

白炭黑及溶聚丁苯橡胶在轿车轮胎胎体胶中的应用

王玉海,张 琳,刘 震

(怡维怡橡胶研究院有限公司,山东 青岛 266045)

摘要:研究白炭黑替代炭黑、溶聚丁苯橡胶(SSBR)替代乳聚丁苯橡胶(ESBR)在轿车轮胎胎体胶中的应用。结果表明:用白炭黑替代炭黑,胶料的门尼粘度增大,焦烧时间和正硫化时间延长,硫化速率减慢;用SSBR替代ESBR,炭黑体系胶料与白炭黑体系胶料的硫化特性变化完全不同,SSBR更适用于白炭黑体系;用白炭黑替代炭黑,胶料的强伸性能、抗撕裂性能和耐疲劳性能显著提高,生热明显降低,SSBR/白炭黑胶料综合性能优于ESBR/白炭黑胶料;用白炭黑替代炭黑,胶料老化前后的H抽出力差异不大,但是抽出帘线表面附胶量明显不同。

关键词:白炭黑;溶聚丁苯橡胶;轿车轮胎;胎体胶;粘合性能

中图分类号:TQ330.38⁺7;TQ333.1;U463.341⁺.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2018)00-0000-05

胎体是轮胎的关键部件,主要起支撑及缓冲作用,胎体胶应具有较高的拉伸强度和粘合性能,否则容易引起帘布覆胶被拉断甚至脱落。因此,在胎体胶配方中一般选用强度较高、自粘性较好的天然橡胶(NR)作为主胶种,同时并用少量乳聚丁苯橡胶(ESBR)以弥补NR耐老化性能的不足。填料一般选用低比表面积的炭黑以保证胎体胶压延时良好的加工性能。众所周知,白炭黑因其与聚合物的相互作用较弱,虽然近年来通过与硅烷偶联剂并用,在轮胎胎面胶中广泛应用,但是在胎体胶中应用较少(仅在间-甲-白粘合体系中少量使用),这主要是由于胎体胶对压延工艺性能和粘合性能的要求较高。

本工作从这两方面入手,研究白炭黑完全替代炭黑在轿车轮胎胎体胶中的应用。由于ESBR中的非烃物质绝大多数为表面活性剂,表面活性剂很容易吸附在炭黑或白炭黑表面,从而降低填料与橡胶分子链的结合,因此用溶聚丁苯橡胶(SSBR)替代ESBR进行对比研究。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,STR20,泰国产品;ESBR,门尼粘度[ML

(1+4)100℃]为50,中国石化齐鲁石化公司产品;SSBR,门尼粘度[ML(1+4)100℃]为70,韩国锦湖石油化学公司产品;炭黑,卡博特(中国)投资有限公司产品;白炭黑,确成硅化学有限公司产品;氧化锌,大连氧化锌厂产品;硬脂酸,马来西亚立成有限公司产品;不溶性硫黄OT20,富莱克斯化学公司产品;促进剂NS,山东尚舜化工有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

表1 试验配方					份
组 分	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	
NR	80	80	80	80	
ESBR	20	0	20	0	
SSBR	0	20	0	20	
炭黑	50	50	0	0	
白炭黑	0	0	50	50	
偶联剂Si69	0	0	5	5	
氧化锌	3	3	3	3	
硬脂酸	2	2	2	2	
不溶性硫黄OT20	3.5	3.5	3.5	3.5	
促进剂NS	1.0	1.0	1.2	1.2	
促进剂DPG	0.5	0.5	0.5	0.5	

1.3 主要设备和仪器

XSM-1/10~120型密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;XK-160开炼机,上海双翼橡塑机械设备有限公司产品;GT-7080S2型门尼粘度仪、M2000AN型无转子硫化仪、RPA2000橡

作者简介:王玉海(1975—),男,宁夏银川人,怡维怡橡胶研究院有限公司工程师,学士,主要从事乘用车轮胎配方设计工作。

E-mail:wangyh@everi.com.cn

胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品; XLB-D600×600平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品; AI-3000型橡胶拉伸试验机、RH-2000型橡胶压缩生热试验机、GT-7042-RE型回弹性测试仪和GT-7011-D型拉伸疲劳试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品; FT-1515型屈挠龟裂试验机,日本上岛有限公司产品。

1.4 混炼工艺

针对炭黑和白炭黑对胶料补强机理的区别,对白炭黑胶料混炼工艺进行了调整,白炭黑需要在混炼过程中进行充分的硅烷化反应,温度要求高,所以在加入全部白炭黑后,混炼时间比炭黑胶料延长30 s,以达到硅烷化的反应温度及时间。

胶料混炼分两段进行。一段混炼在密炼机中进行,混炼工艺为:生胶混炼30 s,加2/3炭黑(或白炭黑/偶联剂Si69),混炼40 s,加剩余1/3炭黑(或白炭黑)和小料,混炼50 s(白炭黑胶料混炼80 s),清扫,加油,累计时间为210 s(白炭黑胶料为240 s)时排胶。二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶混炼30 s,加硫黄和促进剂,混炼40 s,清扫,累计时间为90 s时下片。

1.5 性能测试

胶料性能均按照相关国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 炭黑与白炭黑结构差异

炭黑与白炭黑结构差异如表2所示^[1]。众所周知,白炭黑与偶联剂配合使用可以极大地改善白炭黑在橡胶中的分散性,使橡胶结合胶含量增大,

表2 炭黑与白炭黑表面结构差异

项 目	炭 黑	白 炭 黑
化学官能团类型	氢原子(大部分在芳香环内);含氧基团:酚基、羧基、醌基、内酯基、酮基、乳醇基、吡喃酮基。	均匀覆盖一层硅氧烷和各种硅羟基(包括离析的、原始的、连位的)。
官能团与给定偶联剂的反应活性	不同化学官能团具有不同的偶联反应性。	所有类型的硅羟基与乙氧基的缩合反应性大体相同。
表面官能团浓度	浓度低(羟基3个·nm ⁻² ,羧基0.05个·nm ⁻²)。	浓度高(硅羟基4—7个·nm ⁻²)。
表面官能团分布	为准石墨晶体构成,官能团仅位于石墨晶体基层的边缘,导致较差的表面覆盖。	为非晶体材料,其官能团随机地分布于填料表面,导致较好的表面覆盖。

提高橡胶制品性能,而炭黑与偶联剂配合使用却不能取得理想的效果,主要原因是炭黑与白炭黑表面化学官能团的类型、浓度及其分布不同,官能团与给定偶联剂的反应活性不同。

2.2 胶料加工性能

胶料的门尼粘度及硫化特性如表3所示。

表3 胶料的硫化特性

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	45	50	53	51
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	28.48	27.22	32.98	37.15
硫化仪数据				
F_L /(dN·m)	1.28	1.37	1.50	1.45
F_{max} /(dN·m)	16.42	18.65	17.74	16.10
t_{s1} /min	1.80	1.89	2.19	2.25
t_{10} /min	2.12	1.95	2.65	2.48
t_{50} /min	3.11	2.97	3.80	3.51
t_{90} /min	4.95	4.55	6.38	5.87

从表3可以看出,白炭黑替代炭黑后,胶料门尼粘度明显增大,焦烧时间和正硫化时间延长,硫化速率减慢,这是由于白炭黑比表面积较大,在混炼中白炭黑吸附了部分交联剂而起到延迟硫磺硫化反应的作用,影响了交联效率。门尼粘度高是因为即使使用了硅烷偶联剂,白炭黑仍比炭黑难分散。值得注意的是,本工作中SSBR生胶的门尼粘度为70,ESBR生胶的门尼粘度为50,但用SSBR替代ESBR后,炭黑体系胶料与白炭黑体系胶料的门尼粘度和硫化特性表现完全不同,在炭黑体系配方中用SSBR替代ESBR,胶料的门尼粘度、 F_L 和 F_{max} 较大,而在白炭黑体系配方中用SSBR替代ESBR,胶料的门尼粘度、 F_L 和 F_{max} 较小,这说明SSBR更适用于白炭黑体系配方。分析原因,SSBR与ESBR聚合方法不同,SSBR中的烃质量分数高达0.99,而ESBR中的烃质量分数约为0.94,其余组分为有机酸和皂类^[2],SSBR比ESBR纯净,ESBR中残留的表面活性剂等杂质会被吸附在白炭黑表面从而影响白炭黑与硅烷偶联剂及聚合物的作用。

2.3 胶料物理性能

胶料的基本物理性能和耐疲劳性能如表4和5所示。

表4 胶料的物理性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
硫化时间(165℃)/min	12	12	14	14
密度/(Mg·m ⁻³)	1.11	1.11	1.12	1.12
邵尔A型硬度/度	58	58	60	56
100%定伸应力/MPa	2.6	2.4	2.3	1.8
200%定伸应力/MPa	7.4	6.5	6.2	5.0
300%定伸应力/MPa	13.5	12.2	11.5	10.1
300%定伸应力/100%				
定伸应力	5.19	5.08	5.00	5.61
拉伸强度/MPa	19.8	20.7	21.9	23.0
拉伸伸长率/%	406	447	462	505
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	38	36	42	41
伸张疲劳寿命 ¹⁾ /次	39 954	53 853	48 839	65 330
回弹值/%				
23℃	60	56	58	57
60℃	70	71	69	71
压缩疲劳温升 ²⁾ /℃	13.8	13.2	11.4	10.0

注:1)试验条件为伸长率 100%,频率 5 Hz;2)试验条件为温度 55℃,冲程 4.45 mm,负荷 1 MPa。

从表4和5可以看出,白炭黑替代炭黑后,胶料的拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度、耐疲劳性能均明显提高,生热显著降低,其中SSBR/白炭黑胶料性能优于ESBR/白炭黑胶料。300%定伸应力/100%定伸应力比值通常用来表征聚合物与填料作用的强弱。在4种胶料中,SSBR/白炭黑胶料的300%定伸应力/100%定伸应力比值最大,SSBR/白炭黑胶料性能表现出明显的优势。研究表明,SSBR与白炭黑具有更强的界面作用,形成的结合橡胶层厚度大,分子链运动受限程度更大^[3],4[#]配方胶料较低的硬度也能反映出SSBR在白炭黑体系中使填料形成的聚集网络化程度更低。G. Heinrich等^[4]从微观角度提出了SSBR和ESBR与沉淀法白炭黑作用模型:白炭黑结构中存在孔洞,活性较强的橡胶分子链可以进入孔洞;SSBR具有部分直链结构,而ESBR有较多支链结构,因

表5 屈挠龟裂试验结果

屈挠次数	1 [#] 配方			2 [#] 配方			3 [#] 配方			4 [#] 配方		
	试样1	试样2	试样3	试样1	试样2	试样3	试样1	试样2	试样3	试样1	试样2	试样3
5 000	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无
7 500	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无
11 250	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无
16 875	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无
25 312	无	无	无	无	无	1	无	无	无	无	无	无
37 968	6	6	6	6	6	6	1	2	6	无	无	无
56 952							6	6		无	无	无
85 428										无	无	无
128 142										6	2	1
192 213											6	6

注:表中数字为裂口等级。
此SSBR比ESBR更容易进入白炭黑结构的孔洞中,形成较大的紧密互锁缠绕结构,而ESBR形成的是较小和较松散的缠绕结构。

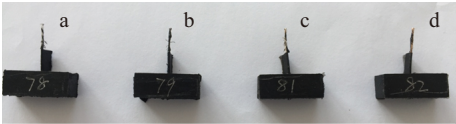
2.4 胶料粘合性能

轿车轮胎胎体的骨架材料一般使用聚酯帘线。本试验胶料粘合性能采用H抽出法测试,以聚酯帘线从橡胶基体内的抽出力来表征。胶料的粘合性能和帘线附胶情况分别如表6和图1所示。
从表6和图1可以看出,用白炭黑替代炭黑,胶料老化前后的H抽出力差异不大,但是抽出后帘线表面附胶量明显不同,炭黑胶料帘线表面附胶量较大,而白炭黑胶料帘线表面附胶量较小,说明两者的粘合机理存在差别。

从H抽出后帘线表面状态来看,炭黑胶料与帘

表6 胶料的粘合性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
硫化时间(165℃)/min	17	17	20	20
H抽出力/N				
老化前	181	178	177	167
老化后	165	170	185	165



a—1[#]配方;b—2[#]配方;c—3[#]配方;d—4[#]配方。

图1 H抽出后帘线附胶情况

线的粘合破坏以橡胶基体的破坏为主,而白炭黑胶料与帘线的粘合破坏兼具橡胶相与粘合界面的破坏。初步分析原因,炭黑胶料与帘线粘合界面处的模量比橡胶基体大,且胶料与帘线的粘合足够牢固,粘合破坏以橡胶分子链的断裂为主,主要发生在模量较小的橡胶基体相,而粘合界面处的损伤很小。从表4可知白炭黑胶料的拉伸强度和拉伸伸长率高于炭黑胶料,耐疲劳性能也明显优于炭黑胶料,因此对于白炭黑胶料,粘合破坏以粘合界面化学键的断裂为主,破坏主要集中在橡胶与帘线粘合界面。浸胶后聚酯帘线表面与橡胶/填料复合材料之间的粘合涉及到比较复杂的粘机理,在今后的工作中再进行更深入地研究。最重要的是,从本试验结果来看,无论是哪种粘合破坏形式,炭黑胶料和白炭黑胶料的H抽出力差异并不大,这是否会影响成品轮胎的实际使用性能有待试验论证。

3 结论

(1)用白炭黑替代炭黑,胶料门尼粘度增大,焦烧时间和正硫化时间延长,硫化速率减慢。

(2)用SSBR替代ESBR,炭黑体系胶料与白炭黑体系胶料的硫化特性完全不同,SSBR更适用于

白炭黑体系配方。

(3)用白炭黑替代炭黑,胶料的强伸性能、抗撕裂性能和耐疲劳性能显著提高,生热明显降低,SSBR/白炭黑胶料的综合性能优于ESBR/白炭黑胶料。

(4)用白炭黑替代炭黑,胶料老化前后的H抽出力差异不大,但是抽出后帘线表面附胶量明显不同,对成品轮胎实际使用性能的影响有待进一步研究。

致谢: 本工作得到公司轿车轮胎室和思通实验室同事的大力支持,在此表示感谢!

参考文献:

- [1] Wang M J. Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1998, 71: 570-589.
- [2] 张萍, 邓涛, 郝建港, 等. 溶聚丁苯橡胶SSBR2305的结构与性能[J]. 合成橡胶工业, 2002, 25(3): 136-139.
- [3] Darwish N. A. 橡胶-织物帘线粘合的静态和动态评价[J]. 曾泽新译, 橡胶工业, 1995, 42(1): 48-54.
- [4] Heinrich G, Dresden, Vilgis T A, et al. Why Silica Technology Needs S-SBR in High Performance tires[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2008, 61(8): 370-376.

收稿日期: 2017-11-20

Application of Silica and SSBR in Carcass Compound of PCR tires

WANG Yuhai, ZHANG Lin, LIU Zhen

(EVE Rubber Institute Co., Ltd, Qingdao 266045, China)

Abstract: Application of silica instead of carbon black and solution polymerized styrene butadiene rubber (SSBR) instead of emulsion polymerized butadiene styrene rubber (ESBR) in carcass compound of passenger car tire was studied. The results showed that, using silica instead of carbon black, the Mooney viscosity of the compound increased, the scorch time and curing time were extended, the vulcanization speed decreased. Using SSBR instead of ESBR, the vulcanization characteristics of carbon black system and silica system compound were completely different. SSBR was more suitable for the silica system. Using silica instead of carbon black, the tensile properties, tear resistance and anti-fatigue properties of compound were improved significantly, the heat build-up was lower, the comprehensive performance of SSBR/silica compound was better than that of ESBR/silica compound. The difference of H pull-out force before and after aging between silica compound and carbon black compound was little, but the dip pick-up of the cord was quite different.

Key words: silica; solution polymerized styrene butadiene rubber; passenger car tire; carcass compound; adhesion property