

不同比表面积白炭黑并用对胶料性能的影响

刘 辉,董兴旺,陈 立,王丹灵,任福君

(中策橡胶集团有限公司,浙江 杭州 310018)

摘要:研究不同比表面积白炭黑并用对胶料性能的影响。结果表明,在高填充白炭黑的配方体系中,通过低比表面积白炭黑与高比表面积白炭黑的并用,胶料的硫化速率得到提升,胶料的Payne效应降低,白炭黑絮凝减少,轮胎滚动阻力降低,耐磨性能和抗切割性能提高。

关键词:白炭黑;比表面积;并用;Payne效应;滚动阻力;耐磨性能

中图分类号:TQ330.38⁺3

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2021)08-0496-04

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2021.08.0496



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着人们对环保和乘车安全性要求的提高,白炭黑凭借其优异的低滚动阻力和抗湿滑性能广泛应用于轮胎生产中。白炭黑是一种亲水性物质,它的表面存在硅羟基基团,具有高度极性,导致其在橡胶中分散困难^[1-2]。轮胎技术人员采用许多方法改善白炭黑的分散性,如使用硅烷偶联剂(如TESPD或TESPT)对白炭黑的表面进行改性、使用分散剂降低白炭黑表面的亲水性、优化混炼工序(防老剂和活化剂的加料顺序)和在硅烷化过程中添加硅烷化促进剂等。

近年来,为了改善轮胎的抗湿滑性能,白炭黑在轮胎胎面配方中的用量逐渐增大,上述诸多措施虽能改善白炭黑的分散性,但是胶料60℃时的损耗因子(tanδ)随着填料总量的增大而增大。

有研究^[3]表明,白炭黑BET比表面积越大,填充硫化胶的硫化时间越长,但对常规物理性能无明显影响,白炭黑CTAB比表面积越大,硫化胶物理性能越好。

本工作研究高填充白炭黑配方体系中,不同比表面积白炭黑并用对胶料各项性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),牌号SVR3L,越南进口产品;

作者简介:刘辉(1977—),男,浙江杭州人,中策橡胶集团有限公司工程师,学士,主要从事轿车轮胎配方开发和管理工作的。

E-mail: sunnylh5@126.com

溶聚丁苯橡胶(SSBR),牌号VSL2438-2HM,阿朗新科新加坡有限公司产品;炭黑N234,上海卡博特化工有限公司产品;白炭黑,牌号1115MP和1165MP(基本参数见表1),索尔维精细化工添加剂(青岛)有限公司产品;硅烷偶联剂,牌号Si75,浙江金茂橡胶助剂品有限公司产品。

表1 白炭黑的基本参数

项 目	牌 号	
	1115MP	1165MP
pH值	6.5	6.5
BET比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	115	160
CTAB比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	110	155
水分质量分数×10 ²	7	7

1.2 配方

NR 20,SSBR 110,炭黑N234 5,白炭黑变量,硅烷偶联剂Si75 8.2,其他 23.8。

其中1[#]试验配方采用102份白炭黑1165MP,2[#]试验配方采用92份白炭黑1165MP和10份白炭黑1115MP。

1.3 主要设备和仪器

1.5 L切线型密炼机,青岛测控科技有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪(RPA),美国阿尔法科技有限公司产品;GT-M2000型硫化仪、GT-TS-2000-M型电子拉力机和GT-7012-D型DIN磨耗试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;VR-7120型动态热机械分析(DMA)仪,日本上岛制作所产品;RCC-I型耐切割性能试验机,北京万

汇一方科技发展有限公司产品。

1.4 试样制备

1[#]和2[#]试验配方均采用3段混炼工艺。采用1.5 L切线型密炼机,填充因数为0.65,转子转速为55 r·min⁻¹。

一段混炼工艺如下:加入NR和SSBR塑炼30 s→加入白炭黑、硅烷偶联剂Si75等→压压砣至110℃→提压砣→清扫→压压砣至155℃→恒温100 s→排胶→在开炼机上出片后停放24 h。

二段混炼工艺如下:加入一段混炼胶→压压砣→130℃提压砣→清扫→压压砣至155℃→排胶→在开炼机上出片后停放24 h。

三段混炼工艺如下:加入二段混炼胶和硫化体系→压压砣至95℃→提压砣→清扫→压压砣至105℃→排胶→在开炼机上出片后停放24 h待用。

终炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为150℃×15 min。

1.5 性能测试

胶料各项性能按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

混炼胶的硫化特性如表2所示。

表2 混炼胶的硫化特性

项 目	1 [#] 试验配方	2 [#] 试验配方
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	12.85	14.18
硫化速率 $(v)/s^{-1}$	26	32

注: $v=100/(t_{90}-t_2)$ 。

从表2可以看出,相较于1[#]试验配方胶料,2[#]试验配方胶料的焦烧时间延长,硫化速率增大。即采用白炭黑1115MP/1165MP并用时,有利于提高胶料的硫化速率。

2.2 Payne效应

采用RPA对胶料进行应变扫描,测量弹性剪切模量(G') 在0.28%~42%应变下的值以及差值($\Delta G'$),以表征胶料的Payne效应,结果见图1。

从图1提取数据计算可得,1[#]和2[#]试验配方胶料的 $\Delta G'$ 分别为5 376和3 772 MPa, $\Delta G'$ 越小,胶料的Payne效应越弱。由此说明采用白炭黑1115MP/1165MP并用时,有利于降低胶料的Payne

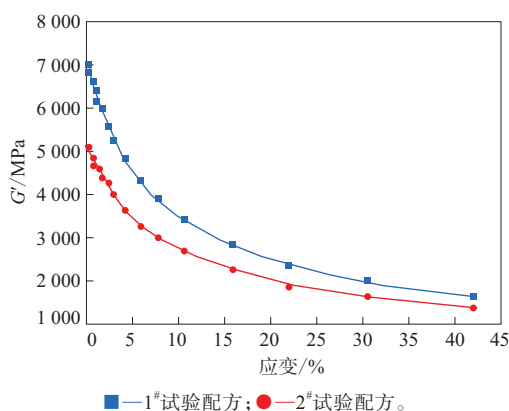


图1 胶料的Payne效应

效应,改善白炭黑的分散性。

2.3 白炭黑的絮凝

采用RPA,在60℃下,分别在0.28%和42%应变下对胶料进行时间扫描,所得曲线分别如图2和3所示。

在0.28%应变下的时间扫描曲线表征了白炭黑的絮凝,转矩越小表明白炭黑的聚集网络越

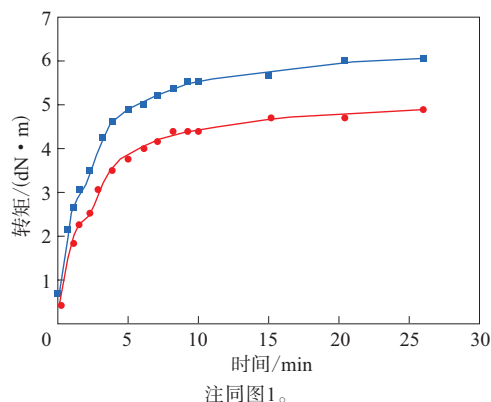


图2 0.28%应变下的时间扫描曲线

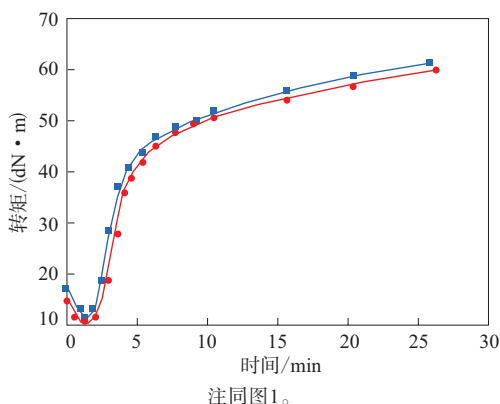


图3 42%应变下的时间扫描曲线

小。从图2可以看出,在0.28%应变下,2[#]试验配方胶料的时间扫描曲线低于1[#]试验配方胶料,这说明通过采用白炭黑1115MP/1165MP并用能够降低白炭黑的絮凝,改善白炭黑在胶料中的分散性。

在42%应变下白炭黑的聚集网络被破坏,此时的时间扫描转矩曲线表征橡胶与橡胶和橡胶与填料之间的交联网络强度。从图3可以看出,1[#]和2[#]试验配方胶料的时间扫描曲线基本重合,两个配方的橡胶与橡胶和橡胶与填料之间的交联网络强度相当。虽然2[#]试验配方胶料中并用的白炭黑1115MP的比表面积小、补强性能差,然而其与高比表面积的黑炭黑1165MP并用改善了白炭黑在胶料中的分散,与前面Payne效应和白炭黑絮凝的试验结果一致。

2.4 物理性能

硫化胶的物理性能如表3所示。

表3 硫化胶的物理性能

项 目	1 [#] 试验配方	2 [#] 试验配方
200%定伸应力/MPa	9.82	10.27
拉伸强度/MPa	16.47	16.34
拉伸伸长率/%	289	306
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	46	48
70℃×96 h热空气老化后		
200%定伸应力/MPa	15.02	14.46
拉伸强度/MPa	16.50	16.44
拉伸伸长率/%	217	214
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	43	44

从表3可以看出,1[#]和2[#]试验配方胶料老化前后的物理性能相当。

2.5 动态力学性能

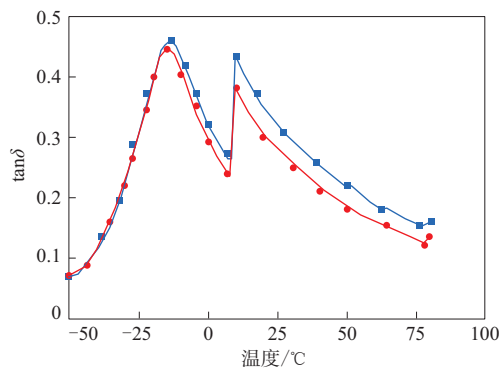
硫化胶的DMA温度扫描测试条件如下:频率

20 Hz,预应变 7%,动应变 0.25%(-50~10℃)和2%(10~80℃),结果如图4所示。

0℃时的tanδ越大,轮胎的湿地抓着性能越好;60℃时的tanδ越小,轮胎滚动阻力越小。从图4可以看出:与1[#]试验配方胶料相比,2[#]试验配方胶料0℃时的tanδ较小,轮胎湿地抓着性能略有下降;60℃时的tanδ略有减小,轮胎滚动阻力降低。综上,采用不同比表面积白炭黑并用体系的胶料能够降低轮胎滚动阻力。

2.6 DIN磨耗和抗切割性能

硫化胶的DIN磨耗和抗切割性能试验结果如



注同图1。

图4 硫化胶的DMA温度扫描曲线

表4所示。

表4 硫化胶的DIN磨耗和抗切割性能

项 目	1 [#] 试验配方	2 [#] 试验配方
DIN磨耗量/cm ³		
老化前	0.150 2	0.137 7
100℃×48 h老化后	0.195 4	0.188 7
切割量 ¹⁾ /g		
老化前	0.107 0	0.084 9
100℃×48 h老化后	0.130 9	0.111 1

注:硫化条件为160℃×20 min;1)测试条件为轮速 725 r·min⁻¹,打击速度 80次·min⁻¹,时间 35 min。

从表4可以看出,2[#]试验配方胶料的DIN磨耗量低于1[#]试验配方胶料,抗切割性能也较优。说明虽然2[#]试验配方胶料中并用的白炭黑1115MP的比表面积小、补强性能差,然而其与高比表面积的黑炭黑1165MP并用后,改善了白炭黑在胶料中的分散性,从而改善了轮胎的耐磨性能和抗切割性能。

3 结论

在高填充白炭黑的配方体系中,通过低比表面积白炭黑与高比表面白炭黑的并用,胶料的硫化速率得到提升,胶料的Payne效应降低,白炭黑的絮凝减少,轮胎滚动阻力降低,耐磨性能和抗切割性能提高。

参考文献:

- [1] 苏玉仙,涂菁婉,郑龙,等.氧化石墨烯/白炭黑复合填料的制备及其在丁苯橡胶复合材料中的应用[J].橡胶工业,2020,67(1):10-16.
- [2] 孙茂忠,李红卫,刘华侨,等.白炭黑分散剂FNS-22W在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用[J].轮胎工业,2020,40(6):350-353.

[3] 于晖,石峰. 白炭黑微观结构对应用性能的影响[C]. 白炭黑及纳米补强填料在橡胶中的高端应用技术研讨会论文集. 上海:上海橡胶

制品研究所,2011.

收稿日期:2021-02-22

Effect of Silica with Different Specific Surface Area on Properties of Compound

LIU Hui, DONG Xingwang, CHEN Li, WANG Danling, REN Fujun

(Zhongce Rubber Group Co., Ltd, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The effect of different specific surface area of silica on the properties of the silica-filled compound was investigated. The results showed that, in the formulation system with high loading of silica, the properties of the compound could be improved with use of a blend of the silica having low specific surface area and the silica having high specific surface. As a result, the curing rate of the compound was increased, the Payne effect of the compound was reduced, the agglomeration of silica was reduced, the rolling resistance of the tire was reduced, and the wear resistance and cutting resistance were improved.

Key words: silica; specific surface area; blend; Payne effect; rolling resistance; wear resistance

北京化工大学携手美丽中国共建 高值裂解炭黑联合研发中心

2021年6月17日,美丽中国控股有限公司(以下简称美丽中国)与北京化工大学举行合作签约仪式,联合成立“北京化工大学-美丽中国高值裂解炭黑联合研发中心”,由北京化工大学副校长张立群教授带领北京化工大学材料科学与工程学院研发团队与美丽中国技术人员进行深入合作。双方将在废轮胎热裂解炭黑高值化领域开展前瞻性研究开发,建立产学研联合体,共同完成废轮胎热裂解炭黑高值化技术的开发及产品应用,推动废轮胎热裂解炭黑高值化、绿色化的进步。

美丽中国是一家专注于生态环保业务投资、建设及运营的香港主板上市公司,主营的生态环保业务包括废轮胎绿色生态循环利用和彩色苗木培育两大板块,旗下的山东开元润丰环保科技有限公司目前是国内工业连续化在产规模很大的废轮胎热裂解及资源化再生基地。公司作为中国废轮胎循环利用协会裂解分会会长单位以及符合工信部行业准入标准并面向社会公示的废轮胎裂解企业,拥有成熟的原材料收集能力、产品深加工研发能力、核心工艺整合能力和业务快速异地复制的独特优势。

随着工业与经济的高速发展,中国汽车保有

量高居世界榜首,随之产生的废轮胎也日渐增多,所造成的“黑色污染”对环境带来严重危害。近年来,我国环保治理力度逐渐加强,开展固废资源综合利用已成为我国深入实施可持续发展战略、建立健全绿色低碳循环发展经济体系、实现“碳达峰”“碳中和”目标的重要途径之一。美丽中国采用高效环保的热裂解技术对废轮胎进行无害化、减量化、资源化处理,不断优化热裂解产品品质,通过深加工得到的产品可作为常规工业原材料,应用领域广泛且有更高的价值回报。

热裂解炭黑作为废轮胎热裂解产物之一,对其进行高值化开发及应用研究,不仅可以提高废轮胎热裂解产业的经济效益,还可以节约资源,减少原生资源使用。废物资源化利用是节能环保战略性新兴产业的重要组成部分,加快提高废物资源化利用的规模与水平,积极培育和发展节能环保产业,已成为世界各国推动绿色发展的战略选择之一。美丽中国秉承着环保再生理念,致力于黑色污染治理的核心业务,不断探索固废资源再生利用的途径,通过热裂解技术产生的高附加值产品实现了资源循环利用,在全面推进绿色生态文明建设、实现“碳中和”战略目标的同时持续带来社会效益和经济效益。

(本刊编辑部)