

无锌加工助剂HT207在轿车轮胎胎面胶中的应用

赵光芳,张若娣,赵敏,马天龙,王大鹏

(三角轮胎股份有限公司,山东威海 264200)

摘要:研究无锌加工助剂HT207在轿车轮胎胎面胶中的应用。结果表明:在胎面胶中加入加工助剂HT207,胶料的门尼粘度和剪切粘度减小,门尼应力松弛时间缩短,硫化胶的硬度变化不大,耐磨性能下降,老化后硫化胶的物理性能相当,损耗因子减小,轮胎的滚动阻力降低,半成品外观质量改善;随着加工助剂HT207用量的增大,胶料的门尼粘度、储能模量和剪切粘度减小,门尼应力松弛时间缩短,硫化胶老化前的硬度和老化后的物理性能相当。

关键词:加工助剂;轿车轮胎;胎面胶;门尼粘度;物理性能;动态力学性能

中图分类号:TQ330.38⁺7;U463.341⁺.4/.6

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2021)08-0500-05

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2021.08.0500



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着轮胎标签等级以及汽车主机厂要求的提高,轮胎行业普遍采用“白炭黑技术”“新胶料技术”升级胶料配方,以降低轮胎滚动阻力,改善干湿地制动性能及操控稳定性,提高轮胎耐磨性能等^[1]。采用改性溶聚丁苯橡胶(SSBR)和高比例白炭黑虽然提升了轮胎的综合性能,但这种配方填料不易分散、生胶门尼粘度高、贮存稳定性差,对胶料混炼设备和挤出设备是一种挑战,导致产品性能与加工性能之间的矛盾。因此,各种橡胶加工助剂的应用越来越受到人们的重视^[2]。

加工助剂中一般含有金属皂盐,有脂肪酸、脂肪酸酯、脂肪酸酰胺、脂肪醇及其衍生物或其混合物。锌皂类加工助剂是应用最广泛的品种,它能改善胶料的加工性能,而且价格合理。近年来,由于人们对环境问题的重视,对轮胎中含锌量的研究越来越多,因为锌是一种重金属,对水下生物有潜在毒性^[3]。本工作针对无锌加工助剂HT207在轿车轮胎胎面胶中的应用进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR,韩国J公司产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化北京燕山石油化工股份有限公司

产品;白炭黑,牌号Z1165MP,比利时Solvay公司产品;环保油RAE,壳牌石油(中国)有限公司产品;加工助剂HT207,德国Struktol公司产品。

1.2 试验配方

基本配方:SSBR 80, BR 20,白炭黑 80, 硅烷偶联剂 12.8,氧化锌 3,硬脂酸 2,环保油 30,防老剂TMQ 1.5,防老剂6PPD 2.5,莱茵蜡WAX111 1,硫黄 2,促进剂 4.1,加工助剂HT207 变量。

1[#]—3[#]配方中加工助剂HT207用量分别为0, 1.5和3份。

1.3 主要设备和仪器

1.5 L密炼机,德国克虏伯公司产品;XK-160型开炼机,上海双翼橡塑机械股份有限公司产品;HS100T-FTMO-90型平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;MDR2000型无转子硫化仪和RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品;TS-2000M型电子拉力机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;Roe II 5109型回弹仪,德国Zwick公司产品;RH2000型毛细管流变仪,英国Malvern仪器有限公司产品;Exploxor 500N型动态粘弹谱仪,德国GABO公司产品。

1.4 混炼工艺

胶料采用3段混炼工艺,一段混炼转子转速为100 r·min⁻¹,混炼工艺为:小料、生胶→压压砣(30

作者简介:赵光芳(1989—),女,山东菏泽人,三角轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎配方设计工作。

E-mail:zhaoguangfang@triangle.com.cn

s) → 部分白炭黑、硅烷偶联剂 → 压压砣 (60 s) → 剩余白炭黑、环保油 → 压压砣 (60 s) → 温度控制在 140 °C (100 s) → 145 °C 排胶; 二段混炼转子转速为 80 r · min⁻¹, 混炼工艺为: 一段混炼胶、小料 → 压压砣 (30 s) → 温度控制在 135 °C (90 s) → 140 °C 排胶; 三段混炼转子转速为 60 r · min⁻¹, 混炼工艺为: 二段混炼胶、硫黄、促进剂 → 压压砣 (45 s) → 提压砣 → 压压砣 (45 s) → 100 °C 排胶。

1.5 测试分析

(1) RPA 分析。采用 RPA 仪测试混炼胶的储能模量 (G') 与应变的关系曲线, 测试条件为: 温度 50 °C, 频率 1.66 Hz, 动态应变范围 0.7%~100%。

(2) 流变性能。采用毛细管流变仪测试混炼胶的流变性能, 测试条件为: 温度 100 °C, 预热时间 6 min, 柱塞控制方式, 剪切速率 20~200 s⁻¹ (7个阶段)。

(3) 动态力学性能。采用动态粘弹谱仪测试硫化胶的动态力学性能, 测试条件为: 拉伸模式, 温度 60 °C, 频率 10 Hz, 静态应变 10%, 动态应变范围 0.1%~5%。

(4) 其他性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 小配合试验

2.1.1 硫化特性

胶料的硫化特性如表1所示。

从表1可以看出: 在配方中加入加工助剂HT207后, 胶料的门尼粘度减小, 门尼应力松弛时间缩短, 且随着加工助剂HT207用量的增大, 胶料的门尼粘度减小, 门尼应力松弛时间缩短, 表明胶料的塑性

表1 胶料的硫化特性

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	57	53	51
门尼应力松弛时间 t_{x80} /s	9.4	8.3	7.5
门尼焦烧时间 t_5 (125 °C)/min	27.68	28.33	28.07
硫化仪数据(150 °C)			
F_L /(dN · m)	2.12	1.94	1.85
F_{max} /(dN · m)	13.54	13.37	13.53
t_{10} /min	7.04	6.90	7.02
t_{90} /min	19.59	18.61	19.32

增大, 从而提高了胶料流动性, 改善了半成品加工性能; 加工助剂HT207对胶料的焦烧时间和硫化速度影响不大。

2.1.2 Payne效应和流变性能

胶料的 G' 与应变的关系曲线如图1所示。

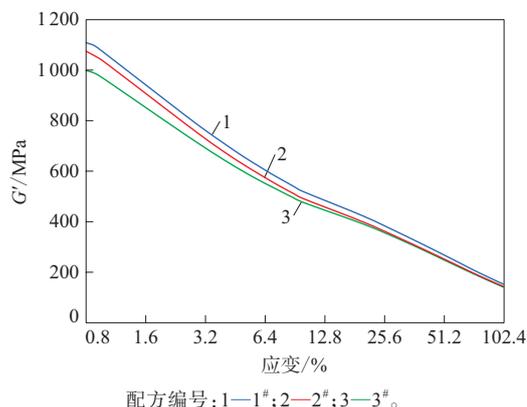


图1 胶料的 G' -应变关系曲线

从图1可以看出, 随着加工助剂HT207用量的增大, 胶料的 G' 减小, 这与胶料的门尼粘度变化趋势一致。加工助剂HT207的加入对胶料起到润滑增塑的作用, 弱化了大分子链间的缠结作用, 导致胶料的 G' 减小。胶料的 $\Delta G'$ 随着加工助剂HT207用量的增大而减小。加工助剂HT207的主要成分是皂和脂肪酸酯的混合物, 其中极性部分具亲水性, 与白炭黑结合, 非极性部分与橡胶大分子结合, 从而改善了白炭黑在橡胶基体中的分散性, 减少了填料网络的形成, 即降低了胶料的Payne效应。

胶料的剪切粘度与剪切速率的关系曲线如图2所示。

在恒温的毛细管流变仪中, 通过柱塞在圆筒

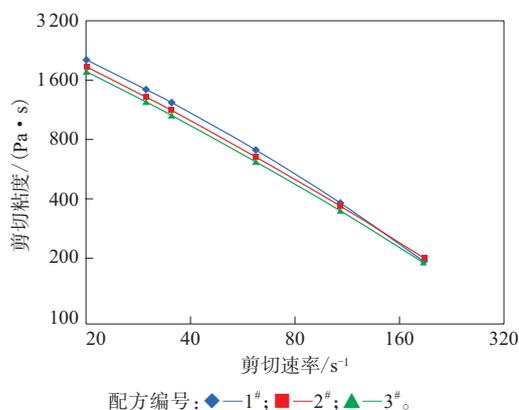


图2 胶料的剪切粘度-剪切速率关系曲线

中以不同的剪切力作用于胶料上。橡胶是一种非牛顿流体,随着剪切速率的增大,胶料的剪切粘度减小,呈现“剪切变稀”性质^[4]。从图2可以看出,加入加工助剂HT207后,胶料的剪切粘度减小,流动性增大,且随着加工助剂HT207用量的增大,胶料的剪切粘度逐渐减小。

2.1.3 门尼粘度和Payne效应随停放时间的变化

由于橡胶大分子链缠结、配方组分中小分子填料重新聚集等,导致胶料的门尼粘度随停放时间的延长而增大,尤其是白炭黑配方胶料。白炭黑表面大量的极性硅羟基使得白炭黑之间的相互作用力增大,非极性橡胶对其浸润性较差。随着停放时间的延长,分子热运动使白炭黑重新聚集,导致胶料的门尼粘度增大,加工性能变差,生产过程不稳定^[5]。

不同存放时间胶料的门尼粘度和 $\Delta G'$ 分别如图3和4所示。

从图3和4可以看出,不同停放时间下,加入加

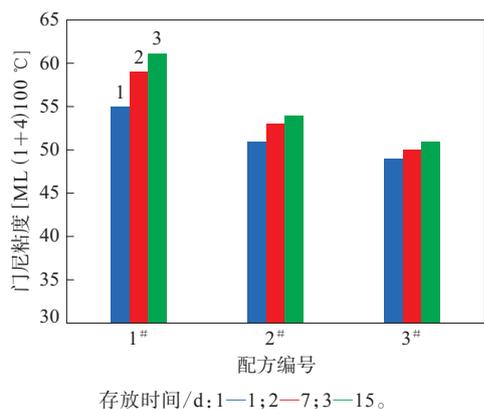


图3 不同存放时间胶料的门尼粘度

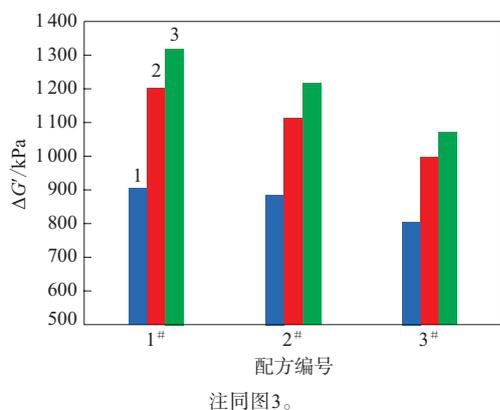


图4 不同存放时间胶料的 $\Delta G'$

工助剂HT207后胶料的门尼粘度和 $\Delta G'$ 均减小,说明加工助剂HT207使白炭黑在橡胶基体中的稳定性提高。

2.1.4 物理性能

硫化胶的物理性能如表2所示。

表2 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号		
	1#	2#	3#
邵尔A型硬度/度	66	65	66
100%定伸应力/MPa	2.6	2.4	2.6
300%定伸应力/MPa	11.1	10.8	11.4
拉伸强度/MPa	19.5	19.1	18.0
拉断伸长率/%	515	508	463
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	45	45	43
回弹值/%			
23 °C	29	29	29
100 °C	58	56	58
DIN磨耗量/mm ³	184	194	190
100 °C×48 h老化后			
邵尔A型硬度/度	71	69	70
100%定伸应力/MPa	4.0	3.8	4.1
300%定伸应力/MPa	14.8	14.8	15.0
拉伸强度/MPa	18.0	18.1	18.2
拉断伸长率/%	385	383	386

注:硫化条件为150 °C×25 min。

从表2可以看出:加入加工助剂HT207后,硫化胶的硬度变化不大,耐磨性能下降;老化后硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率等相当;当加工助剂HT207用量增大到3份时,硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度减小。

2.1.5 动态力学性能

硫化胶的损耗因子($\tan\delta$)与应变的关系曲线如图5所示。

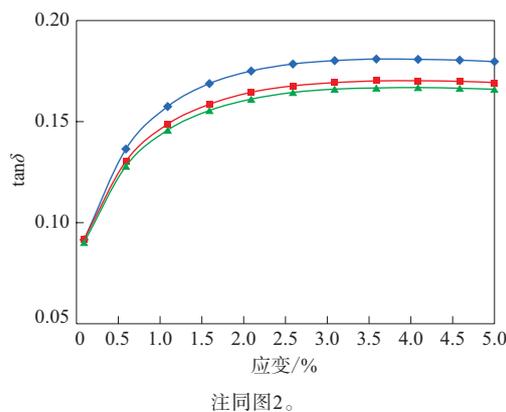


图5 硫化胶的 $\tan\delta$ -应变关系曲线

从图5可以看出:加入加工助剂HT207后,硫化胶的 $\tan\delta$ 明显减小,即滞后损失减小;随着加工助剂HT207用量的增大,硫化胶的 $\tan\delta$ 进一步减小。加工助剂HT207一方面起到小分子增塑作用,减小大分子链间的内摩擦,降低能量损失;另一方面极性部分与白炭黑相互作用,减少填料网络形成,进而减小硫化胶滞后损失^[6]。普遍认为,60℃时的 $\tan\delta$ 与轮胎的滚动阻力呈正相关,且相关性较强^[7],因此加入加工助剂HT207可以降低轮胎的滚动阻力。

2.2 大配合试验

2.2.1 挤出压力及挤出速度

1[#]和2[#]配方胶料半成品的门尼粘度和挤出压力如表3所示。

表3 半成品的门尼粘度和挤出压力

项 目	配方编号	
	1 [#]	2 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	72	64
挤出压力/MPa	12.46	10.02

注:螺杆挤出速度为6 r·min⁻¹。

从表3可以看出,加入加工助剂HT207后,胶料的门尼粘度明显减小,而且在相同的螺杆挤出速度下,挤出压力明显减小,改善了胶料的流动性。

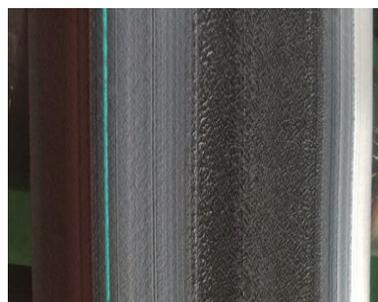
2.2.2 半成品外观

胶料通过模板挤出合格尺寸的半成品,当胶料的门尼粘度较大时,胶料挤出过程需要足够的剪切力,胶料受到较大剪切力时会使其粘附到模板上,导致挤出物表面质量变差。加入加工助剂HT207后,半成品外观质量明显改善(如图6所示)。

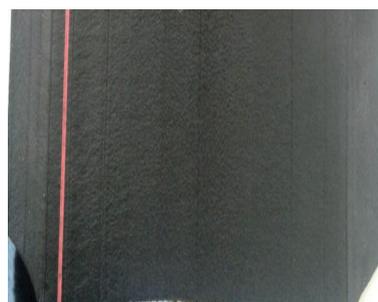
3 结论

(1)加工助剂HT207在橡胶加工过程中起到内润滑作用,可降低胶料的门尼粘度;随着停放时间的延长,胶料的门尼粘度波动减小,提高了加工性能和生产稳定性,同时改善了半成品外观质量。

(2)在胎面胶中加入加工助剂HT207后,硫化胶的耐磨性能下降;随着加工助剂HT207用量的增大,硫化胶的硬度相当,拉伸强度、拉伸伸长率和撕裂强度略有下降,老化后硫化胶的物理性



(a) 1[#]配方



(b) 2[#]配方

图6 胶料挤出半成品外观

能相当。

(3)加工助剂HT207一方面可以减小橡胶大分子链间的内摩擦,降低聚合物部分的能量损失,另一方面可以促进白炭黑在橡胶基体中的分散,减弱填料与填料之间的相互作用,减小硫化胶的滞后损失,进而降低轮胎的滚动阻力。

参考文献:

- [1] HEINRICH G. The dynamics of tire tread compounds and their relationship to wet skid behavior[J]. Progress in Colloid & Polymer Science, 1992, 90: 16-26.
- [2] 崔进伟. 填料和加工助剂对NR蠕变性能的影响[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2015.
- [3] 中国化工学会橡胶专业委员会. 橡胶助剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [4] WEIDENHAUPT H J, MEIERS M, MONTHEY S. Matching the proper process promoter to the performance and processing requirements for modern tire applications[J]. Rubber World, 2016, 254(6): 32-35.
- [5] 蔺辉刚, 范汝良, 张青凯, 等. 用于轮胎加工过程中的加工助剂[J]. 橡胶科技市场, 2007, 5(21): 8-16.
- [6] 王梦蛟. 聚合物-填料和填料-填料相互作用对填充硫化胶动态力学性能的影响[J]. 轮胎工业, 2000, 20(10): 601-605.
- [7] 刘大晨, 汤琦, 刘策, 等. 白炭黑/NR湿法混炼共沉胶加工和动态性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(4): 379-384.

收稿日期: 2021-02-23

Application of Zinc-free Processing Aid HT207 in Tread Compound of Passenger Car Tire

ZHAO Guangfang, ZHANG Ruodi, ZHAO Min, MA Tianlong, WANG Dapeng

(Triangle Tyre Co., Ltd., Weihai 264200, China)

Abstract: The application of zinc-free processing aid HT207 in the tread compound of passenger car tire was studied. The results showed that by adding processing aid HT207 in the tread compound, the Mooney viscosity and shear viscosity of the compound decreased, the Mooney stress relaxation time was shortened, the hardness of the vulcanizate changed little, the wear resistance decreased, the physical properties of the vulcanizate after aging were unchanged, the loss factor decreased, the rolling resistance of the tire decreased, and the appearance quality of the semi-finished compound was improved. As the dosage of processing aid HT207 increased, the Mooney viscosity, storage modulus and shear viscosity of the compound decreased, the Mooney stress relaxation time was shortened, and the hardness before aging and the physical properties after aging were kept unchanged.

Key words: processing aid; passenger car tire; tread compound; Mooney viscosity; physical property; dynamic mechanical property

倍耐力将提供更优质产品

日前,倍耐力在北京发布了DIABLO ROSSO™系列最新一代产品DIABLO ROSSO™IV。此款产品延续了倍耐力品牌在汽车运动领域的高性能基因,在胎面花纹、胶料以及产品结构方面继续优化,从而实现了更强的抓着力以及精准的车辆反馈和操纵性能,为车辆发挥极致运动性能提供了保障。

国内机动车数量越来越多,消费者对轮胎的需求与日俱增,多功能、高性能轮胎已经成为汽车、机车爱好者的必换产品。倍耐力亚太区首席运营官Livio Magni表示:“在中国,倍耐力的乘用车轮胎、摩托车轮胎和自行车轮胎,无论在原配轮胎市场还是在替换轮胎市场都有巨大的潜力。为了顺应市场趋势,抓住机遇,我们通过原配轮胎市场实现拉动替换轮胎市场增长。”Livio Magni介绍到,倍耐力在亚太地区有印度尼西亚和中国两座工厂,“这一布局可以帮助倍耐力为亚太地区市场特别是中国市场研发和生产定制化的产品。”

倍耐力摩托车轮胎大中华区、韩国销售经理

杨育红表示,伴随着中国乘用车市场逐渐进入微增长期,乘用车轮胎业务的增长遇到瓶颈,但中国摩托车行业,特别是高端摩托车发展迅猛,这与倍耐力的特质十分相符。“倍耐力的产品主要面向高端摩托车轮胎以及踏板车轮胎市场。因此,对于倍耐力来说,中国市场十分重要。”杨育红说,倍耐力摩托车轮胎业务从2014年进入中国以来一直表现良好。因此,倍耐力总部对中国市场也给予非常大的期待,“倍耐力一直致力于为终端市场提供性能更高的轮胎。倍耐力每年都会将收益的约6%投入研发中。我们将为中国消费者提供更好的产品。”

DIABLO ROSSO™IV在延续DIABLO ROSSO™III设计的基础上对胶料配方、结构和技术创新进行了全面升级。DIABLO ROSSO™IV是当前倍耐力家族里最具运动性能的公路轮胎。虽然DIABLO ROSSO™IV已经发布,但是还未完全实现量产和3C认证,价格仍在制定中,并将在三季度与消费者见面,线上和线下都会售卖。

(摘自《中国汽车报》,2021-06-07)