

增大白炭黑在工程机械轮胎胎面胶中用量的研究

陈 延

(中国化工橡胶桂林有限公司, 广西 桂林 541004)

摘要: 采用脂肪酸锌皂酯、脂肪酸锌皂和混合酸锌皂3种分散剂, 将白炭黑在天然橡胶(NR)和NR/丁苯橡胶(SBR)工程机械轮胎胎面胶中的白炭黑用量增大至25份, 考察3种分散剂对胶料性能的影响。结果表明: 使用硅烷偶联剂的同时适当添加分散剂, 可以增大工程机械轮胎胎面胶中白炭黑用量, 提高胶料硫化速度、改善胶料的加工性能和物理性能、明显降低胶料的生热, 延长轮胎使用寿命。

关键词: 白炭黑; 工程机械轮胎; 胎面胶; 分散剂; 天然橡胶; 丁苯橡胶

工业和信息化部2010年发布的《轮胎行业“十二五”发展规划指导纲要》指出: 把显著增大白炭黑用量作为重点开展的科研项目。可见增大白炭黑在轮胎中的用量已成为发展绿色轮胎、低碳经济和节能减排的重要措施之一。近年来我国用白炭黑制造绿色乘用车和卡车轮胎的技术日趋成熟, 一方面白炭黑企业已经能大规模生产较高质量的易分散白炭黑和高分散性白炭黑, 另一方面白炭黑应用技术也获得很大提升。与乘用车和卡车子午线轮胎相比, 工程机械轮胎作业条件更加严苛, 使用环境通常是建筑工地、港口码头和采石场等, 因此通常认为工程机械轮胎胎面胶不适合使用白炭黑。不过近年来有多家机构研究了白炭黑在工程机械轮胎胎面胶中的应用, 取得了一定成果, 但白炭黑用量均不大。由于酯和醇基都能与白炭黑表面的羟基发生反应, 消除或减少白炭黑表面硅羟基, 因此添加含有这类基团的配合剂可以改善白炭黑的润湿性, 使白炭黑与橡胶的相互作用增强, 起到改善胶料物理性能的作用。本工作采用脂肪酸锌皂酯、脂肪酸锌皂和混合酸锌皂3种分散剂, 将白炭黑在工程机械轮胎胎面胶中的用量增大至25份, 考察3种分散剂对胶料性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

天然橡胶(NR), 国产产品; 丁苯橡胶(SBR), 中国石油兰州石化分公司产品; 易分散白炭黑(牌号

JINSIL700), 山东金能科技有限公司产品; 脂肪酸锌皂酯(牌号ZD-6)、脂肪酸锌皂(牌号ZD-2)和混合酸锌皂(牌号ZD-2和ZD-5), 杭州中德化学工业有限公司产品; 偶联剂Si69, 安徽阜阳均科化工公司产品; 其它为橡胶工业常用原材料。

1.2 配方

采用全NR和NR/SBR并用2种胎面胶配方考察白炭黑在工程机械轮胎胎面胶中的应用, 胶料配方见表1和2。白炭黑用量为25份, 在NR和NR/SBR胎面胶中白炭黑用量占炭黑和白炭黑总用量比分别达到49.5%和43.9%。

1.3 主要设备和仪器

BB-2型密炼机, 日本神户制钢公司产品; $\Phi 160 \times 320$ 开炼机, 广东省湛江机械厂产品; XLB2Q型平板硫化机, 浙江湖州宏图机械有限公司产品; 微机控制拉力试验机, 广西师范大学秀峰电器厂产品; EKT-2001MC型门尼粘度仪和EKT-2002MGC炭黑分散度仪, 晔中科技有限公司产品; 100S型硫化仪, 美国孟山都公司产品; RCC-1橡胶动态耐切割试验机, 北京万汇一方科技发展有限公司产品; 阿克隆磨耗试验机和YS-25压缩试验机, 上海非金属试验机厂产品。

1.4 试样制备

胶料混炼分2段进行。一段混炼在密炼机中进行, 加料顺序为: 生胶 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 小料 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 炭黑和油 $\xrightarrow{4\text{ min}}$ 清扫 $\rightarrow$ 排胶。二段混炼在开炼机上进

表1 NR胎面胶配方

份

组 分	C1配方	C2配方	C3配方	C4配方
NR	100	100	100	100
炭黑N220	25.5	25.5	25.5	25.5
白炭黑	25	25	25	25
脂肪酸锌皂酯	0	2	0	0
脂肪酸锌皂	0	0	2	0
混合酸锌皂	0	0	0	2
偶联剂Si69	3	3	3	3
防护体系	5.3	5.3	5.3	5.3
硫黄和促进剂	3.3	3.3	3.3	3.3
其它	13.3	13.3	13.3	13.3

表2 NR/SBR胎面胶配方

份

组 分	E1配方	E2配方	E3配方	E4配方
NR	70	70	70	70
SBR	30	30	30	30
炭黑N220	32	32	32	32
白炭黑	25	25	25	25
脂肪酸锌皂酯	0	2	0	0
脂肪酸锌皂	0	0	2	0
混合酸锌皂	0	0	0	2
偶联剂Si69	3	3	3	3
防护体系	6.2	6.2	6.2	6.2
硫黄和促进剂	3	3	3	3
其它	6.5	6.5	6.5	6.5

行, 加料顺序为: 一段混炼胶→硫黄和促进剂→薄通4次→下片。

1.5 性能测试

胶料性能测试均按照相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

3种分散剂的主要成分见表3。

从表3可以看出, 脂肪酸锌皂酯含一定量酯, 锌质量分数较小。混合酸锌皂主要成分为脂肪酸和芳香酸的混合酸锌皂, 典型产品有美国的Akt73和杭州

中德化学工业有限公司的ZD-5牌号产品。

2.2 NR胎面胶物理性能

NR胎面胶物理性能见表4。

从表4可以看出: 白炭黑用量大的胶料停放后通常会变硬, 即门尼粘度升高; 与未添加分散剂的C1配方胶料相比, 添加分散剂的C2~C4配方胶料停放20 d后门尼粘度增加值较小, 可见分散剂有效降低了胶料停放后的门尼粘度, 即有利于配合剂分散和混炼能耗降低。

分散剂中的锌皂既有润滑橡胶分子链的作用也具有硫化活性剂的作用, 与C1配方胶料相比, C2~C4配方胶料的 t_{s2} 和 t_{90} 缩短, M_L 减小, M_H 增大; 300%定伸应力、拉伸强度和回弹值增大; 压缩生热明显降低; 但耐磨性能和抗切割性能有所降低; 热老化后硬度增大值略小; 3种分散剂胶料中添加脂肪酸锌皂酯的C2配方胶料老化前后物理性能相对

表3 3种分散剂的主要成分

项 目	脂肪酸锌皂酯	脂肪酸锌皂	混合酸锌皂
酯	有	无	无
锌质量分数/%	7~10	9~11.5	12~15.5

表4 NR胎面胶物理性能

项 目	C1配方			C2配方			C3配方			C4配方		
分散剂	空白			脂肪酸锌皂酯			脂肪酸锌皂			混合酸锌皂		
门尼粘度[ML (1+4) 120 ℃]	46			44			43			42		
20 d后门尼粘度 [ML (1+4) 120 ℃]	50			46			45			43		
硫化仪数据 (165 ℃)												
M_L / (dN · m)	9.7			7.0			7.8			7.0		
M_H / (dN · m)	64.1			67.8			68.0			71.5		
t_{s2} /min	2.5			2.4			2.3			2.2		
t_{90} /min	7.3			6.7			6.5			6.6		
硫化时间 (142 ℃) /min	40	60	90	40	60	90	40	60	90	40	60	90
邵尔A型硬度/度	68	73	73	69	70	71	68	69	69	70	70	71
300%定伸应力/MPa	9.0	12.2	12.3	13.8	14.3	13.9	14.2	14.5	14.8	14.7	15.5	15.6
拉伸强度/MPa	27.2	25.9	24.7	29.0	28.7	26.8	27.7	27.8	27.4	28.9	28.3	28.1
拉断伸长率/%	570	500	470	500	490	470	470	480	480	480	470	480
拉断永久变形/%	24.8	25.2	23.2	28.4	26.8	23.2	23.2	24.0	23.2	24.0	24.0	22.0
撕裂强度/ (kN · m ⁻¹)		167	164		165	161		158	139		163	159
阿克隆磨耗量/cm ³		0.096			0.216			0.208			0.155	
压缩生热/℃	25			20			19			16		
压缩永久变形/%		7.4			4.1			3.1			3.1	
切割量/g		1.446			1.974			3.774			2.412	
炭黑分散等级		7.3			6.8			6.9			6.6	
回弹值/%		43			49			51			49	
100 ℃ × 48 h老化后												
邵尔A型硬度/度		78	78		75	75		73	73		74	74
邵尔A型硬度变化/度		+5	+5		+5	+4		+4	+4		+4	+3
拉伸强度/MPa		24.0	21.0		24.0	23.4		22.7	23.2		24.0	22.8
拉伸强度保持率%		92.6	85.0		83.6	87.3		81.7	84.7		84.8	81.1
拉断伸长率/%		400	350		390	370		350	360		360	350
拉断伸长率保持率%		80.0	74.5		79.6	78.7		72.9	75.0		76.6	72.9
撕裂强度/ (kN · m ⁻¹)		136	127		140	122		138	129		139	136
阿克隆磨耗量/cm ³		0.218			0.226			0.157			0.141	
切割量 ¹⁾ /g		2.668			3.606			3.774			4.096	
回弹值/%		44			51			53			53	

注：1) 老化条件为100 °C × 24 h。

较好。

2.3 NR/SBR胎面胶物理性能

NR/SBR胎面胶物理性能见表5。

从表5可以看出：NR/SBR胎面胶与全NR胎面胶相似之处是，与未添加分散剂的E1配方胶料相比，添加分散剂的E2~E4配方胶料的 t_{s2} 和 t_{90} 缩短， M_H 增大；300%定伸应力和拉伸强度基本呈增大趋势，压缩生热明显降低，热老化后硬度增大值略小；但与

NR胎面胶也有不同之处，E2~E4配方胶料门尼粘度有不同程度增大，耐磨性能提高，压缩生热降低幅度更大，热老化后拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率基本提高，这对于工程机械轮胎使用寿命延长更为有利。

3 结论

使用硅烷偶联剂的同时适当添加分散剂，可以

表5 NR/SBR胎面胶物理性能

项 目		E1配方			E2配方			E3配方			E4配方		
分散剂		空白			脂肪酸锌皂酯			脂肪酸锌皂			混合酸锌皂		
门尼粘度[ML（1+4）120 ℃]		49			50			59			60.35		
硫化仪数据（165 ℃）													
$M_L/（dN \cdot m）$		14.0			11.3			16.3			13.0		
$M_H/（dN \cdot m）$		67.0			70.0			73.0			74.5		
t_{s2}/min		3.2			2.2			2.2			2.0		
t_{90}/min		9.6			8.0			8.0			9.2		
硫化时间（142 ℃）/min	40	60	90	40	60	90	40	60	90	40	60	90	
邵尔A型硬度/度	72	72	74	73	74	74	72	72	72	72	74	74	
300%定伸应力/MPa	12.5	12.8	14.8	13.9	15.2	16.3	14.8	16.5	16.0	16.0	16.8	16.9	
拉伸强度/MPa	20.4	23.0	19.0	20.8	18.6	21.9	24.5	23.3	19.7	21.2	20.3	19.2	
拉断伸长率/%	440	470	380	400	380	390	440	400	350	380	380	330	
拉断永久变形/%	21.6	22.4	13.6	19.2	14.8	15.6	21.6	17.2	12.8	16.0	15.2	12.8	
撕裂强度/（kN · m ⁻¹ ）		136	109		129	117		120	104		118	107	
阿克隆磨耗量/cm ³		0.114			0.098			0.092			0.095		
压缩生热/℃	42			30			28			26			
压缩永久变形/%		13.9			5.3			5.1			4.3		
切割量/g		1.291			1.686			1.729			2.103		
100 ℃ × 48 h老化后													
邵尔A型硬度/度		79	79		78	78		77	77		77	77	
邵尔A型硬度变化/度		+7	+7		+4	+4		+5	+5		+3	+3	
拉伸强度/MPa		16.8	13.4		15.7	16.3		15.7	16.9		15.5	16.2	
拉伸强度保持率%		73.0	70.5		84.4	74.4		67.4	85.8		76.4	84.4	
拉断伸长率/%		250	210		250	240		230	250		220	230	
拉断伸长率保持率%		53.2	55.3		65.8	61.5		57.5	71.4		57.9	69.7	
撕裂强度/（kN · m ⁻¹ ）		92	77		81	93		83	80		88	76	
阿克隆磨耗量/cm ³		0.150			0.132			0.124			0.121		
切割量 ^{1）} /g		3.210			3.515			3.646			3.971		
回弹值%		36			37			40			40		

注：1) 同表4。

增大白炭黑在工程机械轮胎胎面胶中的用量，提高胶料硫化速度、改善胶料的加工性能和物理性能，明显降低胶料生热，延长轮胎使用寿命。

在中小型工程机械轮胎胎面胶中可以适当添加白炭黑。例如用于装载机的23.5—25工程机械轮胎通

常进行铲运作业，其行驶速度较慢，运输距离短，2013年我国仅这一规格轮胎的年产量就将达到100万条。如果胎面胶中使用15份白炭黑，100万条该规格轮胎就需使用白炭黑1.53万t，轮胎使用寿命将明显延长。

Study on High Loading of Silica in the Tread Compound of OTR Tire

Chen Yan

(ChemChina Guilin Tire Co., Ltd., Guilin 541004, China)

Abstract: The influence of dispersant on the properties of silica filled tread compound of OTR tire was

investigated while the addition level of silica was increased up to 25 phr. Three dispersants were studied: mixtures of zinc soaps and fatty acid ester, zinc soaps of fatty acid, and zinc soaps of mixed acids. In the tread compound, the rubber was NR or the blend of NR and SBR. The results showed that, by using proper amount of dispersant with silane coupling agent, the addition level of silica in the tread compound could be increased, the curing rate increased, the processing properties and physical properties of the tread compound were improved, the heat build-up was significantly reduced and the service life of OTR tire was improved.

Keywords: silica; OTR tire; tread compound; dispersant; NR; SBR

信息·资讯

《2013年海南省天然橡胶良种补贴项目实施方案》印发

海南省农业厅、海南省农垦总局和海南省财政厅近日联合印发《2013年海南省天然橡胶良种补贴项目实施方案》（简称《方案》）。《方案》以科学发展观为指导，以《全国天然橡胶优势区域布局规划（2008-2015年）》为依据，通过实施天然橡胶良种补贴政策，加快优良品种推广步伐，促进标准化生产抚育技术配套使用，夯实天然橡胶产业发展基础。《方案》显示，

2013年海南省优势植胶区域内继续实施天然橡胶良种补贴，海南省计划天然橡胶良种补贴面积16.11万亩（1.074亿 m^2 ），补贴资金2370.39万元（中央补贴资金1594.89万元，省级配套资金775.5万元）。

海南省天然橡胶树种植量占全国种植量的49%，天然橡胶产量占全国产量的51%。

胡 浩

2013年1-7月欧洲轮胎销量负增长

2013年7月，欧洲和北美原配轮胎市场销量均呈低幅增长，而新兴轮胎市场销量持续大幅增长；欧洲和北美的乘用车轮胎和轻型卡车轮胎市场销量仍维持第2季度的低幅增长态势，欧洲原配轮胎销量同比增长4%，北美原配轮胎销量同比仅增长1%；我国原配轮胎销量同比增长10%，替换轮胎销量同比增长11%；巴西轮胎市场的增幅最大，替换轮胎销量同比增长16%，原配轮胎销量

同比增长3%。

2013年1-7月，欧洲原配轮胎销量同比增长-2%，替换轮胎销量同比增长-1%；北美轮胎市场呈低幅增长，原配轮胎销量同比增长4%，替换轮胎销量增长1%；中国和巴西的原配轮胎销量同比均增长12%，替换轮胎销量分别增长9%和13%。

郭隽奎