

加工助剂在白炭黑胎面胶中的应用

潘广丽¹,董彩丽¹,于国鸿¹,满辉刚²,范汝良²

(1. 山东成山轮胎股份有限公司,山东 荣成 264300;2. 莱茵化学(青岛)有限公司,山东 青岛 266043)

摘要:研究加工助剂莱茵塑分 ST 和 GT 对溶聚丁苯橡胶(S-SBR)/BR 胶料以及莱茵塑分 ST 用量对 S-SBR/乳聚丁苯橡胶(E-SBR)/BR 胶料性能的影响。结果表明,在 S-SBR/BR 胶料中加入莱茵塑分 ST 和 GT,可以降低胶料的门尼粘度,改善胶料的加工性能,对硫化胶的物理性能影响不大。在 S-SBR/E-SBR/BR 胶料中加入莱茵塑分 ST,可以显著改善胶料的加工性能,提高硫化胶的定伸应力和耐热老化性能;莱茵塑分 ST 用量为 4 份时,硫化胶的动态力学性能最佳。

关键词:加工助剂;SBR;BR;白炭黑;加工性能;动态力学性能;轮胎

中图分类号:TQ330.38⁺3/7;TQ333.1/2 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8171(2004)09-0535-04

新一代轿车轮胎胎面胶中含有溶聚丁苯橡胶(S-SBR)和 BR,并添加高活性白炭黑和偶联剂,在降低轮胎滚动阻力的同时,可提高轮胎的抗湿滑性能和冬季使用性能。近年来,国外轮胎公司加快了在这方面的研究与开发步伐,并对这一技术冠以不同名称,如米其林公司的“绿色轮胎”,大陆公司的“白炭黑技术”和固特异公司的“新胶料技术”。

这种新型白炭黑胎面胶生产工艺的关键是聚合物技术和填料/偶联剂体系。Nordesiek 首先提出“集成橡胶”的概念,将轮胎生产工艺与高分子化学结合起来。曾有专利^[1]指出,以白炭黑或炭黑/白炭黑与硅烷偶联剂的混合物为主的补强体系对轮胎性能有很大的影响。德国 Metzeler 公司以此为基础推出了被称为“蓝色轮胎”的冬用轮胎,但由于胶料的挤出和模压都很困难,1976 年该公司不得不停止生产这种轮胎。莱茵化学(青岛)有限公司开发出加工助剂莱茵塑分 ST 和 GT,它们的相对分子质量分布都是专门为白炭黑胶料而设计的。本工作研究这两种加工助剂在白炭黑胎面胶中的应用效果。

1 实验

1.1 原材料

S-SBR,牌号 Buna VSL 1955-S25,苯乙烯质

作者简介:潘广丽(1967-),女,山东威海人,山东成山轮胎股份有限公司工程师,学士,从事轮胎配方设计与生产管理工作。

量分数 0.25,玻璃化温度 -20 ℃,充油量 26 份;乳聚丁苯橡胶(E-SBR),牌号 Krylene 1500;BR,牌号 Buna CB23 和 CB24,德国拜耳公司产品。白炭黑,牌号 Ultrasil VN₃,比表面积为 130 m²·g⁻¹,德国德固萨公司产品。莱茵塑分 ST 和 GT,莱茵化学(青岛)有限公司产品。其它原材料均为市售工业品。

1.2 试验配方

(1)S-SBR/BR 胶料

S-SBR 88,BR(Buna CB24) 30,白炭黑 70,炭黑 N110 10,硅烷偶联剂 X50S 12.5,氧化锌 3,硬脂酸 1,芳烃油 20,防老剂 RD 1,防老剂 4020 1.5,莱茵蜡 654 1.5,促进剂 CZ 1.5,促进剂 D 2,硫黄 1.5,莱茵塑分 ST 或 GT 5。

(2)S-SBR/E-SBR/BR 胶料

S-SBR 37,E-SBR 35,BR(Buna CB23) 35,白炭黑 40,炭黑 N220 40,硅烷偶联剂 Si69 6.2,防老剂 4020 1.5,防老剂 RD 1.5,莱茵蜡 654 1.5,氧化锌 3,硬脂酸 1,芳烃油 8,硫黄 1.5,促进剂 CZ 1.5,促进剂 D 2.5,莱茵塑分 ST 变量。

1.3 主要设备与仪器

Farrel BR 密炼机,德国法雷尔公司产品;T2000 型电子拉力机和 MDR2000 型门尼粘度计,美国孟山都公司产品;ODR2000 型硫化仪,美

国埃迩法公司产品;DMA 型动态粘弹谱仪,德国耐驰公司产品;Lastogrrph-67.8S 型流变硫化仪,德国 Gottfer 公司产品。

1.4 混炼工艺

混炼分三段进行,具体过程如下。

一段混炼在密炼机中进行,加料顺序为:生胶
 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 炭黑、1/2 白炭黑、1/2 硅烷偶联剂、氧化锌、硬脂酸、莱茵塑分和芳烃油
 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 1/2 白炭黑、1/2 硅烷偶联剂、防老剂、莱茵蜡
 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 清扫压砷 $\rightarrow$ 混炼
 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 排胶(温度低于 130 ℃),室温下存放 24 h。

二段混炼在密炼机中进行,加料顺序为:一段混炼胶
 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 排胶(温度低于 130 ℃),室温下存放 24 h。

三段混炼在 X(S)K-160 型开炼机中进行,加料顺序为:二段混炼胶、促进剂、硫黄
 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 下料(温度低于 110 ℃)。

1.5 性能测试

- (1)采用流变硫化仪测试 160 ℃下胶料的挤出量和挤出速度。
- (2)硫化胶的物理性能按相应的国家标准进行测试。
- (3)动力学学性能采用动态粘弹谱仪测试,测试条件为:频率 10 Hz,温度范围 -50~+100 ℃,升温速率 50 ℃·min⁻¹,最大动态负荷 4 N,最大振幅 60 mm,测试温度 0 和 60 ℃。

2 结果与讨论

2.1 莱茵塑分 ST 和 GT 对 S-SBR/BR 胶料性能的影响

2.1.1 加工性能

白炭黑胎面胶的加工性能主要受其粘度的影响,而胶料的粘度又受剪切速率和硫化程度的制约:剪切速率增大,胶料的粘度急剧下降;硫化开始后胶料的粘度又迅速上升。德国 Gottfer 公司开发了一种特殊设备——流变硫化仪,它可测定白炭黑胶料在实际加工过程中的流动性能,提供胶料的流动和硫化性能参数^[2],很适合用来研究加工助剂对白炭黑填充 S-SBR/BR 胶料性能的

影响。

莱茵塑分 ST 和 GT 对 S-SBR/BR 胶料加工性能的影响如表 1 所示。

表 1 莱茵塑分 ST 和 GT 对 S-SBR/BR 胶料加工性能的影响

项 目	空白	ST	GT
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	40	32	33
挤出量/mm ³	1 362	1 762	1 807
挤出速度/(mm ³ ·s ⁻¹)	99.25	133.00	135.00

从表 1 可以看出,与空白试样相比,加入莱茵塑分 ST 和 GT 胶料的门尼粘度有所下降,挤出量和挤出速度均有较大提高。可见,这两种加工助剂对 S-SBR/BR 胶料加工性能的改善效果十分显著。

2.1.2 硫化特性

莱茵塑分 ST 和 GT 对 S-SBR/BR 胶料硫化特性的影响如表 2 所示。

表 2 莱茵塑分 ST 和 GT 对 S-SBR/BR 胶料硫化特性的影响

项 目	空白	ST	GT
门尼焦烧时间(120 ℃)/min			
<i>t</i> ₅	24	28	24
<i>t</i> ₃₅	35	38	36
硫化仪数据(160 ℃)			
<i>t</i> ₁₀ /min	1.48	2.56	2.52
<i>t</i> ₉₀ /min	6.08	6.32	6.36

从表 2 可以看出,在 S-SBR/BR 胶料中加入莱茵塑分 ST 和 GT,可使胶料的门尼焦烧时间和硫化速度有所延迟,同时可改善胶料的加工性能。

2.1.3 物理性能

莱茵塑分 ST 和 GT 对 S-SBR/BR 硫化胶物理性能的影响如表 3 所示。

从表 3 可以看出,在 S-SBR/BR 胶料中加入

表 3 莱茵塑分 ST 和 GT 对 S-SBR/BR 硫化胶物理性能的影响

项 目	空白	ST	GT
邵尔 A 型硬度/度	58	59	57
100%定伸应力/MPa	1.99	2.19	1.97
300%定伸应力/MPa	8.40	8.34	6.96
回弹值/%	39	37	37

注:硫化条件为 160 ℃×6 min。

莱茵塑分 ST,硫化胶的邵尔 A 型硬度和 100%定伸应力略有提高,300%定伸应力和回弹值略有下降;而加入莱茵塑分 GT,硫化胶的邵尔 A 型硬度、定伸应力和回弹值均略有下降。

2.2 莱茵塑分 ST 用量对 S-SBR/E-SBR/BR 胶料性能的影响

2.2.1 加工性能

莱茵塑分 ST 用量对 S-SBR/E-SBR/BR 胶料加工性能的影响如表 4 所示。

表 4 莱茵塑分 ST 用量对 S-SBR/E-SBR/BR 胶料加工性能的影响

项 目	莱茵塑分 ST 用量/份					
	0	1	2	3	4	5
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	90	85	81	74	72	67
挤出量/mm ³	372	420	477	660	730	748
挤出速度/(mm ³ ·s ⁻¹)	12.7	13.0	14.7	19.2	21.0	20.0

从表 4 可以看出,随着莱茵塑分 ST 用量的增大,S-SBR/E-SBR/BR 胶料的门尼粘度逐渐减小,挤出量和挤出速度(莱茵塑分 ST 用量为 5 份时除外)逐渐增大。这是由于莱茵塑分 ST 属于内润滑剂,是一类可溶于橡胶的加工助剂,类似于软化剂,可使生胶溶胀,减小橡胶大分子链的内聚力,减轻内摩擦,在剪切应力的作用下,聚合物分子链通过加工助剂的作用而变短,因此可降低胶料的门尼粘度。当莱茵塑分 ST 用量为 4 份时,胶料的挤出量增大 96.2%,挤出速度提高 65.4%,可见莱茵塑分 ST 对 S-SBR/E-SBR/BR 胶料加工性能的改善效果十分明显。

2.2.2 硫化特性

莱茵塑分 ST 用量对 S-SBR/E-SBR/BR 胶料硫化特性的影响如表 5 所示。

从表 5 可以看出,莱茵塑分 ST 用量对 S-SBR/E-SBR/BR 胶料的门尼焦烧时间影响不大,说明莱茵塑分 ST 对混炼胶的操作安全性并无影响。随着莱茵塑分 ST 用量的增大,S-SBR/E-SBR/BR 胶料的 $t_{90}-t_{10}$ 略有延长, M_H-M_L 值略有增大(莱茵塑分 ST 用量为 5 份时除外)。

2.2.3 物理性能

莱茵塑分 ST 用量对 S-SBR/E-SBR/BR 硫化胶物理性能的影响如表 6 所示。

表 5 莱茵塑分 ST 用量对 S-SBR/E-SBR/BR 胶料硫化特性的影响

项 目	莱茵塑分 ST 用量/份					
	0	1	2	3	4	5
门尼焦烧时间(120℃)/min						
t_5	18	19	18	19	19	17
t_{35}	23	23	22	24	23	22
硫化仪数据(160℃)						
t_{10}/min	1.4	1.6	1.8	2.0	2.2	2.1
t_{90}/min	5.9	6.1	6.4	6.8	7.1	8.1
$t_{90}-t_{10}/\text{min}$	4.5	4.5	4.6	4.8	4.9	6.0
$M_H-M_L/(\text{N}\cdot\text{m})$	0.92	0.95	0.97	1.06	1.07	1.04

表 6 莱茵塑分 ST 用量对 S-SBR/E-SBR/BR 硫化胶物理性能的影响

项 目	莱茵塑分 ST 用量/份					
	0	1	2	3	4	5
硫化胶性能(160℃× t_{90})						
邵尔 A 型硬度/度	72	73	72	72	71	70
100%定伸应力/MPa	3.0	3.1	3.5	3.3	3.5	3.1
300%定伸应力/MPa	11.7	11.8	13.3	11.7	12.5	11.4
拉伸强度/MPa	19.7	18.4	17.9	17.8	18.4	17.9
拉断伸长率/%	451	398	451	449	449	435
回弹值/%	27	27	26	26	27	27
100℃×72 h 热空气老化后						
邵尔 A 型硬度/度	80	77	78	77	76	76
拉伸强度/MPa	16.7	17.7	14.5	16.0	16.6	15.9
拉断伸长率/%	251	255	257	296	276	251
回弹值/%	34	35	35	35	36	36

从表 6 可以看出,在 S-SBR/E-SBR/BR 胶料中加入莱茵塑分 ST,硫化胶的 100%定伸应力略有增大,当加入 2 份莱茵塑分 ST,硫化胶的 300%定伸应力最大,拉断伸长率与空白试样相当。加入莱茵塑分 ST 还可改善胶料的耐热老化性能。

2.2.4 动态力学性能

莱茵塑分 ST 用量对 S-SBR/E-SBR/BR 硫化胶动态力学性能的影响如表 7 所示。

从表 7 可以看出,温度为 0℃时,加入 1~4 份莱茵塑分 ST 硫化胶的 $\tan\delta$ 值明显增大,说明 S-SBR/E-SBR/BR 硫化胶的抗湿滑性能有所提高;温度为 60℃时,加入 4~5 份莱茵塑分 ST 硫化胶的 $\tan\delta$ 值略有减小,说明 S-SBR/E-SBR/BR 硫化胶的滚动阻力有所下降。可见,当莱茵塑分 ST 用量为 4 份时硫化胶的动态力学性能最佳。

3 结论

(1)在 S-SBR/BR 白炭黑胎面胶中加入莱茵

表 7 莱茵塑分 ST 用量对 S-SBR/E-SBR/BR 胶料
动态力学性能的影响

项 目	莱茵塑分 ST 用量/份					
	0	1	2	3	4	5
温度 0 ℃						
tanδ	0.337	0.378	0.354	0.352	0.368	0.333
E* /MPa	42.9	36.3	47.7	45.1	45.4	46.6
E' /MPa	40.7	33.9	44.9	42.6	42.6	44.2
E'' /MPa	13.7	12.8	15.9	15.0	15.7	14.7
温度 60 ℃						
tanδ	0.226	0.228	0.234	0.237	0.224	0.219
E* /MPa	11.8	10.5	13.1	12.6	11.1	11.4
E' /MPa	11.5	10.3	12.7	12.1	10.8	11.1
E'' /MPa	2.6	2.3	2.9	2.9	2.4	2.4

注: E*—复数模量; E'—储能模量; E''—损耗模量。

塑分ST和GT,可以降低胶料的门尼粘度,提高

胶料的挤出量和挤出速度,明显改善胶料的加工性能,但对硫化胶的物理性能影响不大。

(2)在 S-SBR/E-SBR/BR 白炭黑胎面胶中加入莱茵塑分 ST,可以降低胶料的门尼粘度,提高胶料的挤出量和挤出速度及硫化胶的定伸应力,改善硫化胶的耐热老化性能。莱茵塑分 ST 用量为 4 份时,S-SBR/E-SBR/BR 硫化胶的动态力学性能最佳。

参考文献:

[1] Metzeler. Blue Tire[P]. Germany:DBP 335 726,1973-05-10.
[2] Michelin. Green Tire Technology[P]. French:EP 0 051 227 B1,1995-07-25.

收稿日期:2004-04-09

Application of processing aids in silica-filled tread compound

PAN Guang-li¹, DONG Cai-li¹, YU Guo-hong¹, MAN Hui-gang², FAN Ru-liang²

[1. Shandong Chengshan Tire Co., Ltd,Rongcheng 264300,China;2. RheiChemie (Qingdao) Ltd,Qingdao 266043,China]

Abstract: The influences of the processing aids Aktiplast ST and GT on the properties of S-SBR / BR compound and the additional level of Aktiplast ST on the properties of S-SBR/E-SBR/BR compound were investigated. The results showed that the Mooney viscosity of compound lowered and the processibility improved by adding Aktiplast ST and GT in S-SBR/BR compound resulting in little effect on physical properties of vulcanizate;the processibility of compound improved significantly and the modulus and heat aging resistance of vulcanizate increased;and the vulcanizate with the optimum dynamic properties was obtained by adding 4 phr of Aktiplast ST to rubber compound.

Keywords: processing aid;SBR;BR;silica;processibility;dynamic properties;tire

吉化“提高 SBR 聚合转化率研究”
项目通过验收

中图分类号:TQ333.1 文献标识码:D

日前,由中国石油吉林石化分公司研究院与中国石油吉林石化分公司有机合成厂共同承担的“提高 SBR 聚合转化率的研究”项目正式通过专家验收。专家们一致认为所开发的提高 SBR 聚合转化率技术具有一定的创新性,通过调整聚合方案、调整相关助剂加入量及加入方式,在有效控制胶乳稳定性和体系粘度的情况下,使聚合转化率由 62%提高到 70%,生产的 SBR 各项性能指标符合 GB/T 8656—1998 的要求。

吉林石化分公司有机合成厂 SBR 装置原生

产能力为 9 万 t·a⁻¹,分 A 和 B 两条生产线,为满足国内市场对 SBR 日益增长的需求,该厂扩建了一条 5 万 t·a⁻¹的 C 生产线,成为国内最大的 E-SBR 生产装置。此次扩建的 C 生产线欲采用“快速高转化率”新技术,即聚合转化率为 70%,同时反应时间控制在 12 h 以内,采用新技术可使装置生产能力提高 10%。若 3 条生产线全部采用此技术,可使总生产能力提高到 15 万 t·a⁻¹以上,每年多创产值超亿元。同时,该项目的开发成功为吉林石化分公司 SBR 装置技术水平的提高奠定了坚实的基础。

(中国石油吉林石化分公司研究院
张晓君 宋立新供稿)