

白炭黑分散剂 HST 在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用

李剑波, 李云峰, 王才朋, 张琳, 郭庆飞

(国家橡胶助剂工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

摘要:研究白炭黑分散剂 HST 在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明:在胎面胶中加入白炭黑分散剂 HST,可明显改善白炭黑的分散性,提高胶料的加工性能,降低混炼能耗;提高硫化胶的物理性能和耐磨性能,降低压缩生热;提高成品轮胎的耐久性能。

关键词:白炭黑分散剂;半钢子午线轮胎;胎面胶;分散性

中图分类号:TQ330.38⁺7;U463.341⁺.4/.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2014)07-0423-04

以白炭黑为补强剂制造的轮胎抓着力较强,耐磨性能和抗湿滑性能较好,滚动阻力较一般轮胎低近 1/3,节省燃油效果显著,且操纵安全性和经济性很好,被称为“绿色轮胎”或“生态轮胎”。近年来能源紧缺、汽车排放标准提高以及炭黑应用范围受限,国内许多轮胎生产企业正在或准备向“绿色轮胎”领域进军。

白炭黑表面存在大量的硅羟基,这些基团容易聚集结团,在轮胎加工过程中难以均匀分散,而且混炼胶的门尼粘度容易反弹,从而影响物理性能。为了提高白炭黑在橡胶中的分散和补强效果,一般添加硅烷偶联剂,但白炭黑中的某些活性基团往往会减弱硅烷偶联剂的作用,从而影响胶料性能。为了解决这一难题,需要配合使用特定的白炭黑分散剂。

白炭黑分散剂 HST 的主要成分为高相对分子质量脂肪酸锌皂盐和烃类物质,特别适用于含有高活性白炭黑的胶料,主要作用是降低胶料门尼粘度,改善胶料流动性。本工作研究白炭黑分散剂 HST 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),STR20,泰国产品;丁苯橡胶

(SBR),牌号 1500,中国石油兰州化学工业公司产品;顺丁橡胶(BR),牌号 9000,中国石化北京燕山石油化工有限公司产品;白炭黑,牌号 175GR,潍坊海化股份有限公司产品;白炭黑分散剂 HST,山东阳谷华泰化工股份有限公司产品。

1.2 配方

生产配方:NR 50,SBR 30,BR 20,白炭黑 50,炭黑 N220 5,氧化锌 3.5,硬脂酸 3,防护蜡 1.5,防老剂 4010NA 1.5,防老剂 RD 1,软化剂 7,硅烷偶联剂 TESPT 6,硫黄 1.3,促进剂 NS 1。

试验配方中加入 3 份白炭黑分散剂 HST,其余均同生产配方。

1.3 主要设备和仪器

SK-160 型开炼机和 QLB-50D/K 型平板硫化机,无锡第一橡塑机械有限公司产品;X(S)M-1.5X 型智能密炼机,青岛科高橡塑机械有限公司产品;GK255N 型和 GK400N 型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;NS-100T-RTMO 型平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;AGS-5KNJ 型电子拉力试验机,岛津仪器(苏州)有限公司产品;RRS-II 型橡胶滚动阻力试验机和 YS-III 型压缩生热试验机,北京澳玛琦科技发展有限公司产品;GT-7060-S2 型门尼粘度试验机、GT-M2000A 型密闭模硫化仪、GT-7017-M 型热老化试验机和 GT-7012-A 型阿克隆磨耗

机,高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验

胶料采用两段混炼工艺进行混炼。一段混炼在 X(S)M-1.5X 型智能密炼机中进行,转子转速为 $55\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 提压砵 $\rightarrow$ 白炭黑分散剂 HST、白炭黑、硅烷偶联剂、炭黑、小料 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 提压砵、压压砵 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 排胶 $[(150\pm3)\text{ }^{\circ}\text{C}]$;二段混炼在开炼机上进行,辊温为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,一段混炼胶中加入硫黄和促进剂。

1.4.2 大配合试验

胶料采用三段混炼工艺进行混炼。一段和二段混炼均在 GK400N 型密炼机中进行,一段混炼转子转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砵压力为 18 MPa ,混炼工艺为:生胶 $\xrightarrow{40\text{ s}}$ 提压砵 $\rightarrow$ 白炭黑、硅烷偶联剂、白炭黑分散剂 HST $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 提压砵、压压砵 $\rightarrow$ 排胶($145\text{ }^{\circ}\text{C}$);二段混炼转子转速为 $45\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砵压力为 18 MPa ,混炼工艺为:一段混炼胶 $\xrightarrow{25\text{ s}}$ 炭黑、小料 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 提压砵、压压砵 $\rightarrow$ 排胶($150\text{ }^{\circ}\text{C}$);三段混炼在 GK255N 型密炼机中进行,转子转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砵压力为 18 MPa ,混炼工艺为:二段混炼胶、硫黄和促进剂 $\xrightarrow{40\text{ s}}$ 提压砵、压压砵 $\rightarrow$ 排胶($\leq 110\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

白炭黑分散剂 HST 的理化分析结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出,白炭黑分散剂 HST 的各项理化性能均符合企业标准要求。

表 1 白炭黑分散剂 HST 的理化分析结果

项 目	实测值	指标 ¹⁾
外观	浅棕色颗粒	浅棕色颗粒
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	90.5	85~105
灰分质量分数	0.192	0.14~0.22
密度($20\text{ }^{\circ}\text{C}$)/($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1.08	0.8~1.5

2.2 小配合试验

2.2.1 硫化特性

小配合试验胶料的硫化特性如表 2 所示,表中 $\tan\delta$ 为损耗因子。

表 2 小配合试验胶料的硫化特性($151\text{ }^{\circ}\text{C}$)

项 目	试验配方	生产配方
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.32	1.65
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	16.62	16.68
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	15.30	15.03
t_{10}/min	4.65	4.72
t_{90}/min	16.56	16.44
$t_{90}-t_{10}/\text{min}$	11.91	11.72
M_L 时的 $\tan\delta$	0.574	0.515
M_H 时的 $\tan\delta$	0.013	0.020

从表 2 可以看出:与生产配方相比,试验配方胶料的硫化速度略有延长;从 M_L 和 M_L 时的 $\tan\delta$ 看,试验配方胶料的加工性能相对较好;从 M_H 和 M_H 时的 $\tan\delta$ 看,试验配方胶料的生热没有增大趋势。

2.2.2 物理性能

小配合试验硫化胶的物理性能如表 3 所示。

表 3 小配合试验硫化胶的物理性能

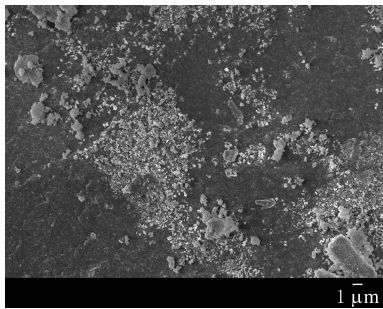
项 目	试验配方		生产配方	
硫化时间($151\text{ }^{\circ}\text{C}$)/min	30	60	30	60
邵尔 A 型硬度/度	65	67	64	66
300%定伸应力/MPa	13.4	14.0	13.3	13.9
拉伸强度/MPa	27.6	26.2	27.1	27.0
拉断伸长率/%	472	480	470	461
拉断永久变形/%	16	14	15	17
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	104	98	95	100
回弹值/%	53	49	50	49
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.097		0.098	
固特里奇生热试验 ¹⁾				
温升/ $^{\circ}\text{C}$	15.0		15.3	
永久变形/%	0.9		0.9	
100 $^{\circ}\text{C}\times 48\text{ h}$ 老化后				
邵尔 A 型硬度/度	71		70	
300%定伸应力/MPa	14.8		14.5	
拉伸强度/MPa	18.2		18.1	
拉断伸长率/%	345		367	
拉断永久变形/%	12		12	
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	74		71	
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.106		0.107	
15 万次屈挠试验后				
300%定伸应力/MPa	13.8		13.5	
拉伸强度/MPa	22.4		22.3	
拉断伸长率/%	425		410	

注:1)企业标准 Q/1500YSH 006—2013。

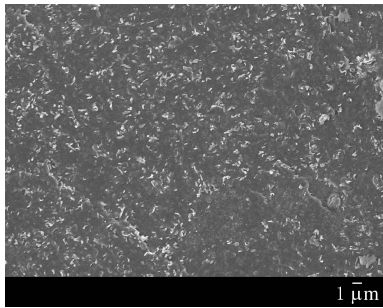
注:1)冲程 4.45 mm,负荷 1 MPa,温度 55 $^{\circ}\text{C}$ 。

从表 3 可以看出:当硫化时间为 30 min 时,与生产配方相比,试验配方硫化胶的 300%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度有所增大;压缩生热降低,这对提高轮胎的高速性能和耐久性能十分有利;阿克隆磨耗量略有减小;老化后的物理性能与老化前有相同的变化规律,说明白炭黑分散剂对硫化胶的耐热老化性能没有影响。

生产配方与试验配方硫化胶的扫描电子显微镜(SEM)照片如图 1 所示。



(a)生产配方



(b)试验配方

图 1 两种硫化胶的 SEM 照片(放大 3 000 倍)

从图 1 可以看出,与生产配方相比,试验配方胶料中白炭黑的分散性明显提高。

2.3 大配合试验

为了进一步研究白炭黑分散剂 HST 在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用效果,又进行了大配合试验。

2.3.1 硫化特性

大配合试验胶料的硫化特性如表 4 所示。

从表 4 可以看出,与生产配方相比,试验配方胶料的门尼粘度明显降低,门尼焦烧时间有所缩短;从 M_L 和 M_L 时的 $\tan\delta$ 看,试验配方胶料的加工性能较好;从 M_H 和 M_H 时的 $\tan\delta$ 看,试验配方胶料的生热较低。大配合试验胶料的硫化特性

表 4 大配合试验胶料的硫化特性

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	43.5	50.1
门尼焦烧时间(127℃)/min	17.12	19.07
硫化仪数据(151℃)		
$M_L/(dN\cdot m)$	1.20	1.23
$M_H/(dN\cdot m)$	16.32	16.44
$M_H-M_L/(dN\cdot m)$	15.26	15.21
t_{10}/min	4.62	4.65
t_{90}/min	16.67	16.46
$t_{90}-t_{10}/min$	12.05	11.81
M_L 时的 $\tan\delta$	0.738	0.703
M_H 时的 $\tan\delta$	0.023	0.024

与小配合试验结果一致。

2.3.2 物理性能

大配合试验硫化胶的物理性能如表 5 所示。

表 5 大配合试验硫化胶的物理性能

项 目	试验配方		生产配方	
硫化时间(151℃)/min	30	60	30	60
邵尔 A 型硬度/度	68	67	64	66
300%定伸应力/MPa	16.5	17.1	15.7	16.6
拉伸强度/MPa	26.4	26.9	25.6	26.2
拉断伸长率/%	485	476	446	467
拉断永久变形/%	14	13	13	13
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	91	98	90	95
回弹值/%	44	47	45	48
阿克隆磨耗量/cm ³	0.071		0.075	
100℃×48 h 老化后				
邵尔 A 型硬度/度	72		70	
300%定伸应力/MPa	15.8		14.6	
拉伸强度/MPa	19.0		18.7	
拉断伸长率/%	475		448	
拉断永久变形/%	12		11	
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	55		52	
阿克隆磨耗量/cm ³	0.094		0.098	
15 万次屈挠试验后				
300%定伸应力/MPa	18.6		17.4	
拉伸强度/MPa	24.0		22.9	
拉断伸长率/%	356		362	

从表 5 可以看出,与生产配方相比,试验配方硫化胶的邵尔 A 型硬度、300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均增大,说明白炭黑分散剂 HST 中的脂肪酸锌皂盐在橡胶硫化过程中起到高效硫化活化剂的作用,提高了硫化胶的交联密度。大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

2.3.3 加工性能

与生产配方相比,试验配方胶料的门尼粘度和功率消耗均有所降低,挤出速度明显提高,说明

白炭黑分散剂是一种很好的润滑剂,能够降低混炼和挤出功耗,改善轮胎表观质量,提高轮胎的外形尺寸稳定性。

2.4 成品试验

采用试验配方胶料试制 185/60R14 半钢子午线轮胎,并按 GB/T 4501—2008 进行耐久性试验。试验条件为:试验速度 $120 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$,充气压力 179.3 kPa ,3 个阶段的负荷分别为 404, 428 和 475 kg,按国家标准行驶 34 h 后停放 2 h,不改变行驶速度,在充气压力为 137.9 kPa 、负荷为 475 kg 的条件下继续进行,直至轮胎损坏为止。

试验轮胎和生产轮胎的累计行驶时间分别为 85.12 和 80.42 h,试验结束时轮胎状况均为胎肩脱层。可以看出,试验轮胎的耐久性能优于生产轮胎,且均达到国家标准要求($\geq 34 \text{ h}$)。

3 结论

在半钢子午线轮胎胎面胶中加入白炭黑分散剂 HST,可明显改善白炭黑的分散性,提高胶料的加工性能,改善硫化胶的物理性能和耐磨性能,降低压缩生热,提高成品轮胎的耐久性能。

收稿日期:2014-03-18

Application of Silica Dispersing Agent HST in Tread Compound of Steel Belted Radial Tire

LI Jian-bo, LI Yun-feng, WANG Cai-peng, ZHANG Lin, GUO Qing-fei

(National Engineering Technology Research Center for Rubber Chemical, Yanggu 252300, China)

Abstract: The application of silica dispersing agent HST in the tread compound of steel belted radial tire was investigated. The results showed that, by adding silica dispersing agent HST in the tread compound, the dispersion of silica was significantly improved, the processibility of the compound was also improved, and the mixing energy consumption decreased. The physical properties and wear resistance of the vulcanizate were improved, and the compression heat build-up decreased. The endurance of the finished tire was improved.

Key words: silica dispersing agent; steel belted radial tire; tread compound; dispersion

固铂概括将如何提高 2014 年销售额

中图分类号:TQ336.1;F27 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2014 年 5 月 19 日报道:

固铂轮胎橡胶公司于 2014 年 5 月 15 日在纽约市举办投资者日。据行业分析师 Nick Mitchell(NorthCoast 研究合作伙伴公司高级副总裁)称,该公司给出一个实体框架来增强销售。

Mitchell 表示,这是公司与阿波罗轮胎终止合并协议后的第 1 次正式会议,对于其 2008 年分析者日提出的战略计划和基准目标进行了彻底修正。实体框架传递的信息包括预期在这 10 年末使销售额达到 50 亿~6 亿美元,并保持一贯的营业利润能力,即 8%~10%。提高销售额和营

业利润的措施包括:

- 恢复 2013 年失去的份额;
- 通过一系列具有成本效率的投资方案扩展生产能力;
- 增强采购能力;
- 提高生产效率,包括在美国工厂进行自动化投资;
- 减少私有品牌批发渠道;
- 将全球轮胎市场中快速增长和/或高利润产品设为目标,包括在美国豪华轮胎市场的增长突破;
- 利用在墨西哥和塞尔维亚的低成本能力扩大在东欧和拉丁美洲新兴市场的分销能力。

(赵敏摘译 吴秀兰校)