

产品应用

用于轮胎加工过程中的加工助剂

蔺辉刚, 范汝良, 张青凯, 杨建新

(莱茵化学(青岛)有限公司, 山东 青岛 266043)

摘要 主要探讨了莱茵塑分 T PP莱茵散 42、加工助剂 X及芳烃油对丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胎面胶料的加工性能、硫化特性、物理性能、生热性能及动态性能的影响。实验结果表明, 加工助剂的加入可明显改善 SBR/BR胎面胶的加工性能、生热性能和抗湿滑性能, 并且莱茵塑分 T对胎面胶的高速性能和转向控制性有明显改善。

关键词 丁苯橡胶; 顺丁橡胶; 胎面胶; 加工助剂; 硫化特性; 物理性能; 动态性能

由于对橡胶加工效率的要求越来越高, 轮胎工业需要对所有可能的影响加工效率的参数进行优化, 以在获得质量均一的混炼胶的同时节约混炼能量。要做到这一点, 就必须考虑以下因素的影响。使用的设备: 密炼机、挤出机、压延机、成型机及硫化机。加工方法: 时间、速度、能量、温度和粘度。胶料的混炼: 橡胶、填料、加工助剂、软化剂、防老剂、功能化学品和交联剂。特别是在密炼机和冷喂料挤出机中, 生产过程的最佳化受加工设备限制。在轮胎工业中, 为了获得经济效益, 需要分散良好、均匀的胶料。在很多情况下, 改变二烯类橡胶的大分子结构(分子量分布)可提高其加工性能, 另外使用特定的加工助剂也可提高加工性能。

本文总结了不同类型的加工助剂在胶料中的作用。测试了不同加工助剂在轮胎胶料中的应用, 并讨论了适用于轮胎胎面胶的加工助剂。

1 实验

1.1 原材料

SBR-1712、SBR-1778、BR-CB-23 Bayer公司产品; 炭黑 N330 Degussa公司产品; 莱茵塑分 T 莱茵塑分 PP 莱茵散 42 莱茵能 CBS-80 莱茵能 TMIM-80 莱茵能 S80 及莱茵蜡 111, 莱茵化学产品; 硬脂酸、氧化锌、IPPQ TMQ 加工助剂 X 芳烃油以及试验用其他原材料均为市售工业品。

1.2 配方与混炼程序

测试配方见表 1。

混炼具体过程如下:

1. 密炼机: 1—1' SBR-1712、SBR-1778、BR-CB-23, 2—3' 炭黑、加工助剂、氧化锌、硬脂酸、IPPQ 6 PPD 莱茵蜡 111。排胶温度: 140℃。

2. 开炼机: 将密炼混炼的胶料放到开炼机上, 加莱茵能 CBS80 莱茵能 TMIM-80 莱茵能 S-80 (70℃×2 min)。

表 1 测试配方

	A	B	C	D	E	F
SBR-1712	40	40	40	40	40	40
SBR-1778	40	40	40	40	40	40
CB-23	50	50	50	50	50	50
SA	1	1	1	1	1	1
ZnO	5	5	5	5	5	5
N330	57	57	57	57	57	57
莱茵蜡 111	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
IPPQ	1	1	1	1	1	1
TMQ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
莱茵塑分 T	—	3	—	—	—	—
莱茵塑分 PP	—	—	3	—	—	—
莱茵散 42	—	—	—	3	—	—
加工助剂 X	—	—	—	—	3	—
芳烃油	—	—	—	—	—	3

1.3 主要实验设备

1.7 L 密炼机, KOBELCO 公司产品; TP2365 型电子拉力机, NSIRON 公司产品; MV2000 型门尼粘度仪, Alpha Technologies 公司产品; MDR2000 型硫化仪, Alpha Technologies 公司产品; DMA 型动态粘弹谱仪, 耐驰公司产品。流变硫化仪 (Reoviscan etry, Gottfert 公司产品。

1.4 性能测试

动态性能测试: 试验在 DMA仪器上进行, 频率 10Hz 温度范围 -50 ~100℃, 升温速率为每分钟 5℃, 最大动态负荷 4N, 最大振幅 60mm, 测试温度 23℃和 60℃。

流变硫化仪测试: 160℃测试胶料的注射量和注射速度, 门尼粘度及门尼焦烧按 ASIM D1648 标准进行, 硫化特性按 ASIM D5289标准进行, 拉伸强度按 ASIM D412-989 标准进行, 硬度按 ASIM D1415 标准进行, 压缩永久变形按 ASIM D395-98标准进行。

2 结果与讨论

2.1 不同加工助剂对胶料门尼粘度的影响

对使用不同加工助剂的混炼胶进行门尼粘度的测试, 结果见图 1。由图 1 可以看出, 与控制配方 A相比, C D E F体系的门尼粘度相差不大, 都在 1~2个门尼粘度范围内, 而 B体系胶料的门尼粘度降低较多, 比控制配方低 5个门尼粘度值, 这和预想的是一致的, 因为在 B体系胶料的加工助剂莱茵塑分 T中, 每个分子链段中的不饱和双键含量较高, 因此在胶料的混炼过程中可使更多的橡胶链段断链, 从而使胶料的门尼粘度降低较大。

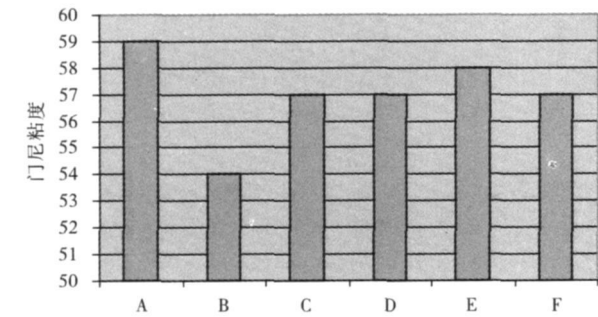


图 1 不同加工助剂对胶料的门尼粘度的影响

2.2 不同加工助剂对胶料流变行为的影响

我们知道, 当剪切速率为 1~10⁻¹ s⁻¹时, 主要表征胶料的模压特性; 当剪切速率为 10~10² s⁻¹时, 主要表征胶料的混炼和压延特性; 当剪切速率为 10²~10³ s⁻¹时, 主要表征胶料的挤出特性; 当剪切速率为 10³~10⁴ s⁻¹时, 主要表征胶料的注射和注压特性。表 2 给出的是不同加工助剂对胶料流变行为和加工性能的影响。

由表 2 可以看出, 含有加工助剂的胶料要比不含加工助剂胶料的挤出量和注射量都要高。其中含有莱茵塑分 T和 PP胶料挤出量可提高 7%~9%, 而含有加工助剂 X和芳烃油胶料的挤出量相对变化不大。同时注射量的变化规律与挤出量基本相似, 含有莱茵塑分 T的胶料注射量提高 30%, 而含有芳烃油和加工助剂 T的胶料的注射量仅有 7%~10%的增加。因此在胎面胶胶料中, 使用莱茵塑分 T和 PP可明显提高挤出效率。

表 2 不同加工助剂对胶料流变行为和加工特性的影响

	A	B	C	D	E	F
挤出特性						
挤出速率 / (m·min ⁻¹)	207.3	220.0	214.5	202.8	216.6	208.6
挤出量 / (g·min ⁻¹)	28.6	30.6	31.1	29.4	29.4	29.0
流变硫化特性						
注射速率 / (mm ³ ·s ⁻¹)	41.25	52.75	46.5	45.5	44.25	42.5
注射量 / mm ³	1520	1982	1752	1712	1702	1627

注: 1)实验室挤出机, d=20mm, 90℃; 2)流变硫化仪, 160℃, 70bar, 50s, 6min。

2.3 不同加工助剂对胶料硫化特性的影响

表 3 给出的是不同加工助剂对胶料硫化特性的影响。

表 3 不同加工助剂对胶料硫化特性的影响

	A	B	C	D	E	F
门尼焦烧 (120℃)						
t ₅ / min	34.08	36.15	38.6	39.95	40.1	40.03
t ₃₅ / min	41.42	42.72	44.63	46.93	46.8	47.17
Δt ₃₀ / min	6.62	6.57	6.03	6.98	6.7	7.13
硫化特性 (160℃)						
t ₁₀ / min	2.68	2.68	2.76	2.52	2.52	3.36
t ₃₀ / min	7.56	9.20	9.48	8.92	9.04	8.80
F _{mH} / (Nm)	0.0991	0.0933	0.1001	0.0967	0.0996	0.0962
F _{max} / (Nm)	0.5879	0.5298	0.5396	0.5195	0.5523	0.5513

硫化特性的表征对胶料的加工是十分重要的。由表 3 硫化特性数据可以看出, 加入加工助剂和芳烃油, 胶料的门尼焦烧 t₅和 t₃₅都有所提高, 其中含有加工助剂 X和芳烃油的胶料涨幅较大, 约 5min, 而含有莱茵塑分 T和 PP的胶料变化相对较小。由 Δt₃₀的数据可以看出, 加工助剂的加入对胶料的硫化速度影响不大。只有芳烃油的加入使胶料的硫化速度略有降低。

由硫化曲线数据可以看出, 与控制配方相比, 含有莱茵塑分 T胶料的焦烧时间 t₅₀没有变化, 含有莱茵塑分 PP和芳烃油胶料的焦烧时间有所增

加,而含有莱茵散 42和加工助剂 X的胶料的焦烧时间略有降低。正硫化时间数据显示,加工助剂和芳烃油的加入对胶料的正硫化时间影响不大。

2 4 不同加工助剂对胶料静态物性的影响

表 4给出的是不同加工助剂对硫化胶物理机械性能的影响。可以看出,无论是老化前还是老化后(14天×70℃),加工助剂的使用对胶料的硬度、回弹性、100%定伸应力和压缩永久变形并无影响,而拉伸强度和拉断伸长率有所降低。

表 4 硫化胶物理机械性能

	A	B	C	E
邵尔 A型硬度 /度	49	51	51	50
14d×70℃	59	60	60	61
回弹性 /%	45	47	46	46
14d×70℃	53	53	54	54
100%定伸应力 /MPa	1.0	1.4	1.3	1.6
14d×70℃	2.0	2.2	2.5	2.8
拉伸强度 /MPa	18.4	16.1	16.2	16.1
14d×70℃	16.1	13.9	13.4	14.0
拉断伸长率 /%	660	540	580	560
14d×70℃	450	350	310	340
压缩永久变形 /%	6	6	5	5
24h×70℃	20	22	23	19

注: *硫化条件: 160℃×10min

2 5 不同加工助剂对胶料生热性能的影响

表 5给出的是不同加工助剂对胶料生热性能的影响。

表 5 不同加工助剂对胶料生热性能的影响

	A	B	C	D	E	F
偏离角 45°						
5min/℃	53	52	52	51	57	53
10min/℃	58	57	58	56	63	57
15min/℃	60	59	60	58	65	59
20min/℃	60	59	60	60	66	60
偏离角 90°						
5min/℃	103	100	105	102	106	101
10min/℃	113	108	113	112	110	109
15min/℃	114	109	113	114	112	110
20min/℃	116	109	113	114	112	110

注: *为 1430 1mm

表 5给出的是不同加工助剂对胶料生热性能的影响,可以看出与控制配方相比,在较低形变(偏离角 45°,1430 1mm)下,含有加莱茵散 42和莱茵塑分 T胶料的生热较低,而含有加工助剂 X胶料的生热最高,约高出 5℃。在较高形变(偏离角 90°,1430 1mm)下,加工助剂的加入对胶料的生热

性能都无负面影响,并且以含有莱茵塑分 T胶料的生热最低。因此在我们所讨论的加工助剂中,无论在偏离角 45°还是在偏离角 90°,含有莱茵塑分 T胶料的生热为最低。

2 5 不同加工助剂对胶料动态力学性能的影响

混炼胶的性能与频率有关,如抗湿滑性能要在很高的频率下进行测定,而实验室中是不可能达到如此高的频率的。只有通过频率—温度关系进行。这就是说在评价室温下 10Hz的动态阻尼,可以用 10Hz这一频率,但在 -10~-20℃之间进行。不同轮胎的特性对应不同的频率。在 10Hz下测试不同加工助剂作用时,不同测试温度对性能影响如下:

1. 抗滑性能: 23℃的 $\lg \delta'$ 值越高,抗滑性能越好。
2. 滚动阻力: 60℃的 $\lg \delta'$ 值越小,滚动阻力越小。
3. 弹性模量 E' 和损耗模量 E'' 的值越大,轮胎的转向控制性能越好。
4. 损耗角 $\lg \delta$ 和复数模量 E^* 的比值与轮胎的高速性能有关,其比值越小,轮胎的高速性能越好。

表 6 不同加工助剂对胶料动态力学性能的影响

	A	B	C	D	E	F
23℃						
E' /MPa	6.62	7.07	7.38	6.91	7.58	6.81
E'' /MPa	1.28	1.37	1.39	1.32	1.52	1.30
E^* /MPa	6.75	7.10	7.51	7.04	7.73	6.93
$\lg \delta$	0.193	0.196	0.188	0.190	0.199	0.191
$\lg \delta / E^* \times 10^4 \text{MPa}^{-1}$	286	276	250	270	257	276
60℃						
E' /MPa	5.57	5.64	5.88	5.64	6.13	5.34
E'' /MPa	0.86	0.84	0.86	0.82	0.94	0.82
E^* /MPa	5.64	5.70	5.94	5.70	6.21	5.43
$\lg \delta$	0.155	0.149	0.146	0.144	0.154	0.150
$\lg \delta / E^* \times 10^4 \text{MPa}^{-1}$	275	261	245	253	248	283

表 6给出的是不同胶料的动态力学性能数据,可以看出,在 23℃下,加工助剂的加入各体系的弹性模量 E' 和损耗模量 E'' 都有明显的增大,并且含有加工助剂 X和莱茵塑分 T的为最好,该温度下的 $\lg \delta$ 和 $\lg \delta / E^*$ 的检测值也显示同样的实验结果,这是我们希望达到的试验目的。同时我们还可以看出,在 60℃下显示同样的规律。

(下转第 16页)

3 E_{score}Z1102树脂和 C5树脂在气密层胶料中有利于炭黑填料的分散,分散级别较高,E_{score}Z1102树脂比 C5树脂效果略好;

4 E_{score}Z1102树脂和 C5树脂两种树脂对快检指标如门尼粘度、焦烧时间、流变仪和物理机械性能的影响没有明显区别;

5 通过实验可以得出以下结论:由于 E_{score}Z1102树脂和 C5树脂价格市售价格不同,根据生产工艺条件和环境制定相应的限制条件,E_{score}Z1102树脂和 C5树脂可以相互替代。

(上接第 10页)

3 结论

1. 加工助剂及芳烃油的加入都能不同程度的降低胶料的门尼粘度,在测试的加工助剂中,以莱茵塑分 T的效果为最佳。含有莱茵塑分 T胶料的门尼粘度与控制配方相比低 5个门尼值,与含有芳烃油的胶料相比降低 3个门尼值。

2 含有加工助剂胶料要比不含加工助剂胶料的挤出量和注射量都要高。其中含有莱茵塑分 T和 PP胶料挤出量可提高 7%~9%,而含有加工助剂 X和芳烃油胶料的挤出量相对变化不大。含有莱茵塑分 T胶料注射量提高 30%,而含有芳烃油和加工助剂 T胶料的注射量仅有 7%~10%的增加。

3 加工助剂和芳烃油的加入胶料的门尼焦烧和 t₃都有所提高,其中含有加工助剂 X和芳烃油的胶料涨幅较大,而含有莱茵塑分 T和 PP胶料的变化相对较小。加工助剂的加入对胶料的硫化速度影响不大。芳烃油的加入使胶料的硫化速度略有降低。

4 与控制配方相比在较低形变(偏离角 45°)下,含有莱茵散 42和莱茵塑分 T胶料的生热较低,而含有加工助剂 X胶料的生热最高。在较高形变(偏离角 90°)下,加工助剂的加入对胶料的生热性能都无负面影响,并且以含有莱茵塑分 T胶料的生热最低。

5 无论在 23℃还是在 60℃含有加工助剂的轮胎胎面胶料,可使轮胎有较好的转向控制性和较好的高速性能。23℃的 t₈₀值表明加工助剂的加入可使其抗滑性能得到改善,以莱茵塑分 T

和加工助剂 X为最佳。60℃的 t₈₀值表明加工助剂的加入可降低其滚动阻力,以莱茵散 42为最好。

参考文献: 略

(上接第 11页)

表 2 车间大配合试验性能测试结果

项目	试验配方	正常生产配方
门尼粘度 [ML(1+4)100℃]	72 5	74 2
门尼焦烧时间 (120℃)/min	46 1	46 3
硫化仪数据 (143℃)		
M _H (N·m)	15 6	15 3
t ₀ /min	15 2	15 3
t ₉₀ /min	27 12	26 95
硫化胶性能 (143℃×40min)		
300%定伸应力 /MPa	10 2	10 4
拉伸强度 /MPa	19 2	19 3
拉断伸长率 %	561	563
永久变形 %	20	20
阿克隆磨耗量 /cm ³	0 158	0 156
邵尔 A型硬度 /度	65	66
100℃×24h老化后		
拉伸强度 /MPa	17 6	17 1
拉断伸长率 %	486	459

表 3 成品轮胎性能测试结果

项目	实验轮胎	正常生产轮胎
300%定伸应力 /MPa	10.5	10.6
拉伸强度 /MPa	19.3	19.2
拉断伸长率 %	560	562
永久变形 %	18	18
阿克隆磨耗量 /cm ³	0.143	0.145
邵尔 A型硬度 /度	65	65

2 4 其它胶料试验

用有机锌等量替代直接法氧化锌,用于帘布胶、缓冲胶、内胎胶都可以取得和正常生产配方基本相同的性能。

2 5 经济效益分析

以我厂的采购价格计算,采用有机锌的胶料成本低,年可降低成本 73.08万元。

3 结论

用有机锌等量替代现在通用的氧化锌,不仅可以取得和正常生产相同的性能,同时还可降低胶料成本,具有一定的经济效益。