

改性细化白炭黑在半钢绿色轮胎胎面胶中的应用

韩怀见,董著才,申志忠

(江西黑猫炭黑股份有限公司,江西 景德镇 333000)

摘要:采用硼酸酯类白炭黑分散剂BF-1对普通沉淀法白炭黑HM-1170进行改性并进行细化,研究改性细化白炭黑在半钢绿色轮胎胎面胶中的应用效果。结果表明,与采用未改性白炭黑的胶料相比,采用改性细化白炭黑胶料的物理性能相当,加工性能、白炭黑分散性、绿色低滞后性能、耐热空气老化性能和滚动阻力性能等均有较大程度地改善,在绿色半钢轮胎胎面胶中有较好的应用效果。

关键词:硼酸酯;沉淀法白炭黑;白炭黑分散剂;半钢绿色轮胎;胎面胶;滚动阻力;耐老化性能

中图分类号:TQ336.1;TQ330.38⁺3/⁺7

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2021)02-0089-05

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2021.02.0089



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着欧盟、美国、日本等相继推出轮胎标签法规,国内也公布实施了《绿色轮胎技术规范》和《绿色轮胎环保原材料指南》。尽管国内绿色轮胎生产技术起步较晚,但是发展很快,已经涌现出一批绿色轮胎的先行企业,制造的高端轮胎出口量不断提高。同时,国内部分新上市的轮胎企业募集资金投向也集中在绿色轮胎的制造领域。集资金密集型、技术密集型为一体的绿色轮胎发展趋势明确。

沉淀法白炭黑,尤其是高分散性沉淀法白炭黑已被广泛认可并应用于制造绿色轮胎和轮胎半成品等,特别是用于轮胎胎面。随着对绿色轮胎和节能环保技术的日益重视和推广,高分散性沉淀法白炭黑^[1-4]作为绿色轮胎配套材料,产量也不断攀升^[5]。与炭黑相比,白炭黑可以降低轮胎的滚动阻力,同时可以提升湿地、雪地和冰面上的抓着力^[6-7]。

本工作采用硼酸酯类白炭黑分散剂BF-1对普通沉淀法白炭黑进行改性,以提高沉淀法白炭黑在橡胶中的分散性,从而增大沉淀法白炭黑在轮胎胎面配方中的用量,以提高半钢轮胎胎面的耐老化性能,并降低轮胎的滚动阻力等。

作者简介:韩怀见(1980—),男,山东潍坊人,江西黑猫炭黑股份有限公司工程师,学士,主要从事白炭黑生产应用的研究工作。

E-mail:hhj800725@126.com

1 实验

1.1 主要原材料

溶聚丁苯橡胶(SSBR),牌号3830,日本旭化成株式会社产品;沉淀法白炭黑,牌号HM-1170,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;高分散性白炭黑,国内某公司产品;白炭黑分散剂BF-1,青岛四维化工有限公司产品。

1.2 试验配方

SSBR 137.5,炭黑N234 5,白炭黑 70,硅烷偶联剂TESPT(X50-S) 14,氧化锌 3,硬脂酸 2,防老剂4020/6PPD 2,微晶蜡 2,硫黄 1.5,促进剂TBBS 1.8,促进剂DPG 1.8。

1[#]试验配方采用白炭黑HM-1170工业品;2[#]试验配方采用白炭黑HM-1170工业品经三级搅拌机超细粉碎得到的细化白炭黑;3[#]试验配方采用将白炭黑分散剂BF-1(1.4份)加热淋喷到白炭黑上,然后超细研磨粉碎得到的改性细化白炭黑^[2-3];4[#]试验配方采用高分散性白炭黑。

1.3 主要设备和仪器

Rheomex3000 0S型哈克密炼机,德国哈克公司产品;SK-160B型开炼机,上海轻工机械股份有限公司上海橡胶机械厂产品;QLB-25D/Q型平板硫化机、JC-1010型测厚仪和LX-A型硬度测试仪,江都市精诚测试仪器厂产品;XSS-1000型转矩流变仪,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;MD-3000A型无转子硫化仪、MV-3000型门尼粘

度仪、RPA-8000型橡胶加工分析仪、RH-3000N型压缩生热仪、GT-7011-DG型屈挠试验机和GT-7012-A型阿克隆磨耗试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;JPL-2500N型电子万能拉力试验机,江苏拓达精诚测试仪器有限公司产品;HC-B型电子天平,慈溪市华徐衡器实业有限公司产品;Mastersizer3000型激光粒度分析仪,英国马尔文公司产品。

1.4 试样制备

胶料分3段进行混炼^[8]。一段和二段混炼均在哈克密炼机中进行,密炼机设置温度为80℃。

一段混炼转子转速为90 r·min⁻¹,投料温度为65℃,混炼工艺为:加入生胶,塑炼60 s后加入炭黑、1/2白炭黑、1/2偶联剂和硬脂酸,塑炼15 s后加入1/2白炭黑、1/2偶联剂、氧化锌、防老剂和微晶蜡,120 s后提压砗清扫,温度保持在160℃,120 s后排胶。

二段混炼转子转速为60 r·min⁻¹,混炼工艺为:加入一段混炼胶,混炼90 s后升温至160℃,保持温度返炼120 s,排胶。

三段混炼在开炼机上进行,两挡板间距为(200±10) mm,辊温控制在(25±5)℃,辊距为1 mm,待二段混炼胶包辊后,慢慢将硫磺和促进剂均匀覆盖在胶上加入,当全部材料混入后,每隔15 s从辊筒两段交替做一次3/4割刀,割4刀。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为165℃×20 min,厚制件(硬度、压缩生热和阿克隆磨耗量测试样)硫化条件为165℃×25 min。

1.5 测试分析

胶料各项性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 混炼胶加工性能

2.1.1 门尼粘度

胶料的门尼粘度如表1所示。

从表1可以看出,采用改性细化白炭黑的3[#]配

表1 胶料的门尼粘度[ML(1+4)100℃]

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
起始门尼粘度	104	119	124	135
平衡门尼粘度	77	79	78	79

方胶料的平衡门尼粘度比采用未改性细化白炭黑的2[#]配方胶料有所下降,比采用未细化白炭黑的1[#]配方胶料略微增大。

2.1.2 混炼特性

胶料的转矩-时间曲线如图1和2所示,温度-时间曲线如图3和4所示。二段混炼胶的转矩和温度变化情况如表2所示。

对比图1和2可以看出,二段混炼胶的转矩相对稳定。

从表2可以看出:与采用未细化白炭黑的1[#]配方胶料相比,采用改性细化白炭黑的3[#]配方胶料的转矩降低;采用未改性细化白炭黑的2[#]配方胶料的转矩提高,4[#]配方胶料的转矩远高于其他产品。此外,采用细化白炭黑的2[#]和3[#]配方胶料的温度变化相近,远低于1[#]和4[#]配方胶料。

2.1.3 Payne效应

胶料的剪切储能模量(G')- $\lg\varepsilon$ 曲线如图5所示,其中 ε 为应变,测试温度为60℃,频率为1 Hz。

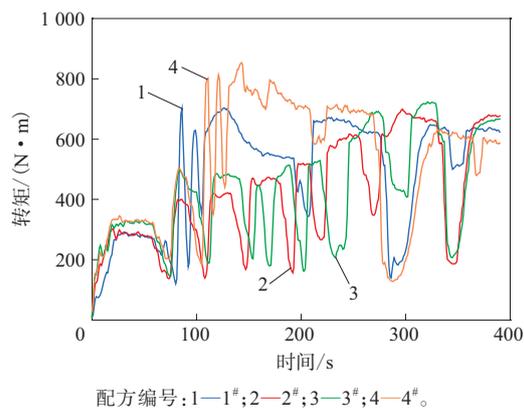


图1 一段混炼胶的转矩-时间曲线

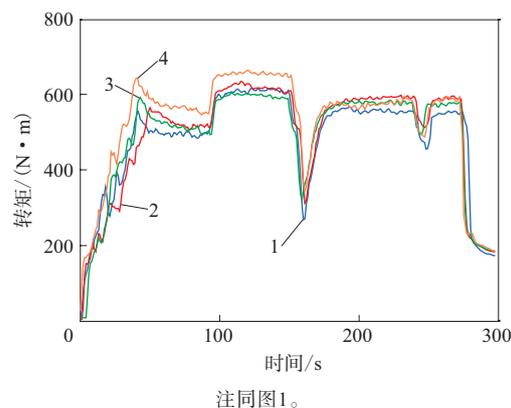
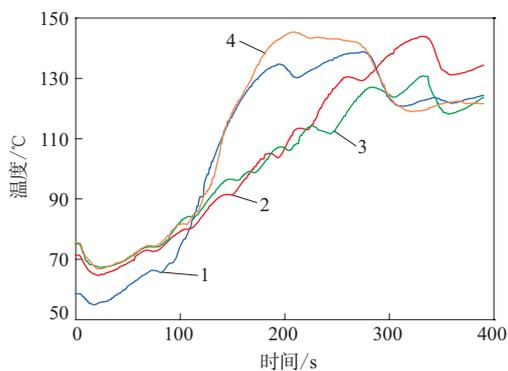
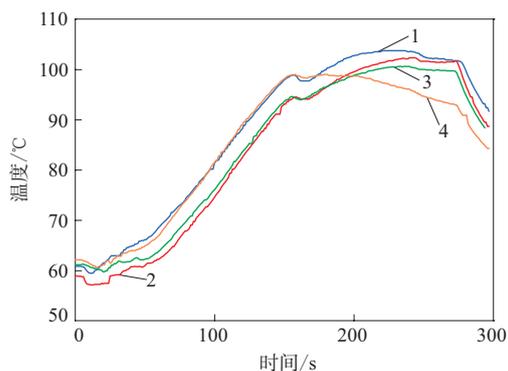


图2 二段混炼胶的转矩-时间曲线



注同图1。

图3 一段混炼胶的温度-时间曲线



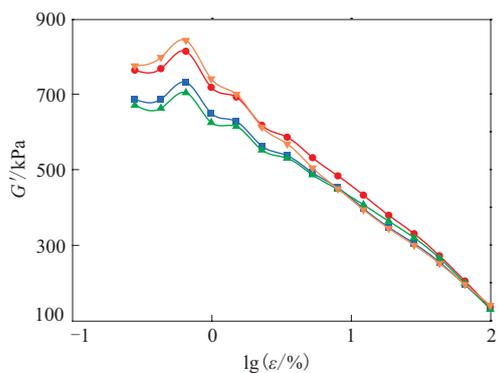
注同图1。

图4 二段混炼胶的温度-时间曲线

表2 二段混炼胶的转矩和温度变化

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
转矩变化/(N·m)	0(参比)	+6.9	-9.3	+48.7
温度变化/°C	0(参比)	-4.8	-4.3	+0.2

注:转矩变化以130 s时的数值计算;温度变化以150 s时的数值计算。



配方编号: ■—1[#]; ●—2[#]; ▲—3[#]; ▼—4[#]。

图5 胶料的G'-lg ε曲线

从图5可以看出:采用改性细化白炭黑的3[#]配方胶料的Payne效应较小,采用未改性细化白炭黑的2[#]配方胶料的Payne效应相对有所增大,说明白炭黑分散剂BF-1有助于白炭黑的分散;高分散性白炭黑因比表面积大,导致相应胶料的Payne效应最大,分散性最差^[9-11]。

2.2 硫化胶性能

2.2.1 硫化特性

胶料的硫化特性如表3所示。

表3 胶料的硫化特性

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
F_L /(dN·m)	3.12	3.40	3.03	3.46
F_{max} /(dN·m)	23.95	21.59	21.39	24.78
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	20.83	18.19	18.36	21.32
t_{s1} /min	0.35	0.60	0.60	0.27
t_{10} /min	1.17	1.83	1.52	1.10
t_{90} /min	10.62	13.63	13.53	9.93

注:硫化条件为165 °C×30 min。

从表3可以看出,与白炭黑工业品相比,细化白炭黑延迟硫化作用较强, t_{90} 和 t_{s1} 均延长, $F_{max}-F_L$ 也相对减小,这可能是因为白炭黑破碎后比表面积增大,羟基暴露多,吸附的促进剂比较多,导致胶料硫化延迟,交联程度降低^[12]。

2.2.2 物理性能

胶料的物理性能如表4所示。

从表4可以看出:与采用未细化白炭黑的1[#]配方胶料相比,采用未改性细化白炭黑的2[#]配方胶料的拉伸强度和拉断伸长率略微增大,但定伸应力

表4 胶料的物理性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
密度/(Mg·m ⁻³)	1.195	1.197	1.198	1.193
邵尔A型硬度/度	72	71	71	74
100%定伸应力/MPa	2.97	2.42	2.73	2.94
300%定伸应力/MPa	12.93	10.59	11.62	14.26
拉伸强度/MPa	18.19	19.05	17.01	20.87
拉断伸长率/%	401	463	411	411
撕裂强度(直角形)/(kN·m ⁻¹)	46	48	47	46
2.5万次屈挠裂口等级	6	5	1	4
阿克隆磨耗量/mm ³	88.5	123.3	98.7	58.1
压缩疲劳温升 ¹⁾ /°C	27.6	27.7	26.2	28.7

注:1)冲程 4.45 mm,温度 25 °C,负荷 24 kg。

较小;采用改性细化白炭黑的3[#]配方胶料的拉伸强度和拉断伸长率有所减小,但定伸应力比2[#]配方胶料有所增大。此外,3[#]配方胶料的耐屈挠性能明显提高。

在耐磨性能方面,采用细化白炭黑的胶料耐磨性能降低,但与采用未改性细化白炭黑的2[#]配方胶料相比,采用改性细化白炭黑的3[#]配方胶料的耐磨性能提高,阿克隆磨耗量减小约19.92%。4[#]配方胶料的耐磨性能最好。

在压缩疲劳温升方面:3[#]配方胶料温升最低,与1[#]配方胶料相比下降1.4℃;4[#]配方胶料的温升最高,与3[#]配方胶料相比高2.5℃。

综上所述,加入白炭黑分散剂BF-1可以降低滚动生热,提高耐屈挠性能。

2.2.3 耐热空气老化性能

胶料的耐热空气老化性能如表5所示。

表5 胶料热空气老化后性能变化

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
邵尔A型硬度/度	75	73	73	76
邵尔A型硬度变化/度	+3	+2	+2	+2
100%定伸应力/MPa	4.56	4.02	4.27	4.29
100%定伸应力变化率/%	+54	+66	+56	+46
拉伸强度/MPa	18.08	16.26	17.59	19.09
拉伸强度变化率/%	-1	-15	+3	-9
拉断伸长率/%	299	319	327	296
拉断伸长率变化率/%	-25	-31	-20	-28
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	51	53	54	48
撕裂强度变化率/%	+11	+10	+15	+4

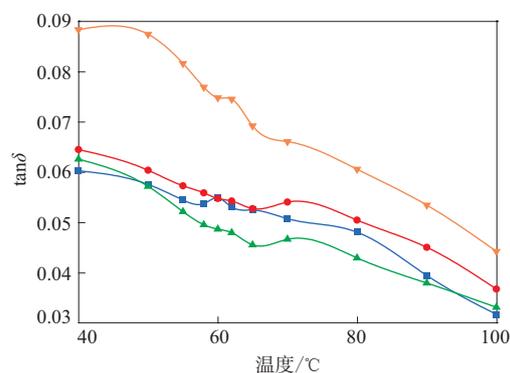
注:老化条件为100℃×72h。

从表5可以看出,热空气老化后,采用改性细化白炭黑的3[#]配方胶料的邵尔A型硬度增大2度,100%定伸应力提高56%,拉伸强度略有增大,拉断伸长率降幅最小,撕裂强度增幅最大(达15%),老化后综合性能保持最好。采用未细化白炭黑的1[#]配方胶料、采用高分散性白炭黑的4[#]配方胶料和采用未改性细化白炭黑的2[#]配方胶料的耐热空气老化性能依次降低。

2.2.4 滞后性能

胶料的损耗因子(tanδ)-温度曲线如图6所示,测试应变为1%,频率为1Hz。

1[#]-4[#]配方胶料60℃时的tanδ分别为0.0549,0.0548,0.0487和0.0748。可知4[#]配方胶料60



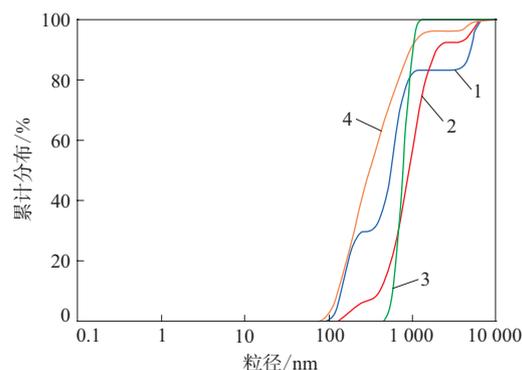
注同图5。

图6 胶料的tanδ-温度曲线

℃时的tanδ最高,对轮胎滚动阻力影响最大;与1[#]和2[#]配方胶料相比,采用改性细化白炭黑的3[#]配方胶料的tanδ明显下降,白炭黑分散剂BF-1对降低轮胎滚动阻力具有明显效果^[13]。

2.3 白炭黑粒径分布

胶料中白炭黑粒径分布如图7所示,相关参数如表6所示。



注同图1。

图7 胶料中白炭黑粒径分布

表6 胶料中白炭黑粒径分布参数

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
平均粒径/nm	487.9	832.8	779.0	275.9
粒径分布指数	0.812	0.388	0.100	0.368

从表6可以看出,细化后白炭黑在胶料中的平均粒径增大,但粒径分布指数减小,根据图7推测,粒径较大的白炭黑粒子被细化成较小粒子,较小粒子碰撞后形成较大粒子,形成了较小的粒径分布,并导致平均粒径增大。加入白炭黑分散剂BF-1后,细化白炭黑的粒径有所减小,这可能是因

为白炭黑粒子表面包覆界面活性剂,在白炭黑粒子间形成隔离,减小了粒子间的碰撞结合,并且利于打开白炭黑附聚体^[4]。高分散性白炭黑的平均粒径最小。

3 结论

采用硼酸酯类白炭黑分散剂BF-1对普通沉淀法白炭黑HM-1170进行改性并细化,研究改性细化白炭黑在半钢绿色轮胎胎面胶中的应用效果。结果表明,与采用未改性白炭黑的胶料相比,采用改性细化白炭黑胶料的物理性能相当,加工性能、白炭黑分散性、绿色低滞后性能、耐热空气老化性能和滚动阻力性能等均有较大程度地改善,在绿色半钢轮胎胎面胶中有较好的应用效果。

参考文献:

- [1] 顾珊,常艳,张江林,等. 高压均质-沉淀法制备高分散纳米白炭黑研究[J]. 无机盐工业,2018,50(2):66-69,74.
- [2] 燕丰. 一种疏水性高分散白炭黑制备新方法[J]. 橡塑技术与装备,2017,24(1):70.
- [3] 王慧慧,朱炳龙,董霏,等. PEG改性制备高分散白炭黑的研究[J]. 硅酸盐通报,2015,34(12):3717-3720,3725.
- [4] 胡源,牟成乾,李建勋,等. 白炭黑在全钢载重子午线轮胎胎面基部胶中的应用[J]. 轮胎工业,2020,40(8):483-487.
- [5] 郭铁琼,朱春雨. 绿色轮胎用高分散白炭黑发展现状[J]. 无机盐工业,2018,50(4):1-5.
- [6] 李再琴,刘强,单振,等. 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[J]. 橡胶工业,2020,67(1):39-44.
- [7] Cochetl. 在SSBR中采用高分散性白炭黑优化轿车轮胎胎面性能[J]. 谭向东,译. 橡胶工业,1997,44(10):603-609.
- [8] White J L. Development of Internal Mixer Technology for the Rubber Industry[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1992, 65(3):527-528.
- [9] 王丹灵,宋义虎,冯杰,等. 白炭黑的特性及其硅烷化反应机理和混炼工艺[J]. 轮胎工业,2020,40(9):515-525.
- [10] 刘华侨,潘弋人,汪传生,等. 白炭黑和白炭黑/炭黑并用补强末端基改性溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胶的性能研究[J]. 橡胶工业,2020,67(2):104-108.
- [11] 董文武,将琦,夏徐君. 高分散白炭黑的分散性测试与研究[J]. 橡胶科技,2017,15(6):47-51.
- [12] 夏立建,何洋,阙泽. Si747原位改性单分散白炭黑补强天然橡胶的性能研究[J]. 有机硅材料,2019,33(2):77-83.
- [13] 包崇美. 绿色轮胎滚动阻力性能分析及影响因素研究[D]. 长春:吉林大学,2020.
- [14] 王启国,董文武,杨益文. 高分散沉淀白炭黑的粒径分布研究[J]. 世界橡胶工业,2012,39(11):36-39.

收稿日期:2020-09-10

Application of Modified Fine Silica in Tread Compound of Steel-belted Green Tire

HAN Huaijian, DONG Zhucai, SHEN Zhizhong

(Jiangxi Black Cat Carbon Black Co., Ltd. Jingdezhen 333000, China)

Abstract: The common precipitated silica HM-1170 was modified by borate ester silica dispersant BF-1 and then refined, and the application effect of modified fine silica in the tread compound of steel-belted green tire was studied. The results showed that, compared with the compound filled with unmodified silica, the physical property of the compound filled with modified fine silica was similar, and the processability, silica dispersibility, low hysteresis properties, heat aging resistance and rolling resistance were greatly improved. It had a good application effect in the tread compound of steel-belted green tire.

Key words: borate ester; precipitated silica; silica dispersant; steel-belted green tire; tread compound; rolling resistance; aging resistance

欢迎在《轮胎工业》《橡胶工业》《橡胶科技》杂志上刊登广告