

高分散性白炭黑在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用

刘晓庆, 张俊伟, 唐德全, 李 冬, 王廷华, 熊国华

[四川轮胎橡胶(集团)股份有限公司, 四川 简阳 641402]

摘要: 研究高分散性白炭黑在半钢子午线轮胎胎面胶配方中的应用。结果表明: 在胎面胶配方中用高分散性白炭黑等量代替普通白炭黑, 胶料的加工安全性提高, t_{90} 稍长, 硫化胶的300%定伸应力下降, DIN磨耗量减小, 生热稍有降低, 老化后性能保持率提高; 成品轮胎的高速性能和耐久性能保持不变, 滚动阻力降低。

关键词: 半钢子午线轮胎; 胎面胶; 高分散性白炭黑; 滚动阻力

中图分类号: TQ330.38⁺3; U463.341⁺.6

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2022)04-0219-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2022.04.0219



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

白炭黑胶料可以在不降低轮胎湿地抓着力量的前提下, 降低轮胎的滚动阻力, 有助于提高燃油效率。受欧盟REACH法规和轮胎标签法规的影响, 白炭黑胶料在轮胎中的应用越来越广泛, 白炭黑在配方中的用量也越来越大, 这要求白炭黑具有良好的分散性。

与普通白炭黑相比, 高分散性白炭黑具有较窄的孔径分布, 孔径为7.5~27.5 nm的孔构成的孔体积占孔径不大于40 nm的孔构成的孔体积的60%以上。高分散性白炭黑与普通白炭黑的主要差别在于其使用效果, 高分散性白炭黑具有高分散性、粒径小的特点, 适用于硅橡胶、涂料、绿色轮胎等对白炭黑性能要求较高的产品^[1-5]。

本工作研究高分散性白炭黑在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

顺丁橡胶(BR), 牌号9000; 溶聚丁苯橡胶(SSBR), 牌号RC2564S, 中国石油化工股份有限公司产品。丁苯橡胶(SBR), 牌号1763, 中华化学工业有限公司产品。炭黑N234, 曲靖众一精细

化工有限公司产品。高分散性白炭黑HengSil-933MP, 无锡恒亨白炭黑有限责任公司产品。硅烷偶联剂JH-S69C, 南京曙光硅烷化工有限公司产品。普通白炭黑, 国内某公司产品。

1.2 配方

生产配方: BR 25, SSBR(RC2564S) 75, SBR(1763) 30, 炭黑N234 30, 普通白炭黑 50, 硅烷偶联剂JH-S69C 8, 防老剂TMQ 2, 防老剂6PPD 2, 防护蜡RW211 1.5, 环保油 4, 硫化体系 5.2, 其他 11.5。

试验配方用高分散性白炭黑HengSil-933MP等量代替普通白炭黑, 其余同生产配方。

1.3 主要设备和仪器

XM-1.5L型实验室密炼机, 青岛亿朗橡胶装备有限公司产品; DT-6037型开炼机, 宁夏青山试验机有限公司产品; GK400N和GK255N型密炼机, 益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品; XK-660型开炼机, 四川亚西机器有限公司产品; MDR2000型无转子硫化仪和MV2000型门尼粘度仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; XLB-400型平板硫化机, 湖州宏侨橡胶机械有限公司产品; UT-2060型万能材料试验机, 优肯科技股份有限公司产品; Y401A型热老化试验箱, 江苏天源试验设备有限公司产品; 轮胎高速性能试验机和轮胎耐久性试验机, 天津车轮实验中心产品; 轮胎滚动

作者简介: 刘晓庆(1983—), 女, 四川武胜人, 四川轮胎橡胶(集团)股份有限公司工程师, 学士, 主要从事半钢子午线轮胎配方的研发工作。

E-mail: scluixiaoqing@163.com

阻力试验机,天津久荣车轮技术有限公司产品;EPLEXOR 500N型全自动粘弹性分析(DMA)仪,德国耐驰公司产品。

1.4 混炼工艺

1.4.1 小配合试验

小配合试验胶料采用两段混炼工艺,一段混炼在XM-1.5L型实验室密炼机中进行,二段混炼在DT-6037型开炼机上进行。一段混炼胶加料顺序为:生胶(转子转速为 $30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)→白炭黑、硅烷偶联剂、防老剂、防护蜡等(转子转速为 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)→炭黑、环保油(根据温升情况转子转速在 $20\sim 35\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 范围内调节)→ $(155\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 排胶。一段混炼胶在开炼机上打卷停放4 h后进行二段混炼。二段混炼加料顺序为:一段混炼胶→硫黄和促进剂→排胶,二段混炼胶成片(胶片厚度约为 2.0 mm),室温下停放8 h后硫化。

1.4.2 大配合试验

大配合试验采用时间、温度与能量联合控制的自动混炼工艺,分4段混炼。一段混炼在GK400N型密炼机中进行,混炼工艺为:生胶、1/2炭黑、白炭黑、硅烷偶联剂等(转子转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)→压压砣(35 s)→环保油→压压砣(25 s)→提压砣→压压砣(20 s)→提压砣→压压砣(20 s)→提压砣→ $(145\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 排胶。二段混炼在GK400N型密炼机中进行,混炼工艺为:一段混炼胶、剩余1/2炭黑、防老剂等(转子转速为 $35\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)→压压砣(30 s)→提压砣→压压砣(10 s)→提压砣→压压砣(10 s)→提压砣→ $(135\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 排胶。三段混炼在GK400N型密炼机中进行,混炼工艺为:二段混炼胶(转子转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)→压压砣(20 s)→提压砣→压压砣(25 s)→提压砣→压压砣(15 s)→提压砣→ $(135\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 排胶。四段混炼在GK255N型密炼机中进行,混炼工艺为:三段混炼胶、硫化体系(转子转速为 $30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)→压压砣(20 s)→提压砣→压压砣(25 s)→提压砣→压压砣(20 s)→提压砣→排胶,排胶温度 $(95\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 。终炼胶在一

台XK-660型开炼机包辊成片后划胶送至另一台XK-660型开炼机,捣炼3次后割胶出片。各段胶料的停放时间不短于4 h,存胶温度不高于 40°C 。

由于高分散性白炭黑HengSil-933MP在炼胶过程中生热较快,为了防止出现早期凝胶,延长了提压砣保持时间,缩短了压压砣保持时间,其余工艺未发生变化。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按照相应国家标准或行业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

高分散性白炭黑HengSil-933MP的理化分析结果如表1所示。

表1 高分散性白炭黑HengSil-933MP的理化分析结果

项 目	检验结果	企业标准
外观	白色微珠状	白色微珠状
比表面积(BET)/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	157.0	150~170
SiO_2 质量分数 $\times 10^2$ (干品)	93.0	≥ 90
颜色	不次于标样	不次于标样
45 μm 筛余物/%	0.3	≤ 0.5
加热减量 ¹⁾ /%	5.3	4.0~8.0
灼烧减量 ²⁾ /%	4.1	≤ 7.0
pH值	6.8	6.0~7.5
邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸油值/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	2.22	2.00~3.50
水可溶物质量分数	0.018	≤ 0.025
硫酸盐(Na_2SO_4)质量分数	0.013	≤ 0.016

注:1) $(105\pm 2)^{\circ}\text{C}\times 1.5\text{ h}$;2) $(1\ 000\pm 25)^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$ 。

从表1可以看出,高分散性白炭黑HengSil-933MP的各项理化性能均达到了标准要求。

2.2 小配合试验

小配合试验结果见表2。

从表2可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方胶料的门尼焦烧时间稍长,加工安全性好,胶料的门尼粘度与生产配方胶料基本一致; t_{90} 稍长,硫化速度稍有差异;硫化胶的300%定伸应力下降约3.4%,DIN磨耗量减小约10.9%,生热稍有降低,其余物理性能基本一致;老化后试验配方硫化胶性能保持好。

表2 小配合试验结果

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	60	59
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	20.28	17.93
硫化仪数据(160 ℃)		
F_L /(dN·m)	1.42	1.48
F_{max} /(dN·m)	10.54	10.63
t_{10} /min	3.30	2.70
t_{50} /min	4.80	3.95
t_{90} /min	9.42	8.55
$t_{90}-t_{10}$ /min	6.12	5.85
硫化胶性能(160 ℃×25 min)		
邵尔A型硬度/度	63	62
300%定伸应力/MPa	11.3	11.7
拉伸强度/MPa	14.4	14.5
拉断伸长率/%	365	346
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	43	43
DIN磨耗量 ¹⁾ /mm ³	114	128
回弹值/%	38	38
压缩生热 ²⁾ /℃	29.8	30.1
100 ℃×48 h热空气老化后		
邵尔A型硬度/度	65	64
拉伸强度/MPa	13.1	12.6
拉断伸长率/%	290	233

注:1)按照GB/T 9867—2008测定;2)冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa,温度 55 ℃。

2.3 大配合试验

大配合试验结果见表3。
从表3可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

2.4 动态性能

2.4.1 动态力学分析结果

胶料的DMA结果见表4, T_g 为玻璃化温度, $\tan\delta$ 为损耗因子, G' 为弹性模量。0 ℃时的 $\tan\delta$ 反映胶料的抗湿滑性能,其值越大,胶料的抗湿滑性能越好;胶料的滚动阻力可以用60 ℃时的 $\tan\delta$ 来表征, $\tan\delta$ 越小,则滚动阻力越低。

从表4可以看出,使用高分散性白炭黑等量代替普通白炭黑后,胶料的抗湿滑性能提升了4.4%,滚动阻力降低了6.7%。

2.4.2 RPA分析

委托北京彤程研发中心进行胶料的RPA分析。胶料的RPA分析结果见表5。人们将胶料 G' 随着应变的增大而急剧下降的现象称为Payne效应。 $\Delta G'$ 越小,Payne效应越弱,表明补强体系分散

表3 大配合试验结果

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	62~64	61~65
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	18.37	16.58
硫化仪数据(160 ℃)		
F_L /(dN·m)	1.16	1.13
F_{max} /(dN·m)	9.70	8.87
t_{10} /min	2.65	2.75
t_{50} /min	3.80	3.92
t_{90} /min	8.28	7.73
$t_{90}-t_{10}$ /min	5.63	4.98
硫化胶性能(160 ℃×25 min)		
邵尔A型硬度/度	65	64
300%定伸应力/MPa	11.5	11.8
拉伸强度/MPa	16.1	15.8
拉断伸长率/%	410	380
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	48	49
DIN磨耗量 ¹⁾ /mm ³	116	129
回弹值/%	33	32
压缩生热 ²⁾ /℃	30.5	31.1
100 ℃×48 h热空气老化后		
邵尔A型硬度/度	67	66
拉伸强度/MPa	14.8	12.9
拉断伸长率/%	297	241

注:同表2。

表4 胶料的DMA结果

项 目	试验配方	生产配方
T_g /℃	-26.6	-26.9
$\tan\delta$		
-20 ℃	0.617	0.589
0 ℃	0.331	0.317
30 ℃	0.211	0.219
60 ℃	0.152	0.163
G' /MPa		
-20 ℃	70.964	69.344
0 ℃	13.334	14.856
30 ℃	5.194	5.712
60 ℃	3.628	3.941

注:测试条件为剪切模式,应力 10 N,频率 10 Hz,温度范围 -35~80 ℃,升温速率 3 ℃·min⁻¹。

越好。

从表5可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方胶料的 $\Delta G'$ 均较小,表明胶料的Payne效应较弱,高分散性白炭黑在胶料中的分散性较好。

2.5 成品性能

分别采用试验配方和生产配方胶料生产 235/45ZR18 98W 轿车子午线轮胎,依据GB/T

表5 胶料的RPA分析结果

项 目	试验配方	生产配方
混炼胶		
G'		
应变0.7%	994	1 047
应变56.2%	229	238
$\Delta G'$	765	809
硫化胶		
G'		
应变0.7%	1 978	2 045
应变56.2%	1 104	1 117
$\Delta G'$	874	928

4502—2016《轿车轮胎性能室内试验方法》和ISO 28580:2018《轿车、卡车和客车轮胎——测试滚动阻力方法——单点试验和测量结果对照》进行性能测试,成品轮胎室内性能测试结果见表6。

表6 成品轮胎的室内性能测试结果

项 目	试验配方	生产配方	标准值
耐久性试验 ¹⁾			
累计行驶时间/h	47.5	47.5	≥35.5
试验结束时轮胎状况	未损坏	未损坏	
高速性能试验 ²⁾			
最高行驶速度/(km·h ⁻¹)	300	290	≥270
行驶时间/min	80	80	
滚动阻力系数 ³⁾ /(N·kN ⁻¹)	7.427	7.731	

注:1)充气压力 220 kPa,标准负荷 1 060 kg,试验速度 120 km·h⁻¹;2)充气压力 360 kPa,标准负荷 510 kg,初始试验速度 230 km·h⁻¹;3)充气压力 250 kPa,标准负荷 5.884 kN,试验速度 80 km·h⁻¹。

从表6可以看出:试验轮胎的耐久性能和高速性能均满足国家标准要求,且与生产轮胎相当;试验轮胎的滚动阻力系数明显低于生产轮胎,轮胎的节油性能更好。

3 结论

在半钢子午线轮胎胎面胶配方中用高分散性白炭黑等量代替普通白炭黑后,胶料的焦烧时间延长,加工安全性更好;胶料物理性能相当,老化后性能保持率高;胶料的Payne效应减弱,白炭黑分散性更好;成品轮胎高速性能和耐久性能均满足国家标准要求,且与生产轮胎相当,滚动阻力系数明显降低,轮胎的节油性能更好。

参考文献:

[1] 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.

[2] 郭铁琼,朱春雨.绿色轮胎用高分散性白炭黑发展现状[J].当代化工,2018,50(4):1-5.

[3] 董文武,蒋琦,夏徐君.高分散性白炭黑的分散性测试与研究[J].橡胶科技,2017,15(6):47-50.

[4] 王建功,黄义钢,赵晓东,等.白炭黑分散剂对轿车子午线轮胎胎面胶性能的影响[J].轮胎工业,2021,41(2):97-102.

[5] 李雯,任衍峰,闫双城,等.高分散性白炭黑的特性表征及其对胶料性能的影响[J].橡胶科技,2019,17(6):322-328.

收稿日期:2021-10-20

Application of Highly Dispersible Silica in Tread Compound of Steel-belted Radial Tire

LIU Xiaoqing,ZHANG Junwei,TANG Dequan,LI Dong,WANG Tinghua,XIONG Guohua

(Sichuan Haida Rubber Group Co.,Ltd,Jiayang 641402,China)

Abstract: The application of highly dispersible silica in the tread compound formula of steel-belted radial tire was studied. The results showed that,when highly dispersible silica was used to replace ordinary silica equivalently in the tread compound formula, the processing safety of the compound was improved, the t_{90} was slightly extended,the modulus at 300% elongation of the vulcanizate decreased,the DIN abrasion value decreased, the heat build-up decreased slightly, and the performance retention rate after aging was improved. The high speed performance and durability of the finished tire remained unchanged,and the rolling resistance was reduced.

Key words: steel-belted radial tire;tread compound;highly dispersible silica;rolling resistance