

不同类型白炭黑分散剂在轮胎胎面胶中的应用研究

李剑波,李云峰,郭庆飞,张琳,赵红霞

(山东阳谷华泰化工股份有限公司,山东 阳谷 252300)

摘要:研究白炭黑分散剂HT254(脂肪酸胺)、H60EF(锌皂/钾皂混合物)和HST(锌皂/多元醇酯混合物)在轮胎胎面胶中的应用。结果表明:在胎面胶中添加白炭黑分散剂,混炼胶的混炼能耗和门尼粘度降低,硫化速度加快,加工性能改善;白炭黑分散剂与偶联剂具有协同作用,显著改善白炭黑在胶料中的分散性,降低胶料滚动阻力,提高胶料抗湿滑性能和耐磨性能;不同白炭黑分散剂对白炭黑分散性的改善效果不同,添加白炭黑分散剂H60EF的胶料综合性能最佳。

关键词:白炭黑分散剂;胎面胶;脂肪酸胺;复合皂;锌皂/酯复配物

中图分类号:TQ330.38⁺7;U463.341 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2016)04-19-05

随着科学技术进步,绿色轮胎快速发展。白炭黑是绿色轮胎的主要原材料,有助于提高轮胎抗湿滑性能,降低轮胎滚动阻力。但是白炭黑表面有大量硅羟基基团,极性高,易聚集结团,在胶料中的分散性较差,胶料加工困难。采用偶联剂改性虽然能在很大程度上改善白炭黑在胶料中的分散性,但也存在一些问题,如白炭黑表面的部分基团会影响偶联剂与橡胶的结合,胶料需要多段混炼,混炼能耗高,停放过程中门尼粘度容易反弹等。为解决这些问题,开发了白炭黑分散剂。白炭黑分散剂在胶料中可阻隔和分离填料粒子,减小填料粒子之间的相互作用,破坏填料形成的网络结构,使其不易聚集,改善白炭黑在胶料中的分散性和胶料流动性。

市场上现有的白炭黑分散剂种类多,成分复杂,从有效组分来分主要有脂肪酸胺、纯锌皂、复合皂和锌皂/酯复配物四大类。虽然这些白炭黑分散剂已经在轮胎中应用,但是对不同种类白炭黑分散剂的对比研究较少。本工作研究对比脂肪酸胺、复合皂类和锌皂与酯复配物3种白炭黑分散剂在轮胎胎面胶中的应用,以供同行参考。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),牌号SCR5,云南农垦集团有

限责任公司产品;充油溶聚丁苯橡胶(SSBR)(充油量为27.5份),中国石化北京燕山石化有限公司产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化齐鲁石油化工公司产品;白炭黑175GR,潍坊海化股份有限公司产品;白炭黑分散剂HT254(脂肪酸胺)、H60EF(锌皂/钾皂混合物)和HST(锌皂/多元醇酯混合物),山东阳谷华泰化工股份有限公司产品。

1.2 试验配方

1[#]配方:SSBR 90,BR 10,NR 20,炭黑5,白炭黑 55,偶联剂Si69 5,氧化锌-80 4,硬脂酸 1.5,防老剂RD 1.5,防老剂4020 1,防护蜡 1.5,芳烃油 5,硫黄 1.7,促进剂CBS 2,促进剂DTP 2。

2[#]配方:除添加3份白炭黑分散剂HT254外,其余组分及用量同1[#]配方。

3[#]配方:除添加3份白炭黑分散剂H60EF外,其余组分及用量同1[#]配方。

4[#]配方:除添加3份白炭黑分散剂HST外,其余组分及用量同1[#]配方。

1.3 主要设备与仪器

X(S)M-1.5×(0-100)型密炼机,青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品;XK-160型开炼机,大连诚信橡塑机械有限公司产品;MV2000型门尼粘度计、MDR200型无转子硫化仪和RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;HS-100T-RTMO型平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;GY-C-039型电子万能材

作者简介:李剑波(1975—),男,广西桂林人,山东阳谷华泰化工股份有限公司工程师,学士,主要从事橡胶助剂的研发和应用研究工作。

料试验机,美国英斯特朗公司产品;VA3000型动态力学分析仪,法国oldB-Mettravib公司产品;GT-7016-AR型气动式自动切片机、GT-7012-A型磨耗试验机和GT-7017-NM型老化试验箱,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 混炼工艺

胶料混炼分3段进行。

一段和二段混炼在密炼机中进行。一段混炼密炼室初始温度为60℃,转子转速为60 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 提压砣→炭黑、1/2白炭黑、1/2偶联剂、氧化锌、硬脂酸、白炭黑分散剂和芳炔油→压砣 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 提压砣→剩余1/2白炭黑、剩余1/2硅烷偶联剂、防老剂和防护蜡→压砣 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 提压砣→清扫→压砣 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 提压砣→排胶(温度低于150℃),室温下停放24 h;二段混炼密炼室初始温度为60℃,转子转速为40 r·min⁻¹,混炼工艺为:一段混炼胶 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 排胶(温度低于145℃),室温下停放24 h。

三段混炼在开炼机中进行,混炼工艺为:二段混炼胶→包辊(辊距4 mm) $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 促进剂和硫黄 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 左右各割刀3次→打三角包4次(最小辊距)→打卷4次(辊距4 mm)→下片。

1.5 性能测试

(1) 耐磨性能

采用GT-7012-A型磨耗试验机按照GB/T 1689—2014《硫化橡胶耐磨性能的测定(用阿克隆磨耗机)》测试。

(2) 动态力学性能

采用RPA2000橡胶加工分析仪对混炼胶和硫化胶进行应变扫描,测试频率为1.0 Hz,温度为60℃,应变为0.28%~100%。

采用VA3000型动态力学分析仪对硫化胶进行温度扫描,扫描方式为拉伸模式或薄膜双剪切模式,应变为5%,测试频率为1.0 Hz,温度范围为-85~+85℃,升温速率为3℃·min⁻¹。

(3) 其他性能均按照相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 加工性能

2.1.1 混炼能耗

白炭黑分散剂对胶料加工性能的影响如表1

所示。从表1可以看出:与1[#]配方胶料相比,2[#]~4[#]配方胶料的门尼粘度明显减小,挤出量增大,挤出速度加快,挤出温度和主机电流下降,说明添加3种白炭黑分散剂均能降低胶料混炼能耗,这是因为白炭黑分散剂具有软化剂的润滑和溶胀作用,可以降低胶料门尼粘度,增强胶料流动性,改善胶料加工性能;3[#]配方胶料的混炼加工性能较好。

表1 白炭黑分散剂对胶料混炼能耗的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼粘度 [ML(1+4)100℃]	80	64	61	66
挤出量/mm ³	1.420	1.656	1.775	1.519
挤出速度/(mm·s ⁻¹)	101.55	125.10	132.47	120.36
挤出温度/℃	109~115	104~109	103~107	106~110
主机电流/A	420~438	385~420	380~405	396~430

应注意的是,白炭黑分散剂用量不宜过大,以防止喷霜及损害胶料物理性能。

2.1.2 门尼粘度稳定性

随着停放时间延长,混炼胶的门尼粘度变化如表2所示。从表2可以看出:随着停放时间延长,2[#]配方胶料的门尼粘度呈减小趋势,其他3个配方胶料的门尼粘度呈先减小后增大的趋势,即出现门尼粘度反弹现象;3[#]配方胶料的门尼粘度较小,这也说明其混炼加工性能较好。

2.1.3 加工安全性

白炭黑分散剂对胶料门尼焦烧时间的影响如表3所示。从表3可以看出,与1[#]配方胶料相比,

表2 混炼胶停放时间对门尼粘度[ML(1+4)100℃]的影响

停放时间/d	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
2	112.9	107.4	97.6	103.1
5	105.2	99.9	92.6	98.7
10	106.9	99.8	94.4	99.8
20	108.4	97.2	98.3	103.7
25	111.6	96.9	98.1	102.9

表3 白炭黑分散剂对胶料门尼焦烧

时间(127℃)的影响 min

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
t_5	17.36	15.96	16.63	17.05
t_{35}	26.32	22.47	23.50	23.92
$t_{35}-t_5$	8.96	6.51	6.87	6.87

2[#]~4[#]配方胶料的 t_5 略有缩短,其中2[#]配方胶料的 t_5 和 $t_{35}-t_5$ 均最短,说明脂肪酸胺类白炭黑分散剂的胶料加工安全性相对较差。

2.1.4 硫化特性

白炭黑分散剂对胶料硫化特性的影响如表4所示。从表4可以看出,与1[#]配方胶料相比,3种白炭黑分散剂胶料的 t_{90} 和 $t_{90}-t_{10}$ 均缩短,这是因为白炭黑分散剂作为表面活性剂覆盖在白炭黑粒子表面,减少了白炭黑对促进剂的吸附,从而加快胶料硫化速度。

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
$F_L/(dN \cdot m)$	2.57	2.22	2.10	2.26
$F_{max}(dN \cdot m)$	18.64	19.77	19.86	19.76
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	16.07	17.55	17.76	17.50
t_{10}/min	2.69	2.51	3.52	3.81
t_{90}/min	17.71	13.14	12.63	15.57
t_{100}/min	39.51	23.74	30.31	39.69
$t_{90}-t_{10}/min$	15.02	10.63	9.11	11.76

2.2 物理性能

白炭黑分散剂对胶料物理性能的影响如表5所示。从表5可以看出,与1[#]配方胶料相比,2[#]~4[#]配方胶料的密度增大,阿克隆磨耗量减小,说明白炭黑分散剂能够很好地改善白炭黑在胶料中的分散性,胶料致密程度增大。

从表5还可以看出,与1[#]配方胶料相比,2[#]~4[#]配方胶料的撕裂强度增大,但热老化后撕裂强度

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
硫化胶性能				
(151℃×20 min)				
密度/(Mg·m ⁻³)	1.130	1.131	1.131	1.132
邵尔A型硬度/度	69	70	69	67
100%定伸应力/MPa	2.8	2.7	2.7	2.9
300%定伸应力/MPa	13.3	12.4	11.7	12.7
拉伸强度/MPa	16.4	15.6	16.1	15.4
拉伸伸长率/%	352	354	375	351
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	32	35	37	36
阿克隆磨耗量/cm ³	0.256	0.215	0.232	0.199
100℃×48 h老化后				
100%定伸应力/MPa	3.6	3.8	3.9	3.8
拉伸强度/MPa	15.2	16.0	13.8	15.5
拉伸伸长率/%	279	293	274	295
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	32	32	35	34

下降幅度较大,其中2[#]配方胶料的撕裂强度下降幅度最大,这可能与白炭黑分散剂HT254不含锌有关。

2.3 动态力学性能

2.3.1 RPA2000橡胶加工分析仪分析

填料-填料之间的网络结构反映填料的分散性。通常可用低应变下弹性模量与高应变下弹性模量的差值来表征填料-填料及聚合物-填料相互作用(即Payne效应)的填料网络化程度。一般用弹性模量(G')-应变曲线来分析白炭黑在胶料中的分散性。混炼胶的 G' -应变曲线如图1所示,硫化胶的 G' -应变曲线如图2所示。从图1和2可以看出:在2[#]~4[#]配方胶料中,添加白炭黑分散剂HST的4[#]配方胶料的Payne效应最强,说明胶料中白炭黑粒子之间网络化程度最大,白炭黑分散效果最差;添加白炭黑分散剂HT254和H60EF的2[#]和3[#]配方胶料的Payne效应相当,且均弱于4[#]配方胶料,这是因为白炭黑分散剂H60EF中含有一定量强极性

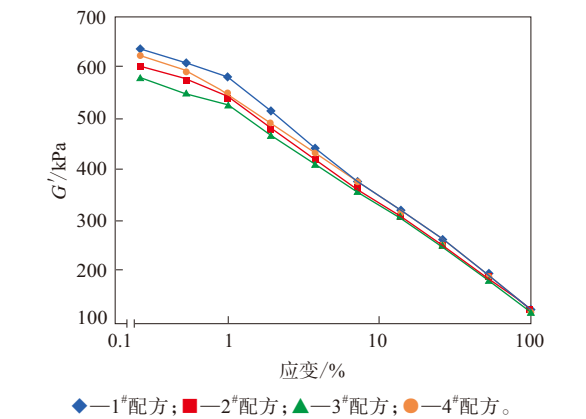


图1 混炼胶的 G' -应变曲线

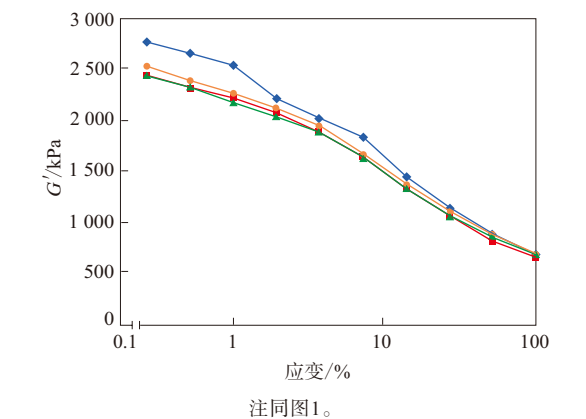


图2 硫化胶的 G' -应变曲线

钾皂,增大了白炭黑分散剂与白炭黑表面的亲和力,而白炭黑分散剂HT254中的一NH基团使白炭黑分散剂与白炭黑表面具有极强的亲和力,这都有助于减少白炭黑粒子重结聚,从而提高白炭黑在胶料中的分散性。

2.3.2 动态力学分析仪分析

硫化胶的损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线如图3所示,0和60℃时的 $\tan\delta$ 如表6所示。从图3和表6可以看出,与1[#]配方胶料相比,2[#]~4[#]配方胶料0℃时的 $\tan\delta$ 增大,60℃时的 $\tan\delta$ 减小,胶料的抗湿滑性能提高,滚动阻力降低。这是因为白炭黑分散剂与偶联剂Si69具有协同作用,进一步改善了白炭黑在胶料中的分散性,白炭黑填料粒子之间的摩擦生热减小,同时白炭黑与橡胶之间形成了结合力较强的稳定网络结构。

2.3.3 “魔三角”性能

滚动阻力、抗湿滑性能和耐磨性能被称为胎

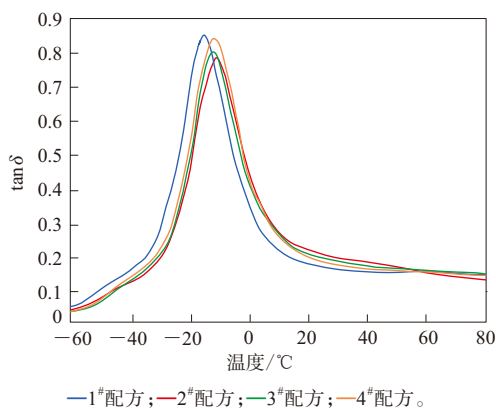


图3 硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

表6 硫化胶0和60℃时的 $\tan\delta$

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
0℃时的 $\tan\delta$	0.431 67	0.453 27	0.447 28	0.449 55
60℃时的 $\tan\delta$	0.161 37	0.149 60	0.148 55	0.144 61

面胶的“魔三角”性能。3种白炭黑分散剂胶料的“魔三角”性能如图4所示(图中数据越大,滚动阻力越低,抗湿滑性能和耐磨性能越好)。从图4可以看出:与1[#]配方胶料相比,2[#]~4[#]配方胶料的滚动阻力大幅降低,抗湿滑性能和耐磨性能大幅提高;3[#]配方胶料的“魔三角”性能最佳。

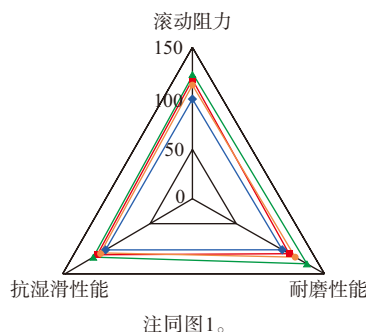


图4 3种白炭黑分散剂胶料的“魔三角”性能

3 结论

(1) 在轮胎胎面胶中添加白炭黑分散剂,可以降低混炼胶的混炼能耗和门尼粘度,加快胶料硫化速度,改善胶料加工性能。试验的3种分散剂中,脂肪酸胺类白炭黑分散剂HT254胶料的加工安全性较差,复合皂类白炭黑分散剂H60EF胶料的加工性能较好。

(2) 白炭黑分散剂HT254和H60EF与白炭黑表面具有极强的亲和力,有效提高白炭黑在胶料中的分散性。

(3) 白炭黑分散剂与偶联剂具有协同作用,可以显著改善白炭黑在胶料中的分散性,充分发挥白炭黑的补强作用,从而降低胶料滚动阻力,提高胶料抗湿滑性能和耐磨性能。

(4) 添加白炭黑分散剂H60EF的3[#]配方胶料综合性能最佳。

收稿日期:2015-09-15

Application of Different Types of Silica Dispersing Agents in the Tire Tread Compound

LI Jianbo, LI Yunfeng, GUO Qingfei, ZHANG Lin, ZHAO Hongxia

(Shandong Yanggu Huatai Chemical Co., Ltd., Yanggu 252300, China)

Abstract: In this paper, application of silica dispersing agents, HT254 (fatty amine), H60EF (mixture of

zinc soap and potassium soap) and HST (mixture of zinc soap and polyol ester), in the tire tread compound was presented. The experimental testing results showed that, with the addition of silica dispersing agent, the mixing energy consumption and Mooney viscosity of the tread compound were reduced, and the curing speed increased, indicating improved processing properties. The silica dispersing agent showed a synergistic effect with silane coupling agent, and thus the silica dispersion was further improved, the rolling resistance was reduced, wet skid resistance and abrasion resistance were improved. It was found that the effect of different dispersing agents was different and the overall properties of the compound with H60EF were the best.

Key words: silica dispersing agent; tread compound; fatty amine; soap mixture; mixture of zinc soap and polyester

2015年我国橡胶进出口概况

中图分类号: TQ33; F75 文献标志码: D

据中国海关统计, 2015年我国橡胶进出口情况如下。

(1) 天然橡胶

天然橡胶(不包括胶乳, 下同) 总进口量为235.92万t, 同比增长5.07%。其中, 技术分类天然橡胶(TSNR) 进口量为197.57万t, 同比增长3.11%; 天然橡胶烟胶片进口量为25.57万t, 同比降低17.99%; 其他初级形状天然橡胶进口量为12.78万t, 同比增长634.48%; 巴拉塔胶等及类似天然橡胶进口量为17.26万t, 同比降低48.59%。

天然橡胶总出口量为0.46万t, 同比降低74.30%。其中, TSNR出口量为0.09万t, 同比降低92.17%; 天然橡胶烟胶片出口量为0.32万t, 同比降低42.86%; 其他初级形状天然橡胶出口量为0.05万t, 同比降低28.57%; 巴拉塔胶等及类似天然橡胶出口量为24.36万t, 同比增长274.77%。

(2) 合成橡胶

包括丁苯热塑性弹性体(SBC) 在内的八大基本合成橡胶胶种(不包括胶乳, 下同) 总进口量为130.39万t, 同比增长3.61%。其中, 丁苯橡胶进口量为36.95万t, 同比增长12.58%; 聚丁二烯橡胶进口量为23.10万t, 同比增长11.65%; 丁基橡胶进口量为24.88万t, 同比降低7.47%; 丁苯热塑性弹性体C进口量为6.41万t, 同比增长69.58%; 丁腈橡胶进口量为8.25万t, 同比增长11.19%; 氯丁橡胶进口量为1.77万t, 同比降低10.15%; 乙丙橡胶进口量为26.48万t, 同比降低12.06%; 异戊二烯橡胶进

口量为2.55万t, 同比增长17.51%。

八大基本合成橡胶胶种总出口量为11.48万t, 同比降低16.93%。其中, 丁苯橡胶出口量为4.48万t, 同比降低29.89%; 聚丁二烯橡胶出口量为2.22万t, 同比降低10.48%; 丁基橡胶出口量为1.72万t, 同比增长50.88%; 丁苯热塑性弹性体出口量为1.61万t, 同比降低27.15%; 丁腈橡胶出口量为0.69万t, 同比增长2.99%; 氯丁橡胶出口量为0.18万t, 同比降低41.94%; 乙丙橡胶出口量为0.52万t, 同比增长18.18%; 异戊二烯橡胶出口量为0.06万t, 同比降低66.67%。

(3) 复合橡胶

复合橡胶(不包括胶乳, 下同) 总进口量为101.10万t, 同比降低36.95%。其中, 与炭黑等混合的未硫化复合橡胶进口量为19.08万t, 同比降低18.25%; 其他未硫化的复合橡胶板、片、带进口量为50.50万t, 同比降低51.65%; 其他未硫化的初级形状复合橡胶进口量为31.22万t, 同比降低3.19%; 未硫化的复合橡胶溶液及分散体进口量为0.30万t, 同比降低6.25%。

复合橡胶总出口量为3.87万t, 同比增长50.58%。其中, 与炭黑等混合的未硫化复合橡胶出口量为1.54万t, 同比增长79.07%; 其他未硫化的复合橡胶板、片、带出口量为2.18万t, 同比增长52.45%; 其他未硫化的初级形状复合橡胶出口量为0.13万t, 同比降低51.85%; 未硫化的复合橡胶溶液及分散体出口量为0.02万t, 同比增长50%。

(崔小明)