

新型塑解剂 Z-230 在 NR 胶料中的应用

胡群绪,杨桂清,坚双喜

(银川佳通长城轮胎有限公司,宁夏 银川 750011)

摘要:研究新型塑解剂 Z-230 在 NR 胶料中的应用效果。试验结果表明,应用塑解剂 Z-230,可有效降低 NR 塑炼胶的门尼粘度,增大塑炼胶的塑性,缩短塑炼时间,减小密炼机能耗,对 NR 胶料硫化特性、硫化胶物理性能及轮胎成品性能无不利影响。

关键词:塑解剂;NR;塑炼;混炼

中图分类号:TQ330.38⁺7;TQ332 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8171(2004)06-0329-04

新型塑解剂 Z-230 是一种以金属螯合物为有效主体,辅以活性剂和分散剂等载体物质的通用型复合化学塑解剂,在橡胶塑炼时,受热、氧作用产生的游离基能有效地引发与促进橡胶大分子的断裂,同时封闭和保护橡胶分子链断裂所生成的自由基,使其丧失活性,不再重新聚合形成大分子,因而可以显著加速生胶塑炼过程,缩短塑炼时间,降低能耗,并减小弹性复原,提高橡胶塑性的稳定性。本工作研究了新型塑解剂 Z-230 在 NR 胶料中的应用效果。

1 实验

1.1 原材料

NR,1[#]标准胶,云南农垦公司产品;3[#]烟胶片,泰国产品。塑解剂 Z-230,北京中橡科达橡胶材料有限公司产品。其它材料均为橡胶工业常用原材料。

1.2 配方

1.2.1 塑炼胶

试验配方 A₁:NR 100,塑解剂 Z-230 0.1;
A₂:NR 100,塑解剂 Z-230 0.2。

对比配方 B₁:NR 100;B₂:NR 100,塑解剂 SJ-103 0.1。

以上 NR 均为 3[#]烟胶片。

1.2.2 混炼胶

(1)胎冠胶

试验配方 C₁:NR(A₂塑炼胶) 50,BR 50,

炭黑 53,硬脂酸 2.5,氧化锌 3,石蜡 1.5,防老剂 3,操作油 6.5,硫黄、促进剂 2.1。

正常生产配方 C₂ 中 NR 采用 B₂ 塑炼胶,其它均同试验配方。

(2)缓冲胶

试验配方 D₁:NR(1[#]标准胶+A₂塑炼胶) 85,BR 15,炭黑 42,硬脂酸 2,氧化锌 5,防老剂 3,操作油 5.5,硫黄、促进剂 3.05。

正常生产配方 D₂ 中 NR 采用 1[#]标准胶与 B₂ 塑炼胶并用,其它均同试验配方。

1.3 试验设备与仪器

XK-160 型开炼机和 XM-140/20 型密炼机,广东湛江机械厂产品;GK270 型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;T-10 型电子拉力机和 2000 型无转子硫化仪,美国孟山都公司产品;M200E 型门尼粘度仪,北京市友深电子仪器厂产品;WS-1 型橡胶威廉氏可塑性试验机,上海化工机械四厂产品;EVR-1290G 型电子无笔记录仪,北京市弗米特测试技术研究所产品。

1.4 生产工艺

1.4.1 小配合试验

塑炼工艺顺序为:生胶→薄通 5 min(薄通 0.5 min 时加入塑解剂)→折叠胶片、压片捣炼 0.5 min(辊距 8 mm)→下片。辊温为 60 ℃、塑炼时间为 8 min 的塑炼胶用于胎冠胶配方;辊温为 120 ℃、塑炼时间为 8 min 的塑炼胶用于缓冲胶配方。

1.4.2 大配合试验

(1)塑炼在 XM-140/20 型密炼机中进行。第

1 方案:加入生胶和塑解剂,塑炼时间为 8 min,塑炼至 3 和 5 min 时压砣各提起一次,压砣悬置时间为 5 s;第 2 方案:加入生胶和塑解剂,塑炼时间为 10 min,塑炼 3 和 5 min 时压砣各提起一次,压砣悬置时间为 5 s。

为避免和减小因机台设备、密炼机冷却系统、压砣压力及生胶块烘胶程度等的差异,对比配方和试验配方采取同批次生胶、同时间投入同一烘胶房、同时间切胶、先后衔接在同一机台上生产的方法。密炼机排胶后,胶料在开炼机(辊距为 7 mm)上割起落刀薄通 4 遍即下片冷却,当下片至平车上的胶料仅能完全包覆辊筒时割取塑炼胶试样。

(2)混炼在 GK270 型密炼机中进行。母炼胶加料顺序为:生胶、小料 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 2/3 炭黑 $\xrightarrow{35\text{ s}}$ 另 1/3 炭黑 $\xrightarrow{15\text{ s}}$ 操作油 $\xrightarrow{10\text{ s}}$ 提砣(5 s) $\xrightarrow{\text{加压至 } 155\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 排胶。密炼机转子转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼起始温度为 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。终炼胶工艺顺序为:母炼胶、硫黄、促进剂 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 浮砣(5 s) $\xrightarrow{40\text{ s}}$ 浮砣(5 s) $\xrightarrow{15\text{ s}}$ 浮砣(5 s) $\xrightarrow{110\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 排胶。密炼机转子转速为 $20\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼起始温度为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

塑解剂 Z-230 的理化性质测试结果见表 1。

从表 1 可以看出,塑解剂 Z-230 的各项理化性质测试结果均符合企业标准要求。

2.2 小配合试验

2.2.1 塑炼试验

小配合生胶塑炼试验是在相同的辊距、辊筒冷却条件(如辊筒冷却水开关阀门搬转角度)和转

表 1 塑解剂 Z-230 的理化性质测试结果

项 目	实测值	指标 ¹⁾
外观	淡灰色粉末	淡灰色粉末
325 目筛余物质量分数	0.01	≤ 0.02
加热减量($105\text{ }^{\circ}\text{C}$)/%	2	≤ 2
有效组分质量分数	0.095	≥ 0.09

注:1)企业标准 Q/MYXKD 005—2003。

速下进行,试验结果见表 2。

从表 2 可以看出,辊温的升高对不含塑解剂 NR 的塑炼效果影响不大,而加入塑解剂的 NR 在辊温不同时便随塑炼时间的延长出现一定的差异,尤其在塑炼 8 min 以后,A₁、A₂ 和 B₂ 塑炼胶的门尼粘度均随辊温的升高而有不同程度的下降;在相同塑炼时间下,加入塑解剂的塑炼胶门尼粘度小于未加塑解剂的塑炼胶,其中加入 0.2 份塑解剂 Z-230 的塑炼胶门尼粘度最小。

2.2.2 混炼试验

小配合混炼试验结果见表 3。

从表 3 可以看出,塑解剂 Z-230 对 NR 胶料硫化特性和硫化胶物理性能无太大影响。

2.3 大配合试验

2.3.1 塑炼试验

根据电子无笔记录仪所记录的各阶段塑炼瞬时功率,计算出 5 个瞬时功率最高峰值的平均值进行对比,结果见表 4。

从表 4 可以看出,在塑炼 1~2 min 内,两个方案中塑炼胶的瞬时功率相差不大;当塑炼 2 min 后,加入塑解剂的塑炼胶瞬时功率小于未加塑解剂的塑炼胶。

车间大配合塑炼试验结果见表 5。

从表 5 可以看出,两个方案中,加入塑解剂 Z-230 塑炼胶的塑性值大于未加塑解剂的塑炼胶,其中加入 0.2 份塑解剂 Z-230 的塑炼胶的塑性值最大。另外,加入塑解剂塑炼胶的塑性值停

表 2 小配合生胶塑炼试验结果

项 目	配方编号				项 目	配方编号			
	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂		A ₁	A ₂	B ₁	B ₂
辊温/ $^{\circ}\text{C}$	61	57	60	58	辊温/ $^{\circ}\text{C}$	122	121	120	119
门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]					门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]				
塑炼 5 min	55.3	50.2	61.9	51.7	塑炼 5 min	53.0	48.2	62.4	51.6
塑炼 8 min	46.8	45.3	53.1	47.8	塑炼 8 min	44.9	39.6	54.1	43.9
塑炼 10 min	42.9	36.4	50.7	41.2	塑炼 10 min	38.8	32.7	50.8	37.9

注:辊距为 1 mm。

表 3 小配合混炼试验结果

项 目	配方编号							
	C ₁		C ₂		D ₁		D ₂	
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	69.8		71.5		53.9		54.1	
门尼焦烧时间(120 ℃)/min	43.01		40.23		27.24		27.41	
硫化仪数据 ¹⁾								
M _L /(N·m)	2.41		2.43		1.52		1.55	
M _H /(N·m)	14.12		13.76		12.35		11.96	
t ₁₀ /min	9.56		10.18		11.22		10.19	
t ₉₀ /min	20.24		20.39		23.10		22.32	
硫化时间 ²⁾ /min	30	40	30	40	30	40	30	40
邵尔 A 型硬度/度	65	65	66	65	59	60	60	61
300%定伸应力/MPa	11.2	11.6	11.4	11.6	14.0	14.3	13.5	13.2
拉伸强度/MPa	22.5	23.0	22.9	22.9	23.1	23.4	22.2	22.8
拉断伸长率/%	548	539	554	548	449	453	459	450
拉断永久变形/%	16	14	18	14	18	16	16	14
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	99	95	101	94	105	108	109	103
回弹值/%	43		43		48		49	
固特里奇压缩温升 ³⁾ /℃	47.4		48.6		38.8		38.2	
阿克隆磨耗量/cm ³	0.139		0.147					
H 抽出力/N					157.9		158.5	
100 ℃×24 h 热空气老化后								
拉伸强度下降率/%	19	18	18	16	19	14	15	18
拉断伸长率下降率/%	19	23	20	22	20	18	21	18
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	92	88	86	89	80	85	73	76
阿克隆磨耗量/cm ³	0.234		0.229					
H 抽出力/N					140.1		137.6	

注:1)配方 C₁ 和 C₂ 的试验温度为 143℃,D₁ 和 D₂ 为 135℃;2)配方 C₁ 和 C₂ 的硫化温度为 143℃,D₁ 和 D₂ 为 135℃;3)试验条件为冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa,恒温室温度 55℃。

表 4 两个方案塑炼各阶段瞬时功率的 5 个最高峰值平均值 kW

塑炼阶段	第 1 方案				第 2 方案			
	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂
1~2 min	3.69	3.62	3.63	3.64	3.69	3.65	3.70	3.66
3~4 min	3.18	3.05	3.22	3.10	3.17	3.03	3.26	3.11
5~6 min	2.53	2.44	2.66	2.54	2.55	2.33	2.67	2.49
7~8 min	2.19	2.07	2.27	2.15	2.13	2.06	2.29	2.11
9~10 min					2.08	1.91	2.18	2.01

表 5 大配合塑炼试验结果

项 目	第 1 方案				第 2 方案			
	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂
塑炼时间/min	8.05	8.03	8.10	8.00	9.98	10.08	10.05	10.25
排胶温度/℃	147	148	151	147	156	156	163	157
塑性值								
停放 2 h	0.33	0.38	0.28	0.36	0.47	0.49	0.34	0.46
停放 24 h	0.32	0.36	0.26	0.34	0.45	0.48	0.31	0.44
停放保持率/%	97.97	94.74	92.86	94.44	95.75	97.44	91.18	95.65
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	70.2	63.5	74.8	66.6	66.6	59.3	72.3	63.0

放保持率大于未加塑解剂的塑炼胶。

值得注意的是,大配合塑炼胶料的塑性测试

结果反映的是塑炼胶在实际生产中经开炼机压片

后已经发生部分弹性复原的塑性,其门尼粘度与

小配合塑炼试验结果相差较大。可以认为,塑炼胶经密炼机较长时间的塑炼后排胶,在开炼机辊筒的补充加工过程中,其弹性复原的作用大于同时存在的剪切断链作用。

2.3.2 混炼试验

大配合混炼试验结果见表 6。

从表 6 可以看出,塑解剂 Z-230 对 NR 胶料硫化特性和硫化胶物理性能无太大影响。

表 6 大配合混炼试验结果

项 目	配方编号							
	C ₁		C ₂		D ₁		D ₂	
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	74.2		73.8		55.9		57.2	
门尼焦烧时间(120 ℃)/min	43.27		42.11		33.24		26.16	
硫化仪数据 ¹⁾								
M _L /(N·m)	2.28		2.64		2.09		2.34	
M _H /(N·m)	14.14		14.77		12.41		12.00	
t ₁₀ /min	11.41		11.22		11.17		10.26	
t ₉₀ /min	22.37		21.50		23.08		22.23	
硫化时间 ²⁾ /min	30	40	30	40	30	40	30	40
邵尔 A 型硬度/度	65	66	65	65	60	61	61	61
300%定伸应力/MPa	11.2	11.5	11.4	11.5	13.0	13.2	13.1	13.2
拉伸强度/MPa	22.9	22.8	22.8	22.9	22.6	23.2	22.4	22.6
拉断伸长率/%	550	543	548	543	451	446	439	444
拉断永久变形/%	18	14	16	14	18	16	18	14
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	104	98	104	98	101	98	99	99
回弹值/%	43		42		50		50	
固特里奇压缩温升 ³⁾ /℃	48.8		49.6		36.6		34.4	
阿克隆磨耗量/cm ³	0.136		0.139					
H 抽出力/N					153.7		152.9	
100 ℃×24 h 热空气老化后								
拉伸强度下降率/%	20	21	16	17	19	20	21	21
拉断伸长率下降率/%	17	20	19	23	20	17	19	22
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	85	89	88	89	80	85	79	83
阿克隆磨耗量/cm ³	0.209		0.210					
H 抽出力/N					131.0		129.9	

注:同表 3。

2.4 成品试验

以试验配方生产 9.00—20 16PR 轮胎,分别进行胎冠胶物理性能、轮胎耐久性能及高速性能试验,结果见表 7。

从表 7 可以看出,试验配方轮胎成品胎冠胶的 300%定伸应力和拉断伸长率略有增大,阿克隆磨耗量减小,成品轮胎的耐久性能略有提高。

3 结论

(1)加入塑解剂 Z-230,可有效降低 NR 塑炼胶的门尼粘度,提高塑炼胶的塑性,有利于缩短塑炼时间及减小密炼机能耗。

(2)加入塑解剂 Z-230 对 NR 胶料硫化特性、硫化胶物理性能及轮胎成品性能无不利影响。

表 7 成品性能试验结果

项 目	试验配方	正常生产配方
胎冠胶物理性能		
邵尔 A 型硬度/度	64	65
300%定伸应力/MPa	12.2	12.0
拉伸强度/MPa	23.2	23.4
拉断伸长率/%	541	539
拉断永久变形/%	14	14
阿克隆磨耗量/cm ³	0.123	0.129
成品轮胎性能		
耐久性能/h	100	99
速度性能(100 km·h ⁻¹)/h	0.8	0.9

致谢:整个试验工作得到杨风伟高级工程师的热情指导和大力帮助,在此表示衷心感谢!