

白炭黑分散剂TYC0546的结构及其在轮胎胎面胶中的应用

张洁, 张成

(北京彤程创展科技有限公司, 北京 100176)

摘要: 通过分子设计合成了白炭黑分散剂TYC0546, 考察其在轮胎胎面胶中的应用。结果表明: 白炭黑分散剂TYC0546具有与白炭黑和橡胶均相容的基团, 可以提高白炭黑的分散性, 降低胶料的门尼粘度和加工能耗, 减少白炭黑对促进剂的吸附, 增大胶料硬度和定伸应力, 提高耐磨性能, 降低滚动阻力, 是新的环保型轮胎胶料助剂。

关键词: 白炭黑; 分散剂; 环保助剂; 胎面胶; 分散性; 耐磨性能; 滚动阻力

随着全球经济的不断发展, 各种资源消耗量不断增大, 环境的破坏也日趋严重, 从我国各地的雾霾现象就可见一斑。在轮胎领域, 欧盟、美国和日本等发达国家和地区陆续出台了更高的轮胎标准, 其中以欧盟的轮胎标签法规最具有代表性。该法规无疑对我国轮胎企业提出了更高的要求, 我国轮胎企业必须在降低滚动阻力和噪声、提高湿抓着力、延长使用寿命和使用环保原材料等方面加大研发投入。同时, 我国轮胎行业也在逐步形成自己的绿色轮胎标准。

自米其林公司1991年提出绿色轮胎概念以来, 白炭黑一直是绿色轮胎的重要原材料^[1-2]。由于白炭黑表面有大量羟基, 当白炭黑用于胎面胶时, 这些羟基能与路面的水分子相互作用, 有利于提高轮胎湿抓着力。白炭黑还可以降低胎面胶的滚动阻力、提高耐磨性能和牵引性能, 因此白炭黑的研究和应用得到了越来越多轮胎企业的重视。

但白炭黑在橡胶中难以分散的缺点使得白炭黑的利用受到限制。本工作开发的白炭黑分散剂TYC0546可以在保持白炭黑优异性能的基础上, 进一步提高白炭黑胶料的性能。

1 白炭黑分散剂TYC0546的结构

白炭黑表面的活泼硅羟基极性大, 使白炭黑与通用非极性橡胶之间相容性差, 导致白炭黑在聚合物中很难分散。同时, 这种强的相互作用也使得白炭黑粒子相互聚集, 在填料之间形成填料-填料网络结构, 导致胶料加工困难。另一方面, 白炭黑表面的极性基团与高比表面积使得白炭黑对极性小分子有很强的吸附能力, 易吸附胶料中的促进剂和防老剂等极性分子, 从而导致胶料硫化延迟等问题。

因此, 在白炭黑的使用过程中通常需要添加一些助剂来提高其分散性, 如硅烷偶联剂、聚乙二醇和锌盐等。硅烷偶联剂的一端与白炭黑表面发生化学反应, 另一端与橡胶中的双键连接, 从而促进白炭黑在橡胶中的分散。但是, 传统的硅烷偶联剂(如偶联剂Si69)与白炭黑反应时会释放出大量乙醇, 造成环境污染, 同时容易在胶料中产生气泡。虽然有的新型硅烷偶联剂降低了这种风险, 但是其价格昂贵, 使得原本低廉的白炭黑使用成本提高。另外一种提高白炭黑分散性的方法是添加极性聚合物或小分子(如聚乙二醇), 利用氢键作用屏蔽白炭黑表面的羟基, 从而减小白炭黑之间的相互

作用,提高白炭黑在胶料中的分散性,减小白炭黑对其它小分子的吸附作用。但聚乙二醇与橡胶相容性较差,虽然改善了白炭黑的表面性能,但是与橡胶没有结合力,对白炭黑在胶料中分散性的改善有限。目前市场上也出现了一些白炭黑分散剂,但其实质是锌盐、蜡或酰胺类化合物,这类物质虽然可以减小胶料门尼粘度,改善胶料的加工性能,但缺乏与白炭黑的相互作用,对白炭黑在胶料中的分散性并没有实质的改善。

当前,轮胎行业迫切需要一种能够与白炭黑和橡胶均能产生有效作用,且没有污染的环保助剂。为此,本工作设计了一种新型白炭黑分散剂TYC0546,其分子结构与功能示意图1。

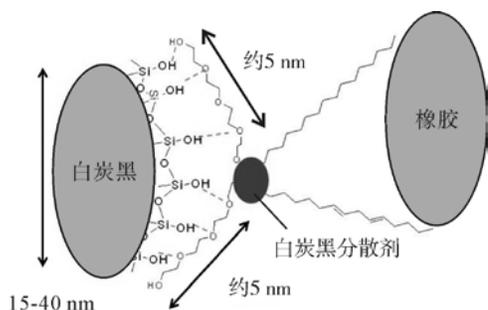


图1 白炭黑分散剂TYC0546的分子结构与功能示意

从图1可以看出:白炭黑分散剂TYC0546具有2条链长约5 nm的聚乙二醇分子链,利用聚乙二醇与白炭黑表面的氢键对直径15~40 nm的白炭黑粒子表面进行有效覆盖。同时,白炭黑分散剂TYC0546还有2条烷基分子链,能够保证其被白炭黑吸附后与橡胶具有亲和力,提高白炭黑的分散性。白炭黑分散剂TYC0546分子就像一把钳子,一头夹住白炭黑分子,另一头渗入橡胶基体中,使得橡胶分子运动时带动白炭黑运动,从而实现白炭黑在橡胶中的良好分散。由于白炭黑分散剂TYC0546具有表面活性剂的功效,使得胶料门尼粘度显著下降,在提高白炭黑分散性的同时降低加工能耗。同时,白炭黑分散剂TYC0546可以屏蔽白炭黑表面基团,使白炭黑对其它小分子的吸附作用下降。

2 实验

2.1 原材料

丁苯橡胶(SBR),牌号1721(充油37.5%),德国朗盛公司产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化北京燕山石化有限公司产品;白炭黑分散剂TYC0546,北京彤程创展科技有限公司提供;白炭黑7000GR和硅烷偶联剂X50S,德国赢创德固赛公司产品;其它均为橡胶工业常用原材料。

2.2 主要设备与仪器

Banbury 1600型密炼机,美国法雷尔公司产品;SDTA861e型动态热机械分析仪(DMA)仪,瑞士梅特勒-托利多公司产品;MDR2000型无转子流变仪和MV2000型门尼粘度仪,美国阿尔法科技有限公司产品;3365型电子拉力机,美国英斯特朗公司产品;DG⁺ TPD-3166型炭黑分散仪,美国泰普公司产品;MZ-460型辊筒磨耗试验机,江苏明珠试验机械有限公司产品。

2.3 配方

在白炭黑用量为80份的胎面胶中,分别添加2份和4份白炭黑分散剂TYC0546,试验配方见表1。

表1 试验配方

组 分	份		
	1#配方	2#配方	3#配方
SBR	110	110	110
BR	20	20	20
白炭黑	80	80	80
氧化锌	3	3	3
硬脂酸	2	2	2
偶联剂X50S	12.8	12.8	12.8
操作油	10	10	10
防老剂4020	1.5	1.5	1.5
防老剂RD	1	1	1
白炭黑分散性TYC0546	0	2	4
硫黄	2	2	2
促进剂CZ	2	2	2
合计	244.3	246.3	248.3

2.4 混炼工艺

胶料混炼分2段进行。一段混炼在密炼机中进行,密炼室温度约150℃时,加入生胶、小料、白炭黑、硅烷偶联剂、操作油,混炼均匀后排胶。二段混炼在开炼机上进行,在一段混炼胶中加入硫磺和促进剂,混炼均匀后下片,并停放24 h。

2.5 性能测试

胶料性能测试均按照相应国家标准进行。

3 结果与讨论

3.1 硫化特性

胶料的硫化特性见表2。

项目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方
$M_L / (N \cdot m)$	1.66	1.60	1.53
$M_H / (N \cdot m)$	14.48	15.15	15.08
$M_H - M_L / (N \cdot m)$	12.82	13.55	13.55
t_{s1} / min	3.80	4.42	4.42
t_{s2} / min	5.82	6.32	6.01
t_{10} / min	4.55	5.30	5.23
t_{50} / min	10.40	9.93	9.22
t_{90} / min	20.48	19.01	18.28
$t_{90} - t_{s1} / \text{min}$	16.68	14.68	13.87

一般来说,由于白炭黑对促进剂的吸附,添加白炭黑的胶料焦烧时间和硫化时间较长。从表2可以看出,与未添加白炭黑分散剂TYC0546的1[#]配方胶料相比,添加白炭黑分散剂TYC0546的2[#]和3[#]配方胶料 M_H 提高,加工安全性能提高,硫化速度加快。随着白炭黑分散剂TYC0546用量增大,胶料硫化速度明显加快。这是由于白炭黑表面被白炭黑分散剂TYC0546分子占据,使白炭黑对促进剂吸附量减小,胶料硫化速度提高。

3.2 门尼粘度和混炼能耗

白炭黑分散剂TYC0546的分子结构类似于表面活性剂,具有双亲性,能有效降低胶料的门尼粘度。经测试,未添加白炭黑分散剂TYC0546的1[#]配

方胶料门尼粘度[MS(1+4)100℃]为33.09,添加2份白炭黑分散剂TYC0546的2[#]配方胶料门尼粘度[MS(1+4)100℃]为31.39,添加4份白炭黑分散剂TYC0546的3[#]配方胶料门尼粘度[MS(1+4)100℃]为29.70。

可以得出,与未添加白炭黑分散剂TYC0546的1[#]配方胶料相比,添加白炭黑分散剂TYC0546的2[#]和3[#]配方胶料门尼粘度显著降低,且降幅随白炭黑分散剂TYC0546用量增大而增大。

胶料门尼粘度降低使得胶料混炼能耗降低,胶料混炼过程中密炼机的输出功率见图2。

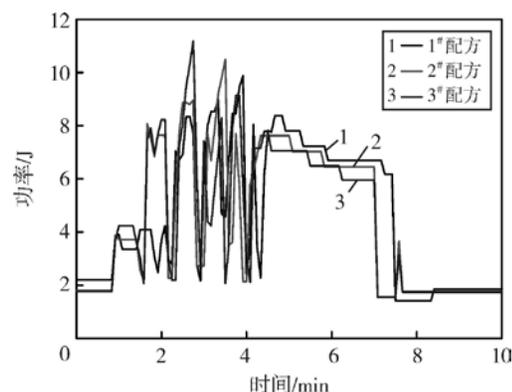


图2 胶料混炼输出功率

从图2可以看出,随着白炭黑分散剂TYC0546的加入,胶料混炼功率明显下降。这是由于白炭黑分散剂TYC0546降低了胶料的门尼粘度,减小了加工能耗。

3.3 白炭黑分散性

胶料门尼粘度降低,表明混炼过程中胶料的剪切应力下降。一般而言,剪切应力下降不利于填料的分散。但是,由于白炭黑分散剂TYC0546具有双亲性的分子结构,一方面与白炭黑相互作用,另一方面与橡胶基体相互作用,因而可改善白炭黑在橡胶中的分散性。胶料中白炭黑的分散情况见表3和图3。

项目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方
X	8.14	9.92	10.37
Y	9.05	9.62	9.57

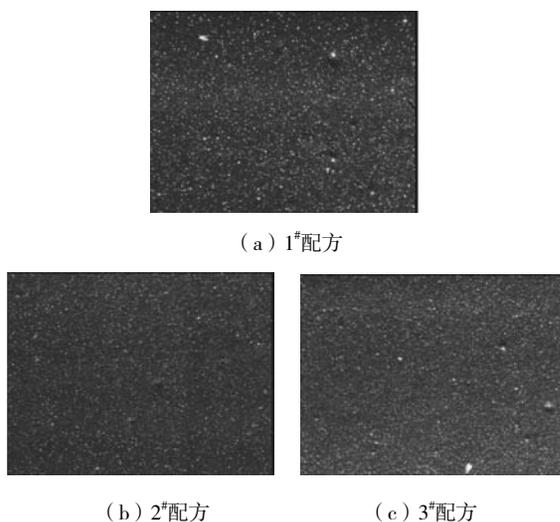


图3 胶料中白炭黑分散性的SEM照片

从表3可以看出：与未添加白炭黑分散剂TYC0546的1#配方胶料相比，添加白炭黑分散剂TYC0546的2#和3#配方胶料表征粒径的 Y 无明显变化；随着白炭黑分散剂TYC0546用量增大，表征白炭黑分散等级的 X 增大，说明白炭黑分散剂TYC0546的加入有助于提高白炭黑在胶料中的分散性，印证了白炭黑分散剂TYC0546与白炭黑表面的相互作用。

3.4 物理性能

白炭黑在胶料中的分散性改善后，胶料的物理性能也发生相应变化，见表4。

从表4可以看出：与未添加白炭黑分散剂TYC0546的1#配方胶料相比，添加白炭黑分散剂TYC0546的2#和3#配方胶料的硬度和定伸应力增大，拉伸强度相当，拉断伸长率减小，耐磨性能提高。这主要是由于添加白炭黑分散剂TYC0546后，白炭黑在胶料中的分散性提高，且白炭黑对促进剂的吸附减小，导致交联网络变化，从而使胶料的物理性能发生改变。

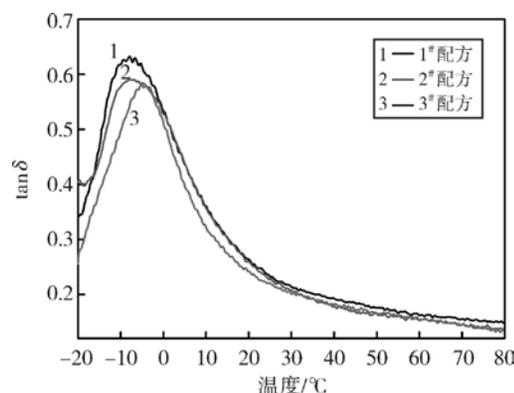
3.5 动态力学性能

通常用60℃时的损耗因子($\tan\delta$)来表征胶料的滚动阻力，0℃时的 $\tan\delta$ 来表征湿抓着力^[3]。60℃时的 $\tan\delta$ 越小，胶料消耗的能量越小，滚动阻力越低；反之，60℃时的 $\tan\delta$ 越大，胶料消耗的能

表4 胶料的物理性能

项目	1#配方	2#配方	3#配方
硫化胶性能(150℃× t_{90})			
邵尔A型硬度/度	65	69	69
10%定伸应力/MPa	0.82	0.94	0.94
30%定伸应力/MPa	1.18	1.37	1.38
50%定伸应力/MPa	1.46	1.76	1.77
100%定伸应力/MPa	2.40	3.07	3.08
300%定伸应力/MPa	10.15	12.87	12.56
拉伸强度/MPa	18.22	18.05	17.73
拉断伸长率/%	503	450	464
阿克隆磨耗量/cm ³	0.112	0.095	0.094
100℃×24h老化后			
邵尔A型硬度/度	70	73	74
10%定伸应力/MPa	0.93	1.07	1.08
30%定伸应力/MPa	1.42	1.64	1.64
50%定伸应力/MPa	1.84	2.15	2.15
100%定伸应力/MPa	3.28	3.99	3.92
300%定伸应力/MPa	13.37	15.69	15.25
拉伸强度/MPa	18.62	18.27	18.34
拉断伸长率/%	467	387	409

量越大，滚动阻力越高。而0℃时的 $\tan\delta$ 越大，轮胎与地面接触吸收的能量越大，湿抓着力越大；反之，则湿抓着力越小。胶料的温度- $\tan\delta$ 曲线见图4。

图4 胶料的温度- $\tan\delta$ 曲线

从图4可以看出，添加白炭黑分散剂TYC0546后，胶料60℃时的 $\tan\delta$ 减小，表明胶料的滞后损失

减小, 动态生热降低。这可能是由于白炭黑分散性提高, 白炭黑之间的网络结构降低, 培恩效应减弱所致。3种胶料在0℃时的 $\tan\delta$ 接近, 意味着白炭黑分散剂TYC0546对于胶料的湿抓着力没有明显影响。其原因可能是3种胶料的白炭黑含量都较大, 白炭黑分散性的提高对于0℃时的 $\tan\delta$ 影响小于对60℃时的 $\tan\delta$ 的影响。

4 结论

随着对轮胎节能和安全性能要求的提高, 发展绿色轮胎成为轮胎行业的大势所趋。在绿色轮胎的发展中, 白炭黑无疑会起着越来越重要的作用。解决白炭黑的使用问题, 就必须提高白炭黑的分散性。本工作通过分子设计合成了新一代白炭黑分散

剂TYC0546, 该产品具有与白炭黑和橡胶均相容的基团, 从而提高白炭黑的分散性, 降低胶料的门尼粘度和加工能耗, 减少白炭黑对促进剂的吸附, 增大胶料硬度和定伸应力, 提高耐磨性能, 降低滚动阻力, 是新的环保型轮胎胶料助剂。

参考文献:

- [1] 王作龄. 白炭黑和炭黑及其与橡胶的配合[J]. 世界橡胶工业, 2001, 28(5): 46-53.
- [2] N. Koboyashi. 白炭黑和炭黑在轮胎胎面胶配方中的比较[J]. 谭向东, 译. 轮胎工业, 1997, 17(6): 348-352.
- [3] 江婉兰. 胎面胶力学损耗角正切值与温度的关系对其使用特性的影响[J]. 世界橡胶工业, 2013, 40(2): 22-25.

Structure of Silica Dispersing Aid TYC0546 and Its Application in Tire Tread Compound

Zhang Jie, Zhang Cheng

(Beijing Red Avenue Innova Co., Ltd., Beijing 100176, China)

Abstract: Based on molecular design, the silica dispersing aid TYC0546 was synthesized and its application in the tire tread compound was studied. TYC0546 possessed compatible groups with both silica and rubber. The experimental test results showed that addition of TYC0546 could improve the silica dispersion in rubber matrix, and reduce the Mooney viscosity of the compound and energy consumption for processing. With TYC0546, the adsorption of curing accelerators by silica was reduced, the hardness and modulus of the vulcanizates increased, the wear resistance was improved, and the rolling resistance was lowered. TYC0546 is a new additive for eco-friendly tire.

Keywords: silica; dispersing aid; environmentally-friendly additive; tread; dispersion; wear resistance; rolling resistance

欢迎参加第九期全国轮胎配方设计技术高级培训班
(2014年10月 北京)