

无机硅补强剂S20在高性能轮胎胎面胶中的应用

刘涛

(上海诚懋化学有限公司, 上海 200127)

摘要:研究无机硅补强剂S20对高性能绿色轮胎胎面胶性能的影响。结果表明:与未添加填料分散剂的胶料相比,加入无机硅补强剂S20的胶料的门尼粘度显著降低,胶料流动性和填料分散性提高,加工性能改善,硫化胶的拉断伸长率增大,滚动阻力减小,抗湿滑性能和动态力学性能改善;与添加填料分散剂的胶料相比,加入无机硅补强剂S20胶料的加工性能明显改善,其他性能相差不大。

关键词:无机硅补强剂;胎面胶;加工性能;动态力学性能

中图分类号:U463.341;TQ330.38 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2017)04-0219-03

近年来,随着日益严格的环保法规和汽车工业的发展,世界轮胎产业正在经历变革。欧盟标签法规提出“燃油经济性、安全性和耐久性”等轮胎新标识,要求汽车在安全的基础上兼具低碳排放。绿色轮胎因为在滚动阻力、湿地抓着和噪声三大性能等级上具有优异的表现,全球销售份额快速增长,成为未来轮胎行业发展的趋势。随着世界轮胎行业向节能高效方面的发展,新型橡胶材料在未来占据主导地位,在轮胎工业中的应用也越来越广泛。具体到目前就是类似中高乙烯基的溶聚丁苯橡胶(SSBR)以及高填充量的高分散性白炭黑的应用。但同时也带来填料的分散困难以及混炼胶门尼粘度较高等不利影响,这就需要轮胎生产企业通过调整配方来克服。

S20是应用于橡胶塑料工业的浅色、非石油基纳米级无机硅补强剂,具有纳米粒度、中等结构和高表面化学活性的特点。从化学结构上讲,无机硅补强剂S20属于人工合成层状结晶硅酸盐,是以天然含硅矿物材料为基础,经微细化处理、化学分解、晶体可控生长、粒子分离、表面修饰和喷雾干燥处理的半合成纳米级无机硅矿物粉末材料。与填料分散剂不同,S20本身是一种半补强材料,因此使用它降低门尼粘度的实质是部分替代高分散性白炭黑,基于其补强性稍差,要达到相同的物理性能,宜采用增量替代的方式,即以稍高的比例替

代白炭黑。

本工作研究无机硅补强剂S20部分替代白炭黑在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用,并与常用填料分散剂进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR,牌号2466,台橡股份有限公司产品;白炭黑,牌号MP1165,罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品;环保芳烃油,牌号V500,宁波汉圣化工有限公司产品;无机硅补强剂,牌号S20,片层粒径 (500 ± 200) nm,白度 $72\% \sim 78\%$,pH值 $6.5 \sim 7.5$,密度 (2.5 ± 0.05) $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$,325目筛余物质量分数 ≤ 0.0002 ,粒径小于 $1 \mu\text{m}$ 的质量分数 ≥ 0.98 ,上海诚懋化学有限公司产品;白炭黑分散剂W255和T78,国内某公司产品。

1.2 配方

配方如表1所示,1[#]配方为对比基础配方,2[#]—4[#]配方为添加填料分散剂或无机硅补强剂S20部分替代白炭黑的试验配方。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,东莞市利拿实业有限公司产品;1.57 L本伯里密炼机,英国法雷尔公司产品;M200E型门尼粘度计和C200E型无转子硫化仪,北京友深电子仪器有限公司产品;RSS-II型橡胶滚动阻力试验机和炭黑分散测试仪,北京万汇一方科技发展有限公司产品;EXPLORER 500N动

作者简介:刘涛(1987—),男,四川巴中人,上海诚懋化学有限公司工程师,学士,主要从事橡胶原材料应用和配方设计工作。

表1 配方

份

组 分	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
白炭黑MP1165	70	60	70	70
补强剂S20	0	12	0	0
分散剂W255	0	0	3	0
分散剂T78	0	0	0	3

注:配方中其余组分和用量为SSBR 100,炭黑N234 5,氧化锌 3,硬脂酸 2,偶联剂Si69 6,环保芳烃油 20,防老剂RD 1.2,防老剂4020 2,防护蜡 1.5,硫黄和促进剂CZ 3,其他10。

态粘弹谱分析仪,德国GABO公司产品;阿克隆磨耗试验机,江苏明珠试验机械有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用三段混炼工艺,一段和二段混炼均在密炼机中进行。一段混炼初始温度为80℃,转速为80 r·min⁻¹,将生胶加入密炼机中,破胶0.5 min→加入填料、分散剂和偶联剂Si69,混炼3 min,中间提压砣1次→加入炭黑和油,混炼1.5 min,保持温度在155℃以下→加入氧化锌和硬脂酸,混炼1.5 min,165℃以下排胶;二段混炼初始温度为80℃,转速为90 r·min⁻¹,加入一段混炼胶,混炼1 min→加入防老剂和石蜡,混炼3 min→温度控制在140℃以下排胶;三段混炼在开炼机上进行,加入二段混炼胶至包辊→加入硫黄和促进剂,不割刀至吃粉完全,左右各割刀1次→调小辊距薄通打三角包6次,按规定厚度下片。

1.5 性能测试

滚动阻力性能采用橡胶滚动阻力试验机测定,测试条件:负荷 15 kg,转速 400 r·min⁻¹。

动态力学性能采用动态粘弹谱分析仪测定,测试条件:频率 10 Hz,应变 0.25%,温度范围-80~+100℃。

其他性能按相应国家或行业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 混炼胶性能

在混炼过程中,4个配方胶料的密炼机排胶结团性和开炼机包辊性均良好。混炼胶的门尼粘度与硫化特性如表2所示。

从表2可以看出,4个配方胶料的硫化特性相差不大,但门尼粘度差异较大。2[#]配方胶料的门尼粘度最小,说明无机硅补强剂S20对混炼胶的加工

表2 混炼胶的门尼粘度与硫化特性

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	90	80	88	87
门尼焦烧时间(120℃)/min				
t_5	15.57	20.31	24.45	24.10
t_{35}	21.44	28.01	31.00	32.07
硫化仪数据(160℃×60 min)				
$F_L/(N \cdot m)$	1.01	0.92	0.91	0.92
$F_{max}/(N \cdot m)$	2.13	1.89	1.94	1.92
t_{10}/min	1.49	2.19	2.31	2.39
t_{50}/min	2.46	3.28	3.55	3.47
t_{90}/min	18.53	19.02	21.10	17.04

性能改善效果最好;加入填料分散剂的两种胶料门尼粘度也有小幅降低,但是改善不大。从最小转矩来看,相对于1[#]配方,3个试验配方胶料的流动性较好。

2.2 硫化胶性能

2.2.1 填料分散性

1[#]—4[#]配方胶料的填料分散等级分别为5.3, 7.1, 7.0和6.8。从检测结果看,3个试验配方胶料的分散性明显好于对比配方胶料;3个试验配方硫化胶的填料分散性相差不大,其中2[#]试验配方胶料的填料分散性相对稍好,这是因为无机硅补强剂S20是化学合成后经表面改性的纳米硅酸铝,其分散性较好。

2.2.2 物理性能

硫化胶的物理性能如表3所示。

从表3可以看出,S20虽然本身只具有相当于炭黑N550的补强水平,相对于高分散性白炭黑虽然其补强性稍差,但是由于其可以显著改善填料的分散性,硫化胶的物理性能与使用分散剂的试验配方硫化胶类似。与1[#]配方胶料相比,2[#]—4[#]试验配方胶料的拉断伸长率有所增大,压缩生热略有降低,硬度和定伸应力稍有减小,拉伸强度和其他性能相差不大。

2.2.3 滚动阻力和动态力学性能

硫化胶的滚动阻力和动态力学性能如表4所示,tanδ为损耗因子。

从表4可以看出,与1[#]配方胶料相比,2[#]—4[#]胶料分散性的改善,使得硫化胶的滚动阻力有所减小,填料与橡胶分子链间的化学键合有所增大,即增加了交联密度,从而使硫化胶的玻璃化温度向高温方向偏移,因此试验配方胶料在0℃时的tanδ

表3 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
密度/(Mg·m ⁻³)	1.15	1.15	1.14	1.14
邵尔A型硬度/度	66	63	64	62
100%定伸应力/MPa	3.1	3.0	2.8	2.6
300%定伸应力/MPa	10.3	10.2	10.1	9.9
拉伸强度/MPa	17.3	17.3	17.4	18.3
拉伸伸长率/%	366	401	386	421
拉伸永久变形/%	3	5	3	4
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	42	43	45	44
回弹值/%	34	35	33	32
阿克隆磨耗量/cm ³	0.095	0.114	0.131	0.112
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	26.0	25.3	25.4	25.5
100℃×24h老化后				
邵尔A型硬度/度	69	67	67	67
拉伸强度/MPa	16.5	16.5	16.9	16.2
拉伸伸长率/%	325	346	348	345

注:1) 试验条件为冲程 4.45 mm, 负荷 1 MPa, 温度 55℃。硫化条件为160℃×26 min。

较高,即抗湿滑性能较好。3个试验配方胶料的抗湿滑性能和滚动阻力均相差不大,且均优于对比配方胶料。

表4 硫化胶的滚动阻力和动态力学性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
功率损耗/(J·r ⁻¹)	1.61	1.50	1.52	1.59
tanδ				
0℃	0.409	0.437	0.439	0.428
60℃	0.181	0.143	0.142	0.153

3 结论

(1) 与未加填料分散剂相比,加入无机硅补强剂S20可显著降低混炼胶门尼粘度并提升混炼胶流动性,改善填料分散性,提高硫化胶的拉伸伸长率,明显改善硫化胶的抗湿滑性能和滚动阻力性能,提升胎面胶的动态力学性能;与填料分散剂相比,无机硅补强剂S20可降低混炼胶门尼粘度,提升加工性能,其他性能相差不大。

(2) 无机硅补强剂S20的价格低于白炭黑,且仅为常见脂肪酸盐填料分散剂价格的1/3左右,可降低生产成本。

收稿日期:2016-11-07

Application of Inorganic Silicon Reinforcing Agent S20 in High Performance Tire Tread

LIU Tao

(Shanghai Chengmao Chemical Co., Ltd, Shanghai 200127, China)

Abstract: The effect of inorganic reinforcing agent S20 on the properties of green tire tread was investigated. The results showed that when filler dispersing aid was not used, the Mooney viscosity of the compound with S20 was lower, the fluidity of the compound, filler dispersion and processability were improved, elongation at break of the vulcanizates increased, rolling resistance decreased, and wet skid resistance and dynamic mechanical properties were improved. When filler dispersing aid was used, the processability of the compound with S20 was significantly improved, and other properties were similar.

Key words: inorganic reinforcing agent; tire compound; processability; dynamic mechanical property

出口商品不合格率轮胎最低

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

国家质检总局公布2016年目录外进出口商品监督检查情况,数据显示,在中国出口商品中,轮胎不合格率仅为2.6%,为所有出口产品中最低。数据显示,2016年1—11月,中国轮胎出口共计42 908.7万条,同比增长6.2%。

随着技术进步和制造水平不断提高,国产轮

胎的整体质量上升较快,一些产品的质量水平并不比国外品牌差。目前,国产轮胎的发展瓶颈主要还是品牌影响力较弱,与此相反,近两年来,一些国际大牌轮胎反而受到质量问题的困扰。2016年,国内因质量问题被投诉最多的轮胎品牌是普利司通,有关部门针对近年来质量问题频发,消费者普遍关注的高风险商品,加大了抽查力度。

(摘自《中国化工报》,2017-02-16)