高等院校和科研院所、橡塑助剂和染料等精细化工产品行业以及相关行业的学者、专家和媒体代表近180人参加了会议。

来自中科院大连物理化学研究所、清华大学、常州大学、大连理工大学、南京工业大学和华南理工大学等单位的专家全面介绍了微通道反应器技术的研究进展和应用。与传统间歇式反应釜相比,微通道反应器技术的核心是在微米级的通道式反应器内进行撞击流化学反应,使流体的流动特性改变,传热和传质速率提高1~2数量级,实现了过程强化,反应时间可以从几小时缩短到十几秒,万吨级反应器及配套装置占地面积仅需20 m²左右。微通道反应器技术具有系统集成度高,生产线放大效应小,生产过程安全性和反应选择性好、收率高、副产物和三废少、能耗低等优点,适用于快速混合、强放热、易燃易爆的精细化工生产。

美国、德国、英国、法国和日本等国家自20世纪90年代开展微通道反应器技术的研究,我国微通道反应器技术的研究和产业化发展与国外同步,并已小有成就。中国科学院大连物理化学研究所、清华大学、大连理工大学、南京工业大学、天津大学和常州大学等高等院校和科研院所及相关企业成立

了微通道反应器技术研发团队,并取得了产学研结合的丰硕成果,建成了多套万吨级产业化生产线,如磷酸二氢铵、纳米碳酸钙、湿法磷酸净化、硝酸异辛酯和氢氧化镁阻燃剂等生产线。

来自濮阳蔚林化工股份有限公司、山东尚舜化工有限公司、山东斯递尔化工科技有限公司和连云港连连化学有限公司等橡胶助剂企业的工程技术人员以产业化实践经验介绍了微通道反应器技术在橡胶促进剂和防老剂生产中应用的优势:物料配比精准;生产连续化,反应转化率高;过程无挥发物,快速降温,反应时间和生产风险可控;产品质量稳定。

产学研结合是促进微通道反应器技术推广应用的最有效举措。会上,中国科学院大连物理化学研究所与国家橡胶助剂工程技术研究中心、南京工业大学与山东戴瑞克新材料有限公司分别举行了微通道反应器技术产学研签约仪式。

专家指出,尽管微通道反应器技术目前还存在微通道易堵塞、固体催化剂使用受限、传感器和控制器集成度需要进一步提高等问题,但是对传统化工装置而言,微通道反应器技术是革命性的颠覆,将为橡胶助剂行业等化工产品开启崭新的高效精细生产时代,为企业转型升级、提升创新能力、实现绿色发展提供有效手段。预计未来5~10年,微通道反应器技术将在精细化工领域推广。橡胶助剂行业应以微通道反应器技术为突破口,以智能化带动自动化,以自动化促进智能化,实现绿色生产。

(黄家明)

欢迎在《橡胶科技》《橡胶工业》《轮胎工业》上刊登广告