

几种橡胶加工助剂在轮胎中的应用研究

唐兴朝 冯耀岭

(河南轮胎厂, 焦作 454003)

摘要 对 M-40, T4, T311, Z-210 和增塑剂 A 等加工助剂在轮胎中的应用进行了试验研究。结果表明, 这些加工助剂能有效提高炭黑分散度, 降低混炼胶粘度, 改善胶料加工工艺性能, 同时可使成品轮胎耐久性能提高 6%~7%。加工助剂对胶料有一定的软化作用, 并可缩短胶料焦烧时间。

关键词 加工助剂, 橡胶, 轮胎, 炭黑分散度, 粘度

随着橡胶工业的不断发展, SR 的用量越来越大, 补强炭黑及其它填料的用量也随之增大。同时, 配方中更多地采用了不同生胶并用。这给胶料加工带来了困难, 如炭黑分散不均、胶料门尼粘度高、设备能耗大、挤出及压延温度高、易焦烧等。因此, 各种橡胶加工助剂的应用越来越受到人们的重视。

橡胶加工助剂一般为脂肪酸盐与各种添加剂的混合物。脂肪酸按所含双键的多少可分为饱和型和不饱和型两种; 盐类有锌盐、镁盐和钴盐等。而添加剂多种多样, 大多为树脂类添加剂。不同加工助剂改善性能的侧重点也不同: 有的侧重促进炭黑分散, 有的侧重改善胶料后续加工性能, 有的侧重提高胶料某些物理性能。无论何种加工助剂, 在橡胶加工过程中均起内润滑作用, 以减少橡胶大分子链间的内摩擦, 降低混炼胶粘度, 促进炭黑及其它小料在橡胶中的分散, 改善胶料的均一性及加工工艺性能, 而它们对橡胶大分子链本身不产生破坏作用。我厂对几种加工助剂进行了应用试验研究, 现介绍如下。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 3[#] 烟胶片, 进口产品; SBR1500, 齐鲁石化公司产品; BR, 北京燕山石化公司产

品; 炭黑 N234, 天津炭黑厂产品; T4, T311 加工助剂, 台湾统景公司产品; M-40 分散剂, 台湾首立公司产品; Z-210 加工助剂, 北京橡胶工业研究设计院产品; 增塑剂 A, 武汉涇河化工厂产品; RFI-2 加工助剂, 浙江兰溪市拜高化工有限公司提供; 其它为生产常用原材料。

1.2 主要设备和仪器

本伯里 1.57 L 密炼机; PN370 密炼机; XM-140/20 密炼机; 160 ×20 开炼机; XQ-250 橡胶拉力试验机; 140 t 平板硫化机; 仿 Z116 弹性试验机; CP-25 冲片机; M-1500 门尼粘度计; MH-74 磨耗机; PL-140 疲劳试验机; R-100S 硫化仪; 40 倍光学显微镜。

1.3 试样制备

小配合试验胶料在本伯里 1.57 L 密炼机中加工, 转子转速为 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。加工助剂与生胶一起加入, 混炼周期为 6.5 min。硫黄、促进剂在 160 ×20 开炼机上加入, 最后薄通 3 次下片。

大配合母胶在 PN370 密炼机中加工。加工助剂随小料一起加入, 二段加硫黄在 XM-140/20 密炼机中进行。

1.4 测试

胶料各项物理性能测试按常规试验方法进行。胶料炭黑分散度测试: 用刀片切取 15 mm ×5 mm ×2 mm 混炼胶, 然后放在 40 倍显微镜下观察断面情况并定级。成品耐久性

作者简介 唐兴朝, 男, 1967 年出生。高级工程师。1989 年毕业于北京化工学院(现北京化工大学)高分子系。从事配方设计和工艺管理工作。已发表论文 2 篇。

试验:取1条9.00-20 16PR轮胎,在机床上按常规方法跑坏为止。

2 结果与讨论

2.1 小配合试验

考虑到加工助剂对炭黑分散有促进作用,但其价格较高,在胎冠胶配方中应用加工助剂的同时,增大炭黑和芳烃油的用量做小配合试验。试验结果如表1所示。

从表1可以看出,几种加工助剂对胶料的强伸性能影响相当。Z-210对降低胶料门

尼粘度最明显,RFJ-2最差。T4与T311并用时,硫化胶100 ×24 h老化前、后的耐磨耗性最好;不足之处是影响胶料门尼焦烧和硫化速度,使焦烧时间缩短、硫化速度加快。据介绍,T4为分散型加工助剂,而T311为改善后续加工型加工助剂,两者并用有利于改善胶料的综合性能。T4与T311均为不饱和酸盐,活性较高。加工助剂用量为1~2份时,配方中促进剂用量应减少25%左右。

表1 应用不同加工助剂降低胎冠胶含胶率的小配合试验结果

项 目	Z-210 1.5份															
	门尼粘度[ML(1+4) 100]	62.0				68.5				64.0				64.2		
门尼焦烧时间/min	33.08				33.33				34.75				29.25			
硫化仪数据(137)																
$M_L/(N \cdot m)$	1.65				1.86				1.74				1.82			
$M_H/(N \cdot m)$	6.45				6.53				6.23				6.55			
t_s/min	12.50				13.83				13.92				12.00			
t_{90}/min	28.50				29.00				29.00				24.83			
硫化时间(137)/min	30	40	50	80	30	40	50	80	30	40	50	80	30	40	50	80
拉伸强度/MPa	16.8	17.0	16.6	15.9	17.3	17.0	16.8	16.4	16.9	16.0	16.3	15.7	16.9	16.0	16.7	16.3
扯断伸长率/%	470	450	465	455	480	445	460	460	510	440	490	460	450	420	450	450
300%定伸应力/MPa	9.6	10.3	9.6	9.6	10.0	10.4	10.0	9.6	9.0	9.8	9.0	8.9	10.4	10.8	10.1	10.0
扯断永久变形/%	14	13	14	11	15	13	13	12	16	14	15	14	14	11	14	13
邵尔A型硬度/度	67	68	68	67	66	68	66	67	65	67	66	65	68	68	67	66
回弹值/%	33	34	33	32	33	33	33	32	33	34	32	32	35	34	34	31
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	91	88	93	80	91	89	91	87	89	94	88	78	94	87	88	82
阿克隆磨耗量*/cm ³	0.042/0.144				0.051/0.082				0.048/0.110				0.035/0.084			

注: *100 ×24 h老化前后数值(硫化时间80 min)。

基本配方:NR 40;SR 60;活化胶粉 10;硫化剂 2.7;氧化锌 4;硬脂酸 2;防老剂 3;炭黑 65;芳烃油 15;加工助剂 变量。

2.2 大配合试验

为考察不同加工助剂对混炼工艺及胶料性能的影响,在正常胎冠胶生产配方中分别加入1.5份加工助剂。混炼在PN370密炼机中进行,加工助剂与生胶、小料一起加入。采用相同时间微机自动控制炼胶工艺,打印机记录工艺情况。试验结果如表2所示。

从表2可以看出,与空白胶料相比,加入

加工助剂的胶料炭黑分散度数字等级提高0.5~1.0;门尼粘度均有不同程度降低,其中加入Z-210、增塑剂A的降幅较大;门尼焦烧时间缩短,硫化速度略有加快;拉伸强度和300%定伸应力略有下降,但降幅不大。这是因为加工助剂作为内润滑剂对胶料具有一定的软化作用;从微机打印记录统计结果看,在相同的混炼时间下,排胶温度略有下降,但功

表 2 几种加工助剂应用于胎冠胶中的大配合试验结果

项 目	正常胎冠胶		M-40		T311/ 增塑剂 A		M-40/ 增塑剂 A		Z-210		增塑剂 A							
	料(空白)		1.5 份		1.0/0.5		1.0/0.5		1.5 份		1.5 份							
门尼粘度[ML(1 + 4)100]	63		60		61		63		59.5		55.5							
门尼焦烧时间/ min	43.17		39.33		38.25		41.92		37.58		38.50							
硫化仪数据(137)																		
M_L /(N·m)	1.62		1.48		1.55		1.58		1.53		1.40							
M_H /(N·m)	6.30		5.70		5.81		6.21		6.20		5.70							
t_s /min	17.92		16.92		16.00		17.00		16.50		16.67							
t_{90} /min	34.50		34.83		34.00		33.67		33.83		40.00							
炭黑分散度	6.0		6.5		6.5		7.0		6.5		6.5							
每车胶料能耗/(kW·h)	22.80		23.23		23.13		22.57		22.70		22.33							
排胶温度/	154		151		152		150		150		149							
硫化时间(137)/min	40	80	120	40	80	120	40	80	120	40	80	120	40	80	120	40	80	120
拉伸强度/MPa	16.5	18.0	17.2	17.2	17.2	16.4	17.6	17.6	16.0	17.7	17.3	17.1	17.2	17.6	16.9	17.3	16.5	16.7
扯断伸长率/%	485	520	495	585	535	570	555	540	530	505	510	525	520	525	510	560	530	550
300%定伸力/MPa	8.8	8.9	8.6	7.3	7.3	7.1	8.0	8.2	7.1	8.8	8.6	8.0	8.7	8.7	8.2	7.6	7.7	7.7
扯断永久变形/%	13	12	12	16	14	14	16	15	13	13	11	12	14	13	11	17	14	13
邵尔 A 型硬度/度	62	63	62	60	59	60	61	61	59	62	61	61	63	61	62	62	62	62
回弹值/%	34	34	32	34	33	32	33	33	32	34	34	33	34	33	33	34	32	32
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	97	100	105	93	94	95	94	95	91	103	105	104	100	98	103	96	94	94
阿克隆磨耗量*/cm ³	0.046/0.119		0.080/0.116		0.052/0.144		0.050/0.119		0.080/0.137		0.090/0.162							

注: *同表 1。

基本配方:NR 40;SR 60;炭黑 55;硫化剂 2.3;防老剂 3;填料 8;芳烃油 7.5;其它 8.5;加工助剂 变量。

率消耗变化不大。如欲降低功率消耗,需缩短炼胶周期或较大幅度降低混炼温度,但需保证胶料炭黑分散度不降低。

2.3 成品试验

为了考察加工助剂对轮胎成品耐久性的影响,选取首立公司提供的 M-40 及武汉涇河化工厂生产的增塑剂 A 分别加入到载重轮胎胎冠、胎面基部和缓冲层胶中,挤出大料并取 1 条 9.00 - 20 16PR 成品轮胎做耐久性试验。试验结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出,与空白胶料相比,加入

M-40 和增塑剂 A 后胶料分散度、缓冲层粘合强度提高,门尼粘度下降。胶料的其它物理性能变化不明显。此规律与表 2 所示试验结果相同。

加入 M-40/ 增塑剂 A 的胶料挤出后胎面半成品表面光滑平整,断面致密。用红外温度计测得挤出出口温度下降 3~4 ,胶料加工性能得到明显改善。成品耐久性试验时间达 96.50 h,比正常轮胎提高 6%~7%。加工助剂能使炭黑分散性得以改进,对提高成品耐久性性能具有一定的效果。

表3 M-40及增塑剂A应用于胎冠、胎面基部、缓冲层胶中的大配合和成品试验结果

项 目	胎冠胶						胎面基部胶						缓冲胶																							
	空白胶料						M-40/增塑剂 A 1.0/0.5						空白胶料						M-40 1.5份																	
门尼粘度[ML(1 + 4)100]	67.5						58.0						54.0						53.0						47.5						48.0					
门尼焦烧 时间/min	35.25						33.17						37.50						35.25						19.08						20.25					
炭黑分散度	6.5						7.0						7.5						8.0						6.0						7.0					
硫化时间(137))/min	40	80	120	40	80	120	40	60	80	40	60	80	20	30	60	20	30	60	40	60	80	40	60	80	20	30	60	20	30	60						
拉伸强度/ MPa	18.9	18.3	18.5	19.1	18.2	18.2	19.7	18.7	18.5	20.0	19.3	18.9	24.0	23.8	22.3	25.3	23.8	23.0	18.9	18.3	18.5	19.1	18.2	18.2	19.7	18.7	18.5	20.0	19.3	18.9	24.0	23.8	22.3	25.3	23.8	23.0
扯断伸长 率/%	570	530	545	575	535	540	525	520	510	525	520	500	570	540	520	600	550	530	570	530	545	575	535	540	525	520	510	525	520	500	570	540	520	600	550	530
300%定伸应 力/MPa	8.5	8.8	8.2	7.7	8.3	8.0	9.1	8.9	8.7	9.5	9.1	9.1	9.3	10.5	10.1	9.1	9.8	9.9	8.5	8.8	8.2	7.7	8.3	8.0	9.1	8.9	8.7	9.5	9.1	9.1	9.3	10.5	10.1	9.1	9.8	9.9
扯断永久变 形/%	19	15	15	19	14	14	11	9	8	11	9	8	23	20	15	21	19	16	19	15	15	19	14	14	11	9	8	11	9	8	23	20	15	21	19	16
邵尔 A 型硬 度/度	66	67	66	63	65	65	59	60	59	58	59	59	62	64	63	61	62	62	66	67	66	63	65	65	59	60	59	58	59	59	62	64	63	61	62	62
回弹值/%	32	31	30	34	34	33	45	45	42	45	45	44	47	48	46	48	48	48	32	31	30	34	34	33	45	45	42	45	45	44	47	48	46	48	48	48
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	100	113	110	95	103	107	108	98	95	109	104	104	—	—	—	—	—	—	100	113	110	95	103	107	108	98	95	109	104	104	—	—	—	—	—	—
疲劳因数(拉 伸至200%, 10万次)	—						—						1.02						1.03						—						—					
半成品粘合 强度/ (kN·m ⁻¹)	—						—						—						—						6.2						7.0					
阿克隆磨耗量*/ cm ³	0.099/0.194						0.074/0.256						—						—						—						—					
成品耐久性 试验时间/h	90.58(正常轮胎)/96.50(试验轮胎)																																			

注: *同表1。

3 结论

(1) M-40, T4, T311, Z-210 和增塑剂 A 等加工助剂能有效提高胶料炭黑分散度,降低混炼胶粘度及挤出生热,明显提高胶料的加工工艺性能。

(2) 在载重轮胎胎冠、胎面基部及缓冲层胶料中加入 1~2 份加工助剂,对提高成品耐久性能有一定作用,可使耐久性能提高 6%~7%。

(3) 使用加工助剂后,胶料的门尼焦烧时间缩短。同时,作为内润滑剂,加工助剂对胶料有一定的软化作用。

(4) 使用加工助剂后,可适当缩短混炼周期,从而可提高生产效率、降低功率消耗。由于加工助剂的价格较高,在实际使用中需综合考虑胶料的成本和性能。在一些高填充、高硬度、高粘度、高 SR 用量的胶料配方中,加工助剂具有一定的使用价值。

收稿日期 1998-04-09