

改性炭黑N234在全钢子午线轮胎胎面胶中的应用

潘世超¹,梅 璟¹,安 鲁¹,孙克新²,吴明生²,陈占勋^{2*}

(1.江西黑猫炭黑股份有限公司,江西 景德镇 333000;2.青岛科技大学 高分子科学与工程学院,山东 青岛 266042)

摘要:采用湿法工艺对硬质炭黑N234进行表面改性,研究改性炭黑N234在全钢子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明:采用协效性双组分改性剂SF/SE(均为中分子水油两亲非离子型硼酸酯)体系对炭黑N234的改性效果优于单组分改性剂SF,改性炭黑N234较未改性炭黑N234在橡胶基体中的分散性提高;与添加未改性炭黑N234的胶料相比,添加改性炭黑N234的胶料的门尼粘度大幅降低,拉伸性能、抗撕裂性能、耐磨性能和耐热老化性能提高,压缩疲劳温升降低。

关键词:硬质炭黑;湿法改性;全钢子午线轮胎;胎面胶;炭黑分散性

中图分类号:TQ330.38⁺1;U463.341 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)06-34-05

硬质炭黑(原生粒子直径为15~45 nm)是全钢子午线轮胎胎面胶的主要补强填料,也被称作胎面炭黑。硬质炭黑的比表面积大、结构度较高,可赋予胎面胶良好的强度性能和耐磨性能,但硬质炭黑的补强性能与其分散性密切相关,直接影响胎面胶的各项性能^[1]。硬质炭黑表面能高,导致其在橡胶基体中均匀分散和分布较困难。轮胎生产中通常采用调整胶料混炼工艺条件^[2]的方法,如增加混炼段数、延长混炼时间和提高混炼温度来改善硬质炭黑在胶料中的分散性,但代价是降低了生产效率和增大了基质橡胶大分子降解程度。

采用湿法工艺,选择水油两亲型、非离子型和中分子界面活性剂,对炭黑的表面进行活化和包覆改性^[3-4],这样既可以有效地减小炭黑聚结体的粒径,又可以改善炭黑与胶料多相复合体中各组分相界面的相容性,提高炭黑的分散性。本工作对硬质炭黑N234进行表面改性,并研究改性炭黑对全钢子午线轮胎胎面胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SMR20,马来西亚产品;炭黑N234和N134,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;改性剂SF和SE(中分子水油两亲非离子型硼酸酯),青岛四维化工有限公司产品。

作者简介:潘世超(1965—),男,江苏扬州人,江西黑猫炭黑股份有限公司工程师,学士,主要从事炭黑生产技术研究工作。

*通信联系人

1.2 试验配方

采用全钢子午线轮胎胎面胶配方,其组分及用量如下:NR 100,炭黑或改性炭黑 43,白炭黑1165 15,偶联剂Si69 2,硫黄 1.2,促进剂1.3,其他 15.5。

1.3 主要设备和仪器

XSM-500型橡塑密炼机,上海科创橡塑机械有限公司产品;S(X)160A型双辊开炼机,上海轻工机械技术研究所产品;GT-7080-S2型门尼粘度仪、GT-M2000-A型无转子硫化仪、T2000型橡胶万能拉力机、DIN磨耗仪、GT-RH-3000型压缩疲劳温升实验机,高铁科技股份有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;GT-505-CBD型炭黑分散仪,高特威尔检测仪器(青岛)有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 改性炭黑N234的制备

采用湿法改性工艺^[5]制备改性炭黑。将改性剂配制成质量分数为0.06的乳液,将改性剂乳液和炭黑N234加入水浴锅内,水浴温度保持在65℃,搅拌10 min后将浆料放在烘箱中干燥,制得改性炭黑N234。

1.4.2 胶料制备

胶料分两段混炼。一段混炼在密炼机中进行,混炼工艺为:生胶→炭黑、白炭黑、偶联剂Si69以及除硫黄和促进剂之外的配合剂(1.5 min)→排胶(温度不高于155℃),胶料在开炼机上打5次三

角包→下片,停放8 h。二段混炼也在密炼机中进行,混炼工艺为:一段混炼胶→捣胶→硫黄和促进剂→排胶(温度不高于115 ℃),胶料在开炼机上打5次三角包→下片,停放8 h。

胶料在平板硫化机上硫化。拉伸性能和撕裂性能试样的硫化条件为150 ℃×25 min,其他性能试样的硫化条件为150 ℃×30 min。

1.5 性能测试

混炼胶Panye效应采用RPA2000橡胶加工分析仪进行分析,应变扫描条件为:温度 60 ℃,频率 1 Hz,应变范围 0.28%~100%。胶料其他性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 单组分改性剂SF改性炭黑对胶料性能的影响

先用单组分改性剂SF改性炭黑N234,考察其对全钢子午线轮胎胎面胶性能的影响。

2.1.1 硫化特性

改性剂SF改性炭黑N234对胶料门尼粘度和硫化特性的影响如表1所示(改性剂用量以炭黑质量100份计,下同)。

表1 改性剂SF改性炭黑N234对胶料门尼粘度和硫化特性的影响

项 目	改性剂SF用量/份			
	0	1	2	3
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]				
起始值	131	120	116	105
平衡值	63	55	55	51
硫化仪数据(150 ℃)				
$F_L/(dN \cdot m)$	2.63	2.71	2.40	2.06
$F_{max}/(dN \cdot m)$	19.14	20.86	20.06	17.82
t_{10}/min	5.35	5.35	5.50	5.43
t_{90}/min	26.47	21.56	21.02	19.32

从表1可以看出:与添加未改性炭黑N234的胶料相比,添加改性炭黑N234的胶料门尼粘度大幅减小, t_{90} 明显缩短, t_{10} 变化不大;随着改性剂SF用量增大,胶料的门尼粘度呈减小趋势,硫化速度加快。可见,添加改性炭黑N234的胶料混炼能耗较低,易混合均匀,炭黑在胶料中的分散性改善。

2.1.2 物理性能

改性剂SF改性炭黑N234对胶料物理性能的影响如表2所示。

表2 改性剂SF改性炭黑N234对胶料物理性能的影响

项 目	改性剂SF用量/份			
	0	1	2	3
邵尔A型硬度/度	66	66	67	66
100%定伸应力/MPa	2.85	2.59	2.90	2.70
300%定伸应力/MPa	14.38	14.01	14.14	14.26
拉伸强度/MPa	26.20	25.80	26.50	26.30
拉断伸长率/%	509	524	549	559
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	98	101	105	103
DIN磨耗量/mm ³	78.3	73.5	70.6	74.6
压缩疲劳温升/℃	23.2	22.8	22.5	22.3
回弹值/%				
23 ℃	46	47	47	46
60 ℃	57	58	58	58

从表2可以看出:与添加未改性炭黑N234的胶料相比,添加改性炭黑N234的胶料拉断伸长率增大,撕裂强度和耐磨性能大幅提高,压缩疲劳温升略有降低,回弹值略增大;随着改性剂SF用量增大,胶料的硬度、定伸应力和拉伸强度变化不大,拉断伸长率和撕裂强度增大,回弹值略增大,压缩疲劳温升略降低,当改性剂SF用量为2份时,胶料的综合性能最佳。添加改性炭黑N234的胶料压缩疲劳温升降低和回弹值增大说明胶料的滞后损失降低。

2.1.3 耐热老化性能

改性剂SF改性炭黑N234对胶料耐热老化性能的影响如表3所示。

表3 改性剂SF改性炭黑N234对胶料耐热老化(100 ℃×72 h)性能的影响

项 目	改性剂SF用量/份			
	0	1	2	3
邵尔A型硬度变化/度	+7	+3	+3	+5
100%定伸应力/MPa	4.10	3.63	4.00	3.70
300%定伸应力/MPa	19.13	18.21	18.10	18.40
拉伸强度变化率/%	-14	-11	-11	-10
拉断伸长率变化率/%	-33	-28	-26	-27

从表3可以看出,与添加未改性炭黑N234的胶料相比,添加改性炭黑N234的胶料耐热老化性能提高,这与改性炭黑在胶料中的分散性改善有关。

2.2 双组分改性剂SF/SE体系改性炭黑对胶料性能的影响

根据前面的研究,采用协效性的双组分改性剂SF/SE体系对炭黑N234进行改性。对于双组分改性体系而言,关键是选用水/油亲和性平衡的改性剂配合,以适合改性炭黑与连续相橡胶的复合体,并发挥改性体系的协同效应。

2.2.1 硫化特性

改性剂SF/SE体系改性炭黑N234对胶料门尼粘度和硫化特性的影响如表4所示。

表4 改性剂SF/SE体系改性炭黑N234对胶料门尼粘度和硫化特性的影响

项 目	炭黑N134	炭黑N234	改性炭黑N234
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]			
起始值	147	140	114
平衡值	76	74	69
硫化仪数据(150 °C)			
$F_L/(dN \cdot m)$	3.11	2.63	2.89
$F_{max}/(dN \cdot m)$	18.80	19.19	19.20
t_{10}/min	4.33	3.83	4.82
t_{90}/min	12.83	13.37	12.97

注:改性剂SF/SE用量比为1/1,改性剂用量为2份。

从表4可以看出:与添加未改性炭黑N234的胶料相比,添加改性炭黑N234的胶料门尼粘度大幅降低, F_L 增大, t_{10} 延长, t_{90} 缩短;与添加未改性炭黑N134的胶料相比,添加改性炭黑N234的胶料门尼粘度也较低。这进一步表明添加改性剂SF/SE体系改性炭黑N234的胶料混炼工艺性能改善,而且改善程度优于添加改性剂SF改性炭黑N234的胶料。

2.2.2 物理性能

改性剂SF/SE体系改性炭黑N234对胶料物理性能的影响如表5所示。

从表5可以看出:与添加未改性炭黑N234的胶料相比,添加改性剂SF/SE体系改性炭黑N234的胶料拉伸性能、抗撕裂性能和耐磨性能明显提高,且拉伸性能和抗撕裂性能增幅大于添加改性剂SF改性炭黑N234的胶料,这表明协效性双组分改性剂SF/SE体系的改性效果优于单组分改性剂SF;

表5 改性剂SF/SE体系改性炭黑N234对胶料物理性能的影响

项 目	炭黑N134	炭黑N234	改性炭黑N234
邵尔A型硬度/度	72	71	72
100%定伸应力/MPa	3.74	3.77	4.12
300%定伸应力/MPa	18.72	18.84	18.91
拉伸强度/MPa	26.74	24.43	27.01
拉伸伸长率/%	436	376	433
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	107	76	112
阿克隆磨耗量/cm ³	0.135 6	0.127 9	0.120 1
压缩疲劳温升/°C	39.2	31.3	31.1

注:同表4。

与添加炭黑N134的胶料相比,添加改性剂SF/SE体系改性炭黑N234的胶料拉伸性能和抗撕裂性能总体提高,这表明改性炭黑N234是具有较高性价比的轮胎胎面胶用补强填料。

2.2.3 耐热老化性能

用改性剂SF/SE体系改性炭黑N234对胶料的耐热老化性能的影响如表6所示。

表6 改性剂SF/SE体系改性炭黑N234对胶料耐热老化性能(100 °C×72 h)的影响

项 目	炭黑N134	炭黑N234	改性炭黑N234
邵尔A型硬度变化/度	+5	+5	+4
100%定伸应力/MPa	5.65	5.58	5.52
300%定伸应力/MPa	23.02	22.98	22.12
拉伸强度变化率/%	-6	-5	-4
拉伸伸长率变化率/%	-20	-18	-14
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	86	60	91

注:同表4。

从表6可以看出,添加改性剂SF/SE体系改性炭黑N234的胶料耐热老化性能优于添加未改性炭黑N234和N134的胶料。另外,添加改性剂SF/SE体系改性炭黑N234的胶料耐热老化性能优于添加改性剂SF改性炭黑N234的胶料。这进一步说明对于炭黑N234改性,协效性双组分改性剂SF/SE体系具有明显优势。

2.3 改性炭黑N234的分散性

炭黑分散性直接影响胶料的各项性能。炭黑在橡胶基体中的分散性应从分散和分布两个方面进行评价^[6],也就是说,炭黑分散好指炭黑聚结体的粒径小,一般情况下炭黑聚结体在橡胶基体中以十几微米的粒径尺寸分散;炭黑分布好是指其炭黑粒子在橡胶基体中分布均匀。炭黑分散性通常用炭黑分散度和Payne效应表征。

2.3.1 炭黑分散度

采用炭黑分散仪测定未改性炭黑N234和改性炭黑N234在橡胶基体中的分散度,为防止在电子显微镜下观察视野局限性引起的偶然误差,未改性炭黑N234和改性炭黑N234试样均取3个视野区,即分别为a,b,c和a',b',c'区域,每个区域各项分散参量分别合计后再求取平均值。未改性炭黑N234和改性炭黑N234在橡胶基体中的分散性如表7所示。

表7 未改性炭黑N234和改性炭黑N234在橡胶基体中的分散性

视野区	分散度/%	炭黑粒子数	粒子最大直径/ μm	粒子平均直径/ μm	粒子面积/ μm^2	粒子平均面积/ μm^2
未改性炭黑N234						
a	88.7	85	49.3	19.6	31 619	372.0
b	88.1	134	55.5	19.9	30 487	227.5
c	88.3	35	55.5	18.6	9 247	264.2
平均值	87.7	85	53.4	19.4	23 784	287.9
改性炭黑N234 ¹⁾						
a'	88.9	364	55.4	16.1	125 164	343.9
b'	89.5	56	33.9	18.0	14 189	253.4
c'	89.1	618	49.3	17.2	253 454	410.1
平均值	89.1	346	46.2	17.1	130 936	335.8

注:1)同表4。

从表7可以看出,与未改性炭黑相比,改性炭黑N234的分散度较高,粒子平均直径较小,其在橡胶基体中的分散性优于未改性炭黑N234。

2.3.2 Payne效应

Payne效应是基于胶料的动态粘弹性测试的,一般采用1 Hz下测试的低应变下弹性模量(G')-应变(ε)关系曲线分析。Payne效应较弱,填料的分散性较好,这是由于胶料混炼时在填料网络中形成包容胶,随着应变增大,包容胶析出,它对 G' 是弱贡献,使Payne效应减弱,填料网络间的作用力减小,因而填料更易分散。添加改性炭黑N234的胶料的 G' -lg ε 曲线如图1所示。

从图1可以看出,与添加未改性炭黑N234的胶料相比,添加改性炭黑N234的胶料小应变与大应变下 G' 的差值($\Delta G'$)较小,Payne效应较弱,表明改性炭黑N234在胶料中的分散性较好。可以确定,用Payne效应表征的炭黑分散性与用炭黑分散仪

测得的炭黑分散度结果一致。

3 结论

改性炭黑N234对全钢子午线轮胎胎面胶性能的影响研究得出以下结论。

- (1)采用协效型双组分改性剂SF/SE体系对炭黑N234的改性效果优于单组分改性剂SF。
- (2)与添加未改性炭黑N234的胶料相比,添加改性炭黑N234的胶料门尼粘度大幅降低,混炼工艺性能改善,有助于降低混炼能耗。
- (3)与添加未改性炭黑N234的胶料相比,添加改性炭黑N234的胶料拉伸性能、抗撕裂性能、耐磨性能和耐热老化性能提高,压缩疲劳温升降低。
- (4)改性炭黑N234在橡胶基体中的分散性提高。

参考文献:

[1] и. с. юрловилр. 炭黑分散度对轮胎胶料质量的影响[J]. 唐云峰, 译. 轮胎工业, 1996, 12(2): 90-92.

[2] Ica Manas-Zloczower. Analysis of Mixing in Polymer Processing Equipment[J]. Rheology Bulletin, 1997, 66(1): 5-8.

[3] Hyekyung Han, Jeongwoo Lee, Dong Wha Park. Surface Modification of Carbon Black by Oleic Acid for Miniemulsion Polymerization of Styrene[J]. Macromolecular Research, 2010, 18(5): 435-441.

[4] Chakraborty S, Ganguly S, Bhattacharya P, et al. Novel Approach of Rubber-Filler Interaction through Surface Modification of Carbon Black[J]. Rubber World, 2003, 228(1): 38-42.

[5] 张玉德, 张士龙, 刘钦甫, 等. 高岭土的湿法球磨改性及其填充橡胶复合材料的力学性能[J]. 化工新型材料, 2012, 40(11): 104-106.

[6] 汪传生, 祝卫国. 混炼胶中炭黑分散度测定方法的改进[J]. 橡胶工业, 2004, 51(12): 755-758.

收稿日期: 2017-10-31

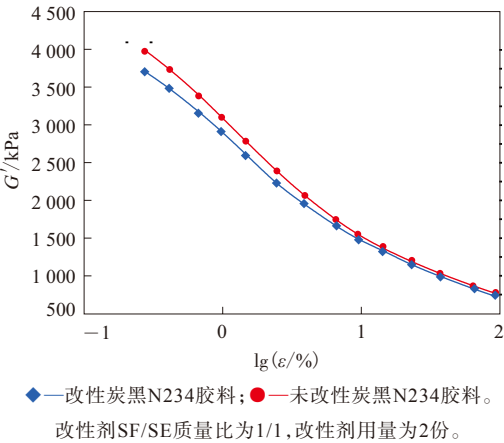


图1 胶料的 G' -lg ε 曲线

Application of Modified Carbon Black N234 in Tread of All-steel Radial Tire

PAN Shichao¹, MEI Jing¹, AN Lu¹, SUN Kexin², WU Mingsheng², CHEN Zhanxun²

(1. Jiangxi BLACKCAT Carbon Black Inc., Ltd, Jingdezhen 333000, China; 2. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The surface modification of hard carbon black N234 was carried out by wet process, and the application of modified carbon black N234 in the tread of all-steel radial tire was studied. The results showed that the modification effect of carbon black N234 by using the synergistic bi-component modifier SF/SE (medium molecular weight, amphipathic, nonionic borate ester) system was better than that of single-component modifier SF, and the dispersibility of modified carbon black N234 in the matrix was improved. Compared with the compound with the unmodified carbon black N234, the Mooney viscosity of the compound with modified carbon black N234 was reduced greatly, the tensile properties, the tear resistance, wear resistance and aging resistance were improved, the compression fatigue heat build-up decreased.

Key words: hard carbon black; wet modification; all-steel radial tire; tread; carbon black dispersion

汉高推出全新乐泰®轮胎粘合解决方案

中图分类号: TQ330.38⁺7; TQ336.1 文献标志码: D

德国汉高公司新推出了适用于轮胎粘合的单组分室温硫化型硅橡胶粘合剂乐泰®SI 5930 FIT, 为开发噪声更低、传感技术更优的轮胎助力。

随着汽车工程中驾驶噪声的不断降低, 设计人员开始关注轮胎的噪声控制。越来越多的轮胎制造商将新型泡沫消声材料粘合到胎内, 以最大程度地阻断噪声传递。同时, 为了测量轮胎压力、花纹深度和接地面积等性能参数, 在胎内粘合传感器的需求也日益增长。这些都要求轮胎即使在恶劣道路和天气条件下使用时粘合材料也能长期保持可靠的粘合性能。在轮胎生产线以及超过100万km的恶劣道路测试中, 已成功证明了乐泰®SI 5930 FIT粘合剂的耐久、卓越粘合性能。

乐泰®SI 5930 FIT粘合剂主要用于胎内粘合泡沫消声材料和传感器, 其为触变性黑色膏状物, 晾干时间不超过15 min, 完全无味, 不含甲乙酮肟 (MEKO), 符合严格的健康、安全和环境 (HSE) 标准要求。该粘合剂与所有轮胎用橡胶材料的粘合性能优异, 并能与轮胎脱模剂和各种泡沫消声材料相容。汉高专有粘合剂技术也使其适用于胎内传感器的粘合。该粘合剂完全固化后, 持续工作温度范围为-50~+200 °C, 远高于原配轮胎的工

作温度标准要求 (120 °C)。除了卓越的粘合性能, 它还具有优异的柔韧性 (断裂伸长率≥200%)。凭借卓越的粘合强度和兼容性, 乐泰®SI 5930 FIT粘合剂为轮胎生产商提供了高性能、高性价比的解决方案, 助其开发出新一代智能、低噪声的夏季轮胎、冬季轮胎和全天候轮胎。

目前, 多个品牌轮胎已采用乐泰®SI 5930 FIT粘合剂粘合噪声泡沫消声材料和传感器, 并且这些轮胎已装配在多款豪华车型上。规模更大的中型车和小型车轮胎市场正准备逐步引进该粘合技术。

汉高还将与领先的轮胎市场咨询机构和专业车轮制造设备企业合作, 为轮胎制造商和供应商提供全方位的服务。

作为向轮胎制造商提供众多支持服务的一部分, 汉高公司已启动全球轮胎粘合测试计划, 客户可测试评估乐泰®SI 5930 FIT粘合剂的加工和粘合性能, 测试项目除了拉伸、剪切和剥离粘合性能外, 还包括在室内模拟极端环境和循环温度高达200 °C的条件下的粘合性能。另外, 汉高正积极与向世界各地的整车厂和轮胎制造商推广无声轮胎粘合项目的Pro-Sigma咨询公司合作, 并与全球领先的集成轮胎装配设备制造商SEEB Automation (法国) 联合研发高性能的自动化胎内泡沫粘合机。

(官 影)