

塑解剂 DBD 用量对胎面胶性能的影响

李 跃, 汪 灵, 谢上盛

(双钱集团股份有限公司 轮胎研究所, 上海 200245)

摘要:研究塑解剂 DBD 用量对胎面胶性能的影响。结果表明:在胎面胶中加入塑解剂 DBD,胶料的门尼粘度减小,门尼焦烧时间和 t_{90} 缩短;随着塑解剂 DBD 用量的增大,胶料的塑性稳定性增大,炭黑分散性提高,硫化胶的耐磨性能和耐压缩疲劳性能变化不大;当塑解剂 DBD 用量为 0.05~0.11 份时,硫化胶的物理性能较好。

关键词:塑解剂;胎面胶;门尼粘度;分散性

中图分类号:TQ330.38⁺4;TQ336.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2015)06-0353-05

在塑炼工艺中加入化学塑解剂可“引发-传递-封闭”大分子链自由基,降低橡胶相对分子质量和门尼粘度,使生胶的塑性增大,并且能进一步缩短塑炼时间,提高生产效率,进而相应降低塑炼温度,减小能耗。DBD(2,2'-二苯甲酰氨基二苯基二硫)是一种通用型复合化学塑解剂,由于它不含五氯硫酚,因此无毒,对人体无危害。本工作主要研究化学塑解剂 DBD 用量对胎面胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SIR20,印度尼西亚产品;塑解剂 DBD,牌号 Renacit10,德国朗盛化学有限公司产品;炭黑 N234,曲靖众一精细化工股份有限公司产品;白炭黑,牌号 175Gr,索尔维精细化工有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 100,炭黑 N234 45,白炭黑 9,其他 11.72,塑解剂 DBD 变量。

1.3 主要设备和仪器

XM270 型和 BB430 型密炼机,日本神户制钢公司产品;QLB-D 型平板硫化机,湖州橡胶机械厂产品;MV2000E 型门尼粘度计、MDR2000 型硫化仪和 Dynisco PUT 型表面粘性测试仪,美国阿尔法科技有限公司产品;H10KS 型电子拉力

机,英国 Hounsfield 公司产品;GT-7011-D 型橡胶疲劳试验机和 GT-RH2000 型压缩生热仪,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;LX-A 型硬度计,上海化工机械四厂产品;LAT-100 型磨耗试验机,荷兰 VMI 公司产品;Diamond SN-100 型动态性能分析仪,美国 Perkin-Elmer 公司产品;disperGRADER1000 型炭黑分散度仪,美国 Tech Pro 股份有限公司产品。

1.4 试样制备

NR 在 XM270 型密炼机中塑炼,转子转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,塑炼工艺为:NR、塑解剂 DBD→压压砷^{50 s}→提压砷→压压砷^{30 s}→排胶(173 ℃)→下片冷却停放。

胶料采用两段混炼工艺进行混炼。一段混炼在 BB430 型密炼机中进行,混炼工艺为:NR 塑炼胶、炭黑、白炭黑、小料→压压砷^{40 s}→提压砷(加其他小料)→压压砷(30 s 或 142 ℃)→提压砷→压压砷→排胶(8 s 与 163 ℃);二段混炼在 BB430 型密炼机中进行,混炼工艺为:一段混炼胶、硫黄、促进剂等→压压砷^{40 s}→提压砷→压压砷(20 s 与 102 ℃)→提压砷→压压砷→排胶(20 s 与 116 ℃)。

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 门尼粘度和应力松弛及塑性保持率

塑解剂 DBD 用量对胶料门尼粘度[ML(1+

4)100℃]和应力松弛及塑性保持率的影响如表1所示。表中 t_{80} 为门尼应力松弛过程中门尼粘度下降了初始门尼粘度80%的时间; x_{30} 为应力松弛30 s时的门尼粘度值; k 为应力松弛数据拟合斜率。

表1 塑解剂 DBD 用量对胶料门尼粘度和应力松弛及塑性保持率的影响

项 目	塑解剂用量/份				
	0	0.03	0.05	0.11	0.16
塑炼胶					
门尼粘度	72	60	58	56	53
t_{80}/s	29.12	18.40	18.48	15.52	13.16
x_{30}	19.80	16.47	16.64	15.26	13.94
k	-0.37	-0.40	-0.40	-0.42	-0.44
塑性保持率/%	97.15	78.02	70.55	48.37	45.45
终炼胶					
门尼粘度	97	90	83	87	85
t_{80}/s	52.20	33.56	24.48	32.76	32.52
x_{30}	23.20	20.65	18.84	20.55	20.43
k	-0.28	-0.30	-0.31	-0.29	-0.29

从表1可以看出:随着塑解剂 DBD 用量的增大,塑炼胶的门尼粘度和塑性保持率逐渐减小,应力松弛速率增大;当塑解剂 DBD 用量增大到0.16份时,塑炼胶的门尼粘度和塑性保持率分别减小了26%和53%。

从表1还可以看出:当塑解剂 DBD 用量大于0.05份时,终炼胶的门尼粘度变化不大;并且添加0.11份塑解剂 DBD 的终炼胶门尼粘度略大于添加0.05和0.16份塑解剂 DBD 的终炼胶。这是由于橡胶大分子链断裂而变短,分子链之间的缠结减弱,分子链易于移动,更易在填料表面吸附,有利于填料的分散,使橡胶-填料相互作用增强,生成更多的炭黑结合橡胶,导致门尼粘度略有升高。

塑解剂 DBD 用量和停放时间对终炼胶门尼粘度和应力松弛的影响如表2所示。

从表2可以看出:随着塑解剂 DBD 用量的增大,终炼胶的门尼粘度和应力松弛随停放时间的变化率减小,即混炼胶的塑性稳定性增大。这是由于塑解剂 DBD 用量增大,终炼胶的门尼粘度下降,橡胶大分子活动能力增强,应力松弛速度加快;另一方面,橡胶-填料相互作用增强,生成更多的炭黑结合橡胶,混炼胶中不稳定的物理结构减

表2 塑解剂 DBD 用量和停放时间对终炼胶门尼粘度和应力松弛的影响

项 目	门尼粘度	门尼应力松弛		
		t_{80}/s	x_{30}	k
未加塑解剂 DBD				
停放 1 d	97	52.20	23.20	-0.28
停放 2 d	100	65.72	24.37	-0.26
停放 3 d	99	69.32	24.72	-0.26
加 0.03 份塑解剂 DBD				
停放 1 d	90	33.56	20.65	-0.3
停放 2 d	93	51.04	22.82	-0.27
停放 3 d	93	49.24	22.71	-0.27
加 0.05 份塑解剂 DBD				
停放 1 d	83	24.48	18.84	-0.31
停放 2 d	85	30.36	20.09	-0.29
停放 3 d	85	29.84	19.91	-0.3
加 0.11 份塑解剂 DBD				
停放 1 d	87	32.76	20.55	-0.29
停放 2 d	88	36.60	21.02	-0.28
停放 3 d	87	34.48	20.73	-0.29
加 0.16 份塑解剂 DBD				
停放 1 d	85	32.52	20.43	-0.29
停放 2 d	85	32.56	20.45	-0.29
停放 3 d	85	32.32	20.43	-0.29

少,从而减小了停放时间对混炼胶应力松弛的影响。

2.2 炭黑分散性

从终炼胶胶片的前端、中端和后端各取两个试样进行同车硫化仪数据测试, M_H 的最大值减去最小值即为 M_H 极差,它可以在一定程度上表征炭黑分散性。塑解剂 DBD 用量对混炼胶炭黑分散度和同车硫化仪数据的影响如表3所示。

表3 塑解剂 DBD 用量对混炼胶炭黑分散度和硫化仪数据的影响

项 目	塑解剂 DBD 用量/份				
	0	0.03	0.05	0.11	0.16
炭黑分散度					
X 值	7.8	9.8	10.7	11.5	11.0
Y 值	9.4	9.8	9.8	9.8	9.8
硫化仪数据(195℃)					
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	34.33	32.23	31.84	33.13	32.18
M_H 极差/ $(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.80	0.84	0.69	0.22	0.20

从表3可以看出,随着塑解剂 DBD 用量的增大,炭黑分散度呈增大趋势, M_H 极差呈减小趋势,表明混炼胶分散均匀性提高。分析认为,塑解剂 DBD 用量增大,橡胶相对分子质量减小,同时分散性提高,橡胶-填料相互作用增强,生成更多

的炭黑结合橡胶,从而导致添加 0.11 份塑解剂 DBD 的混炼胶门尼粘度和 M_H 较高。

2.3 硫化特性

塑解剂 DBD 用量对胶料硫化特性的影响如表 4 所示。

表 4 塑解剂 DBD 用量对胶料硫化特性的影响					
项 目	塑解剂 DBD 用量/份				
	0	0.03	0.05	0.11	0.16
门尼焦烧时间(125 ℃)/min					
t_5	34.63	33.55	33.40	33.90	33.40
t_{35}	39.13	38.09	37.99	38.60	37.98
硫化仪数据(150 ℃)					
$M_L/(dN \cdot m)$	4.84	4.82	4.32	4.42	4.21
$M_H/(dN \cdot m)$	30.80	31.05	30.14	31.02	30.61
t_{10}/min	6.11	6.41	6.40	6.70	6.27
t_{50}/min	8.32	8.48	8.46	8.85	8.36
t_{90}/min	14.01	12.54	12.43	13.02	12.95

从表 4 可以看出:加入塑解剂 DBD 胶料的门尼焦烧时间和 t_{90} 缩短,这是由于塑解剂 DBD 的主要分解产物中有 2-苯基苯并噻唑^[1],其具有促进剂的作用,促进了胶料的硫化,因此焦烧时间和硫化时间缩短;随着塑解剂 DBD 用量的增大,胶料的 M_L 和门尼粘度具有相同的变化趋势。

2.4 物理性能和压缩生热

塑解剂 DBD 用量对硫化胶物理性能的影响如表 5 所示。

表 5 塑解剂 DBD 用量对硫化胶物理性能的影响					
项 目	塑解剂 DBD 用量/份				
	0	0.03	0.05	0.11	0.16
邵尔 A 型硬度/度	66	66	68	67	67
50%定伸应力/MPa	1.65	1.64	1.62	1.67	1.69
100%定伸应力/MPa	3.0	2.9	2.9	3.0	3.0
200%定伸应力/MPa	8.6	8.5	8.5	8.9	8.6
300%定伸应力/MPa	16.3	16.1	16.0	16.6	16.4
拉伸强度/MPa	29.1	28.5	28.9	29.7	28.1
拉断伸长率/%	480	480	483	488	477
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	111	109	101	92	82
100 ℃ × 24 h 老化后					
50%定伸应力/MPa	2.03	2.01	2.03	2.08	2.04
100%定伸应力/MPa	3.9	4.0	3.9	4.1	4.0
200%定伸应力/MPa	11.2	11.4	11.1	11.6	11.3
300%定伸应力/MPa	19.8	19.9	19.4	19.9	19.7
拉伸强度/MPa	27.8	27.0	27.6	27.0	26.7
拉断伸长率/%	411	402	428	404	402
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	51	53	56	52	52

注:硫化条件为 150 ℃ × 30 min。

从表 5 可以看出,添加 0.11 份塑解剂 DBD 的硫化胶的定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率最大。这是由于该胶料具有较好的分散性,炭黑补强效果好,因此硫化胶的拉伸性能最优。随着塑解剂 DBD 用量的增大,硫化胶的撕裂强度逐渐减小,尤其是当塑解剂 DBD 用量超过 0.11 份时,撕裂强度明显减小。这主要是由于随着塑解剂 DBD 用量的增大,橡胶大分子链破坏,相对分子质量减小所致。

经过老化后添加 0.05 份塑解剂 DBD 的硫化胶拉伸强度较大,拉断伸长率和撕裂强度最大。

塑解剂 DBD 用量对硫化胶耐磨性能的影响如图 1 所示。

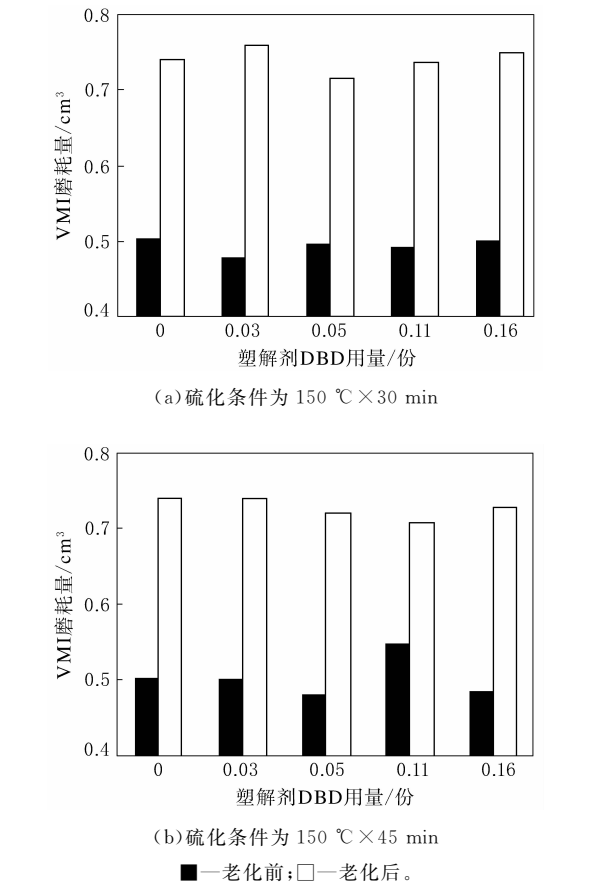


图 1 塑解剂 DBD 用量对硫化胶耐磨性能的影响

从图 1 可以看出,塑解剂 DBD 用量对硫化胶耐磨性能的影响不大。

塑解剂 DBD 用量对硫化胶耐压缩疲劳性能的影响如表 6 所示。

从表 6 可以看出,随着塑解剂 DBD 用量的增

表 6 塑解剂 DBD 用量对硫化胶耐压缩疲劳性能的影响

项 目	塑解剂 DBD 用量/份				
	0	0.03	0.05	0.11	0.16
150 ℃×30 min 硫化					
压缩疲劳温升/℃	28.0	27.8	28.2	28.3	27.6
永久变形/%	3.2	3.5	3.0	3.6	4.4
150 ℃×45 min 硫化					
压缩疲劳温升/℃	26.1	26.5	26.7	26.9	26.4
永久变形/%	3.3	2.9	4.5	3.4	3.4

注:试验条件为冲程 (4.45±0.03) mm,预应力 (1.00±0.03) MPa,温度 (55±1) ℃。

大,硫化胶的压缩疲劳温升和永久变形均变化不明显。

2.5 表面粘性

塑解剂 DBD 用量对终炼胶表面粘性的影响如图 2 所示。

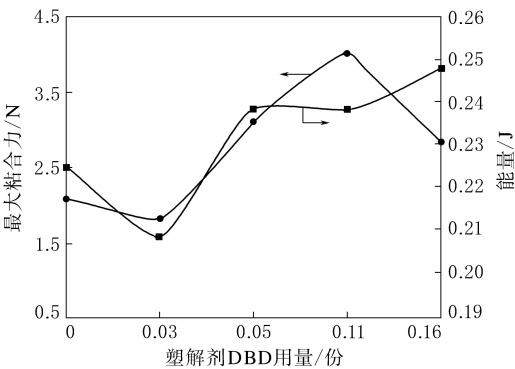


图 2 塑解剂 DBD 用量对终炼胶表面粘性的影响

从图 2 可以看出,随着塑解剂 DBD 用量的增大,终炼胶的表面粘性能量值先减小后呈增大趋势。这是由于添加 0.03 份塑解剂 DBD 后,混炼胶相对分子质量减小,拉伸强度下降;塑解剂 DBD 用量超过 0.03 份后,橡胶相对分子质量进一步减小,橡胶分子链活动能力增大,从而提高了界面间的相互浸润和分子链的运动缠结速度以及界面间的橡胶-填料结合速度,并且降低门尼粘度

增大了胶料表面粘合面积;同时降低橡胶相对分子质量提高了炭黑的分散性,加强了填料对胶料的补强作用,因此表面粘性能量值增大。

从图 2 还可以看出,添加 0.11 份塑解剂 DBD 的终炼胶具有最大的表面粘合力,这是由于此时橡胶相对分子质量减小不是很严重,而炭黑对胶料的补强作用增大,因此表面粘合力达到最大值。

3 结论

(1)随着塑解剂 DBD 用量的增大,塑炼胶的门尼粘度和塑性保持率逐渐减小;当塑解剂 DBD 用量大于 0.05 份时,终炼胶的门尼粘度变化不大,且添加 0.11 份塑解剂 DBD 的终炼胶门尼粘度略大于添加 0.05 和 0.16 份塑解剂 DBD 的终炼胶。

(2)随着塑解剂 DBD 用量的增大,终炼胶的门尼粘度和应力松弛随停放时间的变化率减小,即混炼胶的塑性稳定性增大;炭黑分散性提高。

(3)添加 0.11 份塑解剂 DBD 的硫化胶的定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率最大;随着塑解剂 DBD 用量的增大,硫化胶的撕裂强度逐渐减小,耐磨性能和耐压缩疲劳性能变化不大。当塑解剂 DBD 用量为 0.05~0.11 份时,硫化胶的物理性能较好。

(4)随着塑解剂 DBD 用量的增大,终炼胶表面粘性能量值先减小后呈增大趋势;添加 0.11 份塑解剂 DBD 的终炼胶具有最大的表面粘合力。

参考文献:

[1] 侯印兰,胡桂贤,薛广智.2,2'-二苯甲酰胺基二苯基二硫化物的热分解动力学[J].中国科学院研究生院学报,1986(1): 117-119.

收稿日期:2015-01-09

Effect of Peptizer DBD on the Properties of Tread Compound

LI Yue, WANG Ling, XIE Shang-sheng
(Double Coin Holdings Ltd, Shanghai 200245, China)

Abstract: The effect of peptizer DBD on the properties of tread compound was investigated. The results showed that, by adding peptizer DBD in the tread compound, the Mooney viscosity of the compound decreased, and the Mooney scorch time and t_{90} were shortened. As the addition level of peptizer

DBD increased, the plastic stability of the compound and carbon black dispersion were improved, and the wear resistance and compression fatigue resistance of the vulcanizates changed little. When the addition level of peptizer DBD was 0.05~0.11 phr, the physical properties of the vulcanizates were good.

Key words: peptizer; tread compound; Mooney viscosity; dispersity

Roadtour 轮胎系列增新品

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2015 年 4 月 15 日报道:

美国轮胎分销商公司的全资子公司 Hercules 轮胎和橡胶公司报道其 Roadtour 系列轮胎(如图 1 所示)现提供 7 个新规格。



图 1 新 RoadtourXUV 轮胎

RoadtourXUV 专为 CUV 设计, 适合轮辋规格为 406.4~482.6 mm(16~19 英寸), 担保里程达 9.6 万 km。新增规格包括: 235/55R19 XL 105H, 265/60R18 110T, 235/60R18 XL 107H 和 255/55R18 XL 109H。

“我们的 Roadtour 产品很受经销商欢迎, 因为消费者可以轻松了解他们从该系列轮胎得到的众多实惠,” Hercules 轮胎消费产品营销经理 Steven Liu 说, “产品还具有让经销商感到自信的出色盈利潜力, 他们的客户将成为 Hercules 轮胎的回头客。”

Hercules Roadtour655 添加了 225/65R16 100T, 205/65R16 95H 和 195/55R16 87V 三个规格后共有 38 款。

Roadtour655 系列提供 V, H, T 和 S 速度级别, 轮辋规格为 355.6~431.8 mm(14~17 英寸)的产品。Roadtour655 和 RoadtourXUV 均具有道路危险担保。

(吴淑华摘译 李静萍校)

米其林收购在线轮胎零售商

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2015 年 4 月 20 日报道:

米其林集团已收购法国互联网轮胎零售商 Allopneus 公司 40% 的股份, 总值为 6 000 万欧元。

米其林实现这一收购的 4 个月前, 固特异轮胎橡胶公司宣布将在其推出的在线系统 good-year.com 中直接向消费者销售产品。

米其林称, 2014 年 Allopneus 在法国售出约 300 万条轮胎, 占目前法国市场的 7%, 并有望增长。Allopneus 集团由其创始人 Didier Blaise 经营, 拥有 200 多名员工。

据米其林统计, 1/2 的驾驶者在购买轮胎的前几周会查寻详细信息。在法国, 3/4 的消费者会在网上查寻信息, 且其中的 13% 将会在线购买。

“通过此次股权分配, 已能将消费趋势转变为稳固的商业模式的 Allopneus 将受益于米其林集团的实力和产品扩张而加速成长, 尤其感谢米其林子公司 Euromaster 分销网络。”Didier Blaise 说。

通过建立与 Allopneus 的伙伴关系, 米其林将扩大其在线销售范围并延长商业链。米其林将更善于处理在线和离线搜索及购买模式, 从而实现改善客户服务的战略。

持有 Allopneus 的少数股权与米其林 CEO Jean-Dominique Senard 先生和普通合作伙伴推行的战略方针一致。

“让米其林增加详细了解市场的方式, 便于预测和满足客户需求,” Jean-Dominique Senard 说, “两个务实公司之间的这项合作体现了我们满足驾驶者的愿望, 为客户提供从互联网上搜索信息直到专业人员为其装配轮胎的简化和经济的途径。”

(吴淑华摘译 李静萍校)