

使用无锌加工助剂实现具有良好动态性能的 NR 高效加工

Karl Menting, Joachim Bertrand, Manfred Hensel, Henning Umland
(Schill + Seilacher 公司, 德国)

中图分类号: TQ330.38+7; TQ332 文献标识码: B 文章编号: 1006-8171(2005)06-0349-03

降低 NR 粘度是整个橡胶行业所面临的共同问题,尤其是轮胎行业,其专用的恒粘度 NR 不但价格昂贵,而且供应量常常不足。

由于机械塑炼的效率比较低,因此化学塑解剂得到了广泛应用。化学塑解剂在用量很小时(0.1~0.2 份)对降低胶料粘度的效果就非常好,但它们也会产生大量短链材料,使胶料动态性能下降,且易粘附到加工设备上。

由于近年来混炼工艺的变化,塑解剂已不再被充分利用。当温度超过 120℃ 时,由于所谓“助促进剂”的催化,氧化断链成为主导,塑解剂的塑解效果最好,但这个时候往往已添加了填料,因此助促进剂失去了活性。

为了解决这一问题,诞生了一种 NR 降粘新概念。新材料 HT105 避免了化学塑解剂的缺点,但它仍然是以锌为基础。

鉴于欧盟即将对锌的使用加以限制,开发了新型无锌塑解剂 XP1440。

1 试验与结果讨论

将无锌塑解剂 XP1440 与含锌的 HT105 进行对比,并且以仅进行机械塑炼而未加任何塑解剂的胶料为参比。采用半有效硫化体系的简单载重轮胎胶料配方如表 1 所示。

1.1 混炼

1.1.1 母炼胶混炼

所有胶料均在 1.5 L 实验室密炼机中混炼 3.5 min(起始温度 60℃,转子转速 65 r·min⁻¹)。如果使用塑解剂,则塑解剂与橡胶一起添加,具

表 1 试验配方 份

组 分	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
NR 5WF	100	100	100	100
塑解剂 HT105	0	2	0	0
塑解剂 XP1440	0	0	1.5	2
炭黑 N234 Statex	55	55	55	55
芳烃油 Sundex 790	5	5	5	5
氧化锌	3.5	3.5	3.5	3.5
硬脂酸	1	1	1	1
防老剂 Vulkanox 4020	2	2	2	2
防老剂 Vulkanox HS/LG	1	1	1	1
防老剂 Protektor G35	1	1	1	1
硫黄 MS 80/90	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 Vulkacit NZ/EG	1.5	1.5	1.5	1.5
总计	171.5	173.5	173.0	173.5

体混炼程序如下:

NR 和塑解剂 $\xrightarrow{1.25\text{ min}}$ 1/2 炭黑、氧化锌、防老剂 Protektor G35 和油 $\xrightarrow{1.25\text{ min}}$ 其它防老剂、硬脂酸和另 1/2 炭黑 $\xrightarrow{0.5\text{ min}}$ 清扫 $\xrightarrow{0.5\text{ min}}$ 排胶。
排胶温度和输入能量如表 2 所示。

表 2 排胶温度和输入能量

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
排胶温度/℃	130	131	130	131
输入能量/kJ	1 891	1 976	1 939	2 014

从表 2 可以看出,4 种胶料的排胶温度(采用针状高温计测量)或混炼能耗没有明显差别。用 RPA 在 100℃,1 或 10 Hz 下测试,结果表明,在相同的用量(2 份)下,添加 XP1440 的胶料动态粘度值下降稍大(如图 1 所示)。

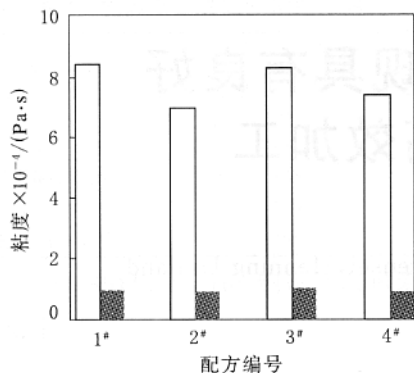


图1 母炼胶动态粘度

空白—1 Hz 灰色—10 Hz

混炼能耗曲线(如图2所示)显示了混炼开始时加工助剂的典型润滑行为,还有一个主要缺点是混炼室半空使混炼周期不足。在开始时,能量输入有时不可预料地小。当然,在实际生产过程中也会发生这种情况,但由于设备不同,这种情况经常被忽略。

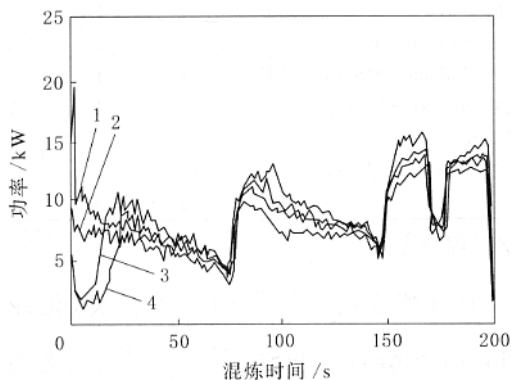


图2 母炼胶混炼能耗曲线

1—1#配方 2—2#配方 3—3#配方 4—4#配方。

如所预料,混炼温度曲线(如图3所示)与混炼能耗曲线非常接近。在混炼周期即将结束时,4种胶料的混炼温度差别很小。

1.1.2 终炼

胶料终炼在实验室密炼机中进行(起始温度 60 °C, 转子转速 40 r·min⁻¹), 程序如下: 母炼胶、硫黄、促进剂^{2 min}→排胶。终炼胶各项参数如表3所示。

从表3可以看出,与母炼胶混炼情况一致,添加XPI440的胶料门尼粘度略高于添加HT105

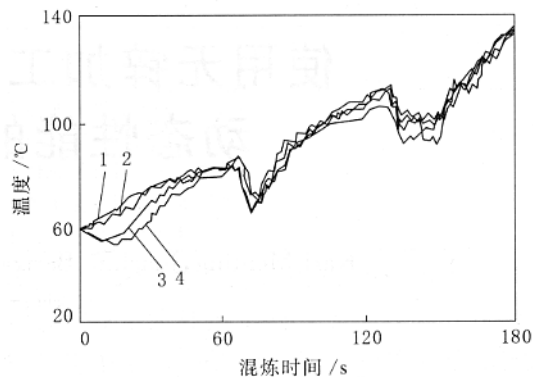


图3 母炼胶混炼温度曲线

注同图2。

表3 终炼胶参数

项 目	配方编号			
	1#	2#	3#	4#
排胶温度/°C	100	100	100	101
输入能量/kJ	888	896	904	894
粘度/(Pa·s)				
1 Hz	59 116	53 070	52 698	51 090
10 Hz	8 103	7 440	7 451	7 305
门尼粘度[MS(1+4) 100 °C]	56	48	50	49
门尼粘度[MS(1+4) 100 °C]	102	90	91	90

注 1 门尼粘度测试参数可能有误,原文如此——译注。

的胶料。

1.2 硫化

各胶料的硫化曲线如图4所示。显然添加含锌塑解剂 HT105 的胶料抗硫化返原性优于其它胶料,实际上这是由于锌离子对硫黄硫化二烯类橡胶的独特影响造成的。

NR 胶料的硫化特性如表4所示。

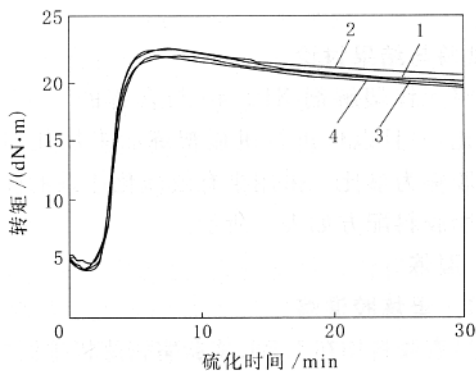


图4 NR 胶料硫化曲线

注同图2。

表 4 NR 胶料硫化特性

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	4.55	4.09	3.96	3.90
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	22.0	21.5	21.9	21.4
t_{10}/min	2.67	2.48	2.54	2.57
t_{90}/min	4.58	4.73	4.47	4.54
t_{100}/min	7.30	8.13	7.26	7.44
返原至 t_{95} 的时间/ min	12.6	16.7	12.9	13.0

从表 4 可以看出,4 种胶料的 t_{10} 差别很小,但添加新助剂 XP1440 的胶料 t_{90} 和 t_{100} 明显缩短。这一效应可提高生产率,如果不需要缩短硫化时间,则减小氧化锌用量即可恢复正常硫化时间。

1.3 物理性能

NR 硫化胶的物理性能如表 5 所示。

表 5 NR 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
硫化时间/ min				
2 mm 试样	8	8	8	8
6 mm 试样	9	9	9	9
密度/ $(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1.12	1.12	1.12	1.12
邵尔 A 型硬度/度	68	68	69	68
100% 定伸应力/ MPa	2.8	2.8	2.8	2.9
300% 定伸应力/ MPa	14.5	14.8	15.0	14.9
拉伸强度/ MPa	28.2	29.0	29.0	27.5
拉断伸长率/%	398	511	509	493
回弹值/%	39	39	39	38
磨耗量/ mm^3	114	118	113	117

从表 5 可以看出,添加 XP1440 的 NR 硫化胶定伸应力较大,反映了 XP1440 的活化作用。70℃×7 d 热老化后,各硫化胶的硬度、拉伸强度、定伸应力和拉断伸长率均无明显差别。

1.4 动态性能

采用固特里奇屈挠计进行测试,结果表明,4 种胶料在生热或屈挠变形方面没有明显差别。在较大负荷(爆破条件)下,差别也不明显。

Eplexor 动态数据(如图 5 所示)表明,添加 2 份 XP1440 的胶料生热与空白或添加 HT105 的胶料相同,表征滚动阻力的 70℃时 $\tan\delta$ 值与添加 HT105 的胶料相等。

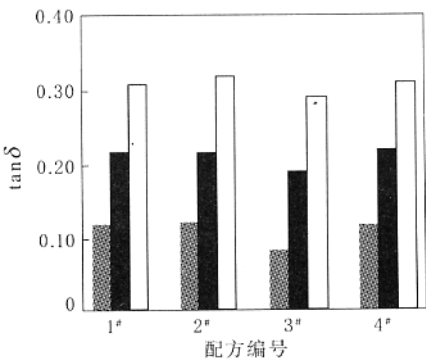


图 5 Eplexor 数据

Eplexor 温度范围 -20 ~ +85℃ 牵引性试验 10 Hz/10%
静态,1% 动态负荷。灰色—70℃; 黑色—0℃;
空白—-20℃。

2 结论

XP1440 是第 1 个不含锌的塑解剂/润滑剂,使用它的胶料具有良好的动态性能。XP1440 降低粘度的能力至少与 HT105 相当。新的无锌材料 XP1440 不具备抗硫化返原性能,这种性能似乎是含锌材料所独有的。

(涂学忠摘译)

译自美国“Rubber World”,229[2],28(2003)

南京锦湖轮胎二期工程竣工投产

中图分类号:TQ336 文献标识码:D

2005 年 4 月 20 日,随着南京锦湖轮胎有限公司二期工程的竣工投产,目前全国最大的轿车子午线轮胎生产基地诞生。

1995 年韩国锦湖轮胎公司进入中国,成立南京锦湖轮胎有限公司,开始发展子午线轮胎。10 年里,南京锦湖轮胎有限公司稳步发展,一期工程投资 1.2 亿美元,建成了年产 500 万条子午线轮胎的生产线,产品产量和销量多年名列国内第 1

名,并为多家汽车制造企业配套。目前,锦湖轮胎在中国轮胎市场占据的份额高达 14%。

为了打造中国最大、最具实力的轮胎企业,2002 年起,韩国锦湖轮胎公司开始了南京锦湖轮胎有限公司的扩产工作,增资 8 900 万美元,将产能翻一番,达到 1 000 万条。南京锦湖轮胎有限公司二期工程的竣工投产是韩国锦湖轮胎公司关键性的里程碑,标志着韩国锦湖轮胎公司成为真正意义上的世界轮胎巨头之一。

[摘自《信息早报》(化工专刊),2005-05-10]