混炼工艺对绿色轮胎胎面胶性能的影响

王 越,张锡熙,黄义钢,王巧平,孙 钰
(青岛双星轮胎工业有限公司,山东 青岛 266400)

摘要:研究混炼工艺对绿色轮胎胎面胶性能的影响。结果表明:恒温混炼温度为150 ℃时,随着恒温时间的延长,白炭黑粒子间的相互作用减弱,胶料的Payne效应减弱;混炼胶的t_5和t_{10}缩短,硫化速率增大;硫化胶的300%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率呈上升趋势;硫化胶的抗湿滑性能提高,滚动阻力减小。

关键词:绿色轮胎;胎面胶;白炭黑;混炼工艺;恒温;Payne效应;抗湿滑性能;滚动阻力
中图分类号:TQ330.6$^+$3;U463.341 **文章编号**:1006-8171(2021)01-0040-04
文献标志码:B **DOI**:10.12135/j.issn.1006-8171.2021.01.0040

OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

绿色轮胎的概念始于20世纪末,当时的轮胎工程师发现,如果使用白炭黑取代传统炭黑作为轮胎胎面胶的补强材料,轮胎的滚动阻力可降低20%[1]。从1991年法国米其林轮胎公司宣布大力开展绿色轮胎的研究开始,欧洲、美国和日本的各大轮胎公司相继加快绿色轮胎的研发步伐。绿色轮胎已成为新世纪轮胎工业发展的战略重点[2]。

白炭黑是绿色轮胎胎面胶首选的补强材料。由于白炭黑表面含有大量的极性较强的硅羟基,致使其在胶料加工过程中易团聚,胶料的各项性能较差,尤其是滞后损失增大。因此提高白炭黑在橡胶中的分散性是开发绿色轮胎胎面胶的关键[3-4]。

应用偶联剂是改善白炭黑分散状态的重要手段。常用的硅烷偶联剂在聚合物与白炭黑之间起到桥梁的作用,一方面与白炭黑表面的硅羟基反应,使白炭黑由亲水变为疏水,提高与橡胶的相容性[5];另一方面与聚合物发生反应,增强橡胶与填料的相互作用,使得白炭黑充分发挥作用。白炭黑与偶联剂的反应程度受反应时间和温度的影响,反应程度过低或过高对胶料的物理性能和动态力学性能均有影响。

本工作探讨不同恒温混炼工艺条件对绿色轮胎胎面胶性能的影响。

作者简介:王越(1990—),男,山东菏泽人,青岛双星轮胎工业有限公司工程师,学士,主要从事轮胎橡胶材料的研究及配方开发工作。
E-mail:wangyue@doublestar.com.cn

1 实验

1.1 主要原材料

溶聚丁苯橡胶,牌号SOL5251H,韩国锦湖石化公司产品;牌号2664S,中国石油独山子石化公司产品。镍系顺丁橡胶,牌号CB24,阿朗新科高性能弹性体(常州)有限公司产品。高分散性白炭黑,牌号1165MP,福建正盛无机材料股份有限公司产品。偶联剂Si69,威海市和谐硅业有限公司产品。

1.2 配方

溶聚丁苯橡胶SOL5251H/2664S 90,镍系顺丁橡胶 10,氧化锌和硬脂酸 5,炭黑N375 10,白炭黑 67,偶联剂Si69 10.72,环烷油 10,防老剂4020、RD和微晶蜡 5.5,硫黄和促进剂 5.3。

1.3 主要设备和仪器

BL-6175-AL型开炼机,宝轮精密检测仪器有限公司产品;BB-1600IM型密炼机,日本神钢株式会社产品;XLB-D500×500×2型平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品;PREMIER MV型门尼粘度仪、RPA2000橡胶加工分析仪(RPA)和PREMIER MDR型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;WAH17A型邵尔A型硬度计,英国Wallace仪器有限公司产品;PrecisaXB220A型自动比重计和GT-7012-D型DIN磨耗试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;Instron 5965型万能材料试验机,美国Instron公司产品;Digi Test II型回弹试验机,德国博锐仪器有限公司产

品;GABOMETER 4000型动态压缩生热试验仪和EPLEXOR 500N型动态热机械分析(DMA)仪,德国耐驰仪器有限公司产品。

1.4　试样制备

为探索不同硅烷化反应程度对胶料性能的影响,共制定3种混炼工艺方案,具体如下。

一段混炼转子转速为90 r·min^{-1},循环温度为60 ℃,混炼工艺为:生胶→氧化锌、硬脂酸、偶联剂Si69、防老剂等→压压砣30 s→白炭黑和油→压压砣50 s→提压砣→压压砣30 s→提压砣→清扫→压压砣→150 ℃恒温混炼(自动调整转速)→60 s(1#方案)/180 s(2#方案)/270 s(3#方案)后排胶→开炼机下片冷却。

二段混炼(仅3#方案进行)转子转速为40 r·min^{-1},循环温度为60 ℃,混炼工艺为:一段混炼胶→压压砣30 s→提压砣→压压砣30 s→提压砣→清扫→压压砣→135 ℃恒温混炼(自动调整转速)→120 s后排胶→开炼机下片冷却。

终炼转子转速为40 r·min^{-1},循环温度为60 ℃,混炼工艺为:一段混炼胶(1#和2#方案)或二段混炼胶(3#方案)→硫黄和促进剂→压压砣40 s→提压砣→压压砣50 s→提压砣→压压砣35 s或达到105 ℃排胶→开炼机打卷、打三角包→下片冷却。

试样在平板硫化机上硫化,强力和DIN磨耗试样的硫化条件为161 ℃×20 min,回弹值测试试样的硫化条件为161 ℃×30 min。

1.5　性能测试

RPA测试条件:应变扫描,温度为60 ℃,频率为1 Hz。

DMA测试条件:温度扫描,温度为−40～80 ℃,升温速率为2 ℃·min^{-1},应变为7%±0.25%。

胶料其他性能按照相应国家标准进行测试。

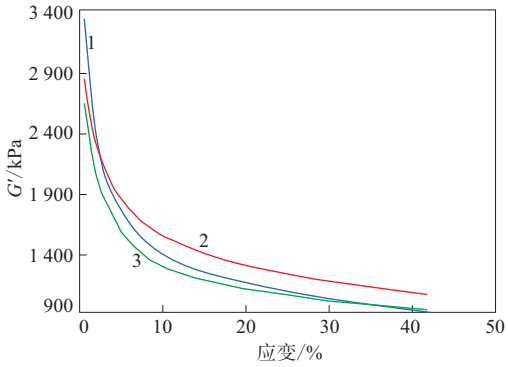
2　结果与讨论

2.1　RPA分析

混炼胶的RPA应变扫描曲线如图1所示。

在较小的应变下,胶料的剪切模量(G')取决于填料之间的网络结构强弱;在较大的应变下,这种网络结构会被永久性地破坏[6]。一般认为小应变与大应变下的G'差($\Delta G'$)可以表征胶料的Payne效应[7],且一般采用其来表征白炭黑的分散情况。

从图1可以看出,1#混炼方案胶料小应变下的



混炼方案编号:1—1#;2—2#;3—3#。

图1　混炼胶的RPA应变扫描曲线

G'最大,说明混炼胶中存在明显的白炭黑团聚现象,$\Delta G'$也最大,Payne效应最强,即填料之间作用力最强。随着恒温混炼时间的延长,2#和3#混炼方案胶料的$\Delta G'$逐渐减小,Payne效应减弱。这是由于随着恒温混炼时间的延长,硅烷化反应程度提高,使硅烷偶联剂更均匀地分布在白炭黑的表面,白炭黑在橡胶基体中的团聚程度减弱,分散性进一步提高,填料与橡胶之间的相互作用变强。

2.2　硫化特性和物理性能

胶料的硫化特性和物理性能如表1所示。

表1　胶料的硫化特性和物理性能

项　目	混炼方案		
	1#	2#	3#
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	78	79	78
门尼焦烧时间t_5(127 ℃)/min	12.9	11.0	10.6
硫化仪数据(161 ℃)			
F_L/(dN·m)	2.3	2.1	2.4
F_{max}/(dN·m)	19.7	17.1	17.1
$F_{max}-F_L$/(dN·m)	17.4	15.0	14.7
t_{10}/min	2.6	2.3	2.3
t_{40}/min	4.1	3.6	3.6
t_{90}/min	14.4	12.5	12.5
硫化胶性能			
密度/(Mg·m^{-3})	1.189	1.189	1.186
邵尔A型硬度/度	70	69	68
50%定伸应力/MPa	1.74	1.71	1.63
100%定伸应力/MPa	3.43	3.56	3.31
300%定伸应力/MPa	14.79	16.23	15.98
拉伸强度/MPa	17.70	19.84	20.40
拉断伸长率/%	350	360	357
撕裂强度/(kN·m^{-1})	38	38	38
回弹值/%	32.7	33.5	33.9
DIN磨耗指数[1)]	141	151	147

注:1)DIN磨耗指数=参照胶损耗体积/试验胶损耗体积,按照GB/T 9867—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶耐磨性能的测定》进行测试。

从表1可以看出，恒温混炼时间的延长使胶料经历的热历史更长，硅烷化反应程度更高，但t_5和t_{10}缩短，加工安全性变差。

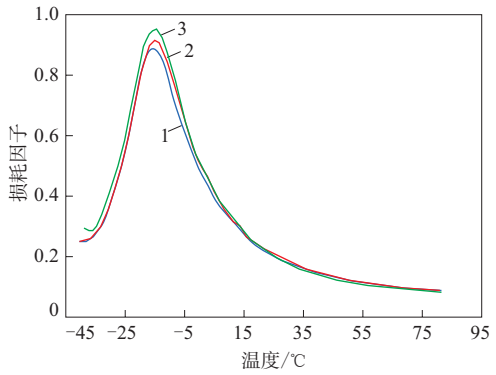
随着硅烷化反应程度提高，白炭黑的分散性逐步改善，与促进剂接触的几率增大，促进剂更均匀地分布在白炭黑周围，因此硫化速率呈增大趋势。随着恒温反应时间的延长，硫化胶邵尔A型硬度减小，而300%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和回弹值呈增大趋势，这是由于硅烷化反应程度提高，填料-橡胶网络作用力更强，补强效果更优异。

2.3 动态力学性能

胶料的动态力学性能如表2所示，硫化胶的DMA曲线如图2所示。

表2 胶料的动态力学性能

项 目	混炼方案		
	1#	2#	3#
玻璃化温度/℃	−17	−15	−15
损耗因子			
0 ℃	0.487	0.508	0.513
60 ℃	0.110	0.106	0.102



注同图1。

图2 硫化胶的DMA曲线

从表2和图2可以看出，3种混炼方案的硫化胶玻璃化温度相近，随着白炭黑分散性改善，损耗因子的峰值呈增大趋势，同时表征轮胎抗湿滑性能的0 ℃时的损耗因子增大。与1#混炼方案硫化胶相比，2#和3#混炼方案硫化胶0 ℃时的损耗因子分别增大4%和5%。由于白炭黑更加均匀地分布在胎面胶中，在湿路面上轮胎会更快地刺破水膜，缩短透入区和过渡区而使牵引区最大化[8]，提高轮胎的抗湿滑性能[9-10]。

与1#混炼方案硫化胶相比，2#和3#混炼方案硫化胶60 ℃时的滞后损失分别减小4%和7%。这除了由于2#和3#方案白炭黑分散更好、硅烷化程度更高之外，还因为基体橡胶中含有改性溶聚丁苯橡胶，在进行硅烷化反应的同时末端改性基团与白炭黑之间也进行化学反应，随着恒温时间的延长，更多的橡胶分子链末端与白炭黑结合，降低了自由末端比例，从而减少了由于分子链运动产生的滞后。

3 结论

研究恒温混炼时间对绿色轮胎胎面胶性能的影响。恒温混炼温度为150 ℃时，随着恒温时间的延长，白炭黑粒子间的相互作用减弱，胶料Payne效应减弱；混炼胶的t_5和t_{10}缩短，硫化速率增大；硫化胶300%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率呈上升趋势；硫化胶0 ℃时的损耗因子增大，60 ℃时的损耗因子减小，胎面胶的抗湿滑性能提高，滚动阻力减小。

参考文献：

[1] 王检，刘力. 不同结构白炭黑对绿色轮胎胎面胶性能的影响[J]. 橡胶工业，2019，66(2)：106-110.

[2] Bayer J T. Silane Coupling Agents for Enhanced Silica Performance[J]. Rubber World，1998，218(6)：38-44.

[3] 彭迁迁，丁乃秀. 白炭黑在溶聚丁苯橡胶中的分散性研究[J]. 橡胶工业，2019，66(3)：184-188.

[4] 杨林，陈勇前，王有治，等. 白炭黑分散剂在甲基乙烯基硅橡胶/丁苯橡胶并用胶中的应用[J]. 橡胶工业，2019，66(8)：592-595.

[5] Woff S，Gorl U，Wang M J，et al. Silica-based Tread Compounds[J]. European Rubber Journal，1994，176(1)：16-17.

[6] 栗磊，丁乃秀，周海妮，等. 白炭黑分散剂对集成橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业，2014，61(6)：341-345.

[7] 战艳虎，孟艳艳，夏和生. 不同维度填料对橡胶Payne效应的影响[J]. 高分子材料科学与工程，2017，33(1)：92-96.

[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[J]. 轮胎工业，2007，27(11)：648-656.

[9] 张丽霞，张辉，林炳钦. 轮胎湿滑路面附着性能的影响因素分析[J]. 轮胎工业，2019，39(11)：647-651.

[10] 陈幸鹏. 轮胎湿抓地性能数值分析方法及评价指标研究[D]. 镇江：江苏大学，2019.

收稿日期：2020-08-25

Effect of Mixing Process on Properties of Green Tire Tread Compound

WANG Yue, ZHANG Xixi, HUANG Yigang, WANG Qiaoping, SUN Zheng
(Qingdao Doublestar Tire Industrial Co., Ltd, Qingdao 266400, China)

Abstract: The effects of mixing processes on properties of green tire tread compound were investigated. The results showed that, when the mixing temperature was fixed at 150 ℃, as the mixing time was extended, the interaction between silica particles and the Payne effect were weakened, the t_5 and t_{10} of the mix were shortened, the curing rate was increased, the modulus at 300% elongation, tensile strength and elongation at break of the vulcanizate were increased, the wet skid resistance was improved, and the rolling resistance was reduced.

Key words: green tire; tread compound; silica; mixing process; constant temperature; Payne effect; wet skid resistance; rolling resistance

全钢子午线轮胎胎圈全自动成型技术通过鉴定

日前，由中国化学工业桂林工程有限公司和中策橡胶集团有限公司共同开发的全钢子午线轮胎胎圈全自动成型工艺技术及成套装备项目在杭州通过了由中国石油和化学工业联合会组织的成果鉴定。鉴定委员会认为，该项目成果填补了国内多项技术空白，达到国际先进水平。

据中国化学工业桂林工程有限公司总经理张磊介绍，该项目于2018年3月正式立项，项目总体目标是研发出具有自主知识产权、基于立式半热贴工艺的全钢子午线轮胎胎圈全自动成型工艺及成套装备，以改变我国轮胎制造企业全钢子午线轮胎胎圈生产技术落后的现状，有效提升全钢子午线轮胎胎圈贴合产品的精度、尺寸均匀性、稳定性及生产效率，满足市场对高性能子午线轮胎的生产工艺需求，为我国轮胎生产企业实现高效、智能制造提供支撑，促进我国轮胎产业转型升级。

该项目的主要创新点包括：(1)实现了钢丝圈供给和装载、胎圈卸载、胎圈隔垫堆叠自动化、智能化，人工成本降低50%，生产效率提高28%，产品质量显著提高；(2)开发了新型钢丝圈全自动扎头机和螺旋包布机，提高产品质量一致性和生产效率；(3)实现贴合鼓三角胶自动缠绕封闭和翻立成型，适用于多种规格生产，满足轮胎多规格小批量胎圈生产需求，减少了设备投资；(4)实现了快速更换裁切角度、自动纠正胶料在贴合鼓缠绕过程中的偏差。目前，该项成果已成功应用于杭州朝阳橡胶有限公司等多家轮胎企业。2020年，全钢子午线轮胎胎圈全自动成型工艺技术及成套装备累计销售12台(套)。

(摘自《中国化工报》，2020-11-09)

米其林北美新工厂落成

日前，米其林公司宣布其位于北美的一家新工厂正式落成。这是米其林收购的卡摩速在北美地区的第7家工厂。

米其林的新工厂位于美国堪萨斯州章克申市，占地面积为13 000 m^2，主要生产农业用履带产品。米其林称，有了这家新工厂，子公司卡摩速在北美市场的布局将进一步扩大，工厂达到7家，将有力巩固米其林以及卡摩速在农业市场的领导地位，有助于满足市场对轨道和履带系统不断增长的需求，并为米其林、卡摩速的合作伙伴提供更加丰富的产品。

据了解，该地区是卡摩速的战略要地。新工厂靠近其在堪萨斯州现有的制造工厂。两家工厂将形成合力，向客户提供优质的产品。新工厂预计将雇佣约50名技术工人。该工厂将通过ISO 9001认证，并使用其他卡摩速制造基地所使用的同类履带制造技术。

(摘自《中国化工报》，2020-11-23)