

# 新型加工助剂HPP 在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用

杜孟成

(山东阳谷华泰化工股份有限公司, 山东 阳谷 2523001)

**摘要:** 研究新型加工助剂HPP在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明: 添加加工助剂HPP, 胶料的门尼粘度减小, 白炭黑和炭黑分散性改善, 加工性能明显改善, 撕裂强度增大, 磨耗量减小, 生热降低, 成品轮胎的耐久性能提高。

**关键词:** 加工助剂; 胎面胶; 半钢子午线轮胎; 白炭黑; 耐久性能

绿色轮胎具有抓着力大、抗湿滑性能好、滚动阻力低及耐磨性能优的特点, 其胎面胶一般采用白炭黑/炭黑作补强材料。但白炭黑的分散性差, 且胶料的挤出和模压困难, 因此, 研究开发相应的加工助剂十分必要。

加工助剂HPP是用特定碳链分布的脂肪酸和高纯度氧化锌制备而成的, 是饱和与不饱和脂肪酸锌皂混合物。在橡胶加工过程中, 加工助剂HPP通过包封断裂产生的自由基或橡胶分子的极性链端或改变橡胶分子侧链链端的极性, 降低橡胶相对分子质量, 提高橡胶分子链的运动能力, 改善胶料流动性, 提高胶料的抗硫化返原性能和耐热性能<sup>[1]</sup>。研究<sup>[2-3]</sup>显示, 在固定剪切场的混合体系中, 硅烷偶联剂只能部分改性白炭黑, 而添加少量分散剂, 在适当的混炼工艺条件下, 锌皂类加工助剂与硅烷偶联剂在白炭黑胎面胶中具有协同作用, 可提高白炭黑和炭黑在胶料中的分散性, 同时改善胶料的挤出致密性以及半成品的尺寸稳定性等。

本工作主要研究加工助剂HPP在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

新型加工助剂HPP和防护蜡H3841, 山东阳谷

华泰化工股份有限公司产品; SBR (牌号HP355) 和BR (牌号9000), 中国石化齐鲁石化橡胶厂产品; 氧化锌 (纯度99.7%), 美锌 (常熟) 金属有限公司产品; 白炭黑175GR, 寿光市宝特化工有限公司产品; 炭黑N110, 江西黑猫炭黑股份有限公司产品。

### 1.2 配方

生产配方: SBR, 80; BR, 20; 白炭黑175GR, 47; 炭黑N110, 16; 偶联剂NXT, 5.8; 硬脂酸, 0.8; 氧化锌, 2.3; 防老剂4020, 1.6; 防老剂RD, 0.9; 防护蜡H3841, 0.8; 硫黄, 1.2; 促进剂CZ, 1.3; 促进剂DPT, 1.6; 其他, 2.3。

试验配方: 除加入2.3份加工助剂HPP外, 其余组分同生产配方。

### 1.3 主要设备与仪器

BR密炼机, 德国法雷尔公司产品; GK400N型和GK255N型密炼机, 德国克虏伯公司产品; XK-160型开炼机, 广东湛江机械厂产品; MV型门尼粘度计和MDR2000型硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; 140 t平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; UT-2060型电子拉力试验机和GT-RH2000型压缩生热试验机, 台湾高铁科技股份有限公司产品; MH-74型阿克隆磨耗试验机, 上海非金属试验机厂产品; Y401A型热老化试验箱, 江都市天源试验机械有限公司产品。

### 1.4 试样制备

小配合试验胶料混炼分3段进行。一段混炼在BR密炼机中进行,混炼工艺:生胶→炭黑、1/2白炭黑、1/2硅烷偶联剂、氧化锌、硬脂酸和加工助剂HPP→剩余1/2白炭黑、剩余1/2硅烷偶联剂、防老剂和防护蜡→清扫→压砣→混炼→排胶(温度低于130℃),室温下停放24h。二段混炼仍在BR密炼机中进行,混炼工艺:一段混炼胶→混炼→排胶(温度低于130℃),室温下停放24h。三段混炼在开炼机上进行,混炼工艺:二段混炼胶→促进剂和硫黄→下片(温度低于110℃)。

大配合试验胶料混炼分3段进行。一段混炼和二段混炼在GK400N型密炼机中进行,三段混炼在GK255N型密炼机中进行。一段混炼:转子转速 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,压砣压力18 MPa,混炼工艺为:生胶→氧化锌、硬脂酸、1/2白炭黑、1/2硅烷偶联剂和加工助剂HPP→提砣→压砣→剩余1/2白炭黑、剩余1/2硅烷偶联剂→提砣→压砣→排胶(温度低于145℃),停放24h。二段混炼:转子转速 $45\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,压砣压力18 MPa,混炼工艺:一段混炼胶→防老剂、防护蜡等→提砣→压砣→排胶(温度低于145℃),停放24h。三段混炼:转子转速 $25\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,压砣压力18 MPa,混炼工艺:二段混炼胶→促进剂和硫黄→提砣→压砣→排胶(温度低于110℃)。

### 1.5 性能测试

胶料物理性能和成品轮胎性能测试均按相应国家标准进行。胎面挤出温度采用点温度计随机测量,胎面厚度采用游标卡尺测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 理化性能

加工助剂HPP的理化性能如表1所示。从表1可以看出,加工助剂HPP的理化性能符合企业标准要求。

表1 加工助剂HPP的理化性能

项目	实测值	指标 <sup>1)</sup>
熔点(毛细管法)/℃	99.2	97.0~105.0
灰分含量/%	13.7	12.0~14.0
密度/( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	1.07	1.08左右

注:1) 山东阳谷华泰化工股份有限公司企业标准 Q/1500SYH—2013。

### 2.2 小配合试验

加工助剂HPP可溶于橡胶中,类似于软化剂,能使橡胶溶胀,减小橡胶大分子内聚力,兼具内外润滑和分散功能。小配合试验胶料性能如表2所示。从表2可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方胶料的流变仪试验挤出量和挤出速度大幅提高,门尼粘度减小,焦烧时间和正硫化时间延长,说明加工助剂HPP能显著改善胶料的加工工艺性能

表2 小配合试验胶料性能

项目	试验配方	生产配方
流变仪试验		
挤出量/ $\text{mm}^{-1}$	1.856	1.345
挤出速度/( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	125.1	99.4
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	34	42
门尼焦烧时间(127℃)		
$t_5/\text{min}$	18.75	17.52
$t_{35}/\text{min}$	22.16	21.73
硫化仪数据(150℃)		
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	0.88	0.90
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	6.68	6.64
$t_{10}/\text{min}$	5.42	5.13
$t_{90}/\text{min}$	20.20	19.74

续表2

项 目	试验配方			生产配方		
硫化时间(150℃)/min	20	30	40	20	30	40
邵尔A型硬度/度	67	66	67	67	68	67
300%定伸应力/MPa	12.6	12.8	12.7	12.5	12.7	12.6
拉伸强度/MPa	24.9	25.2	25.0	24.7	25.4	24.8
拉断伸长率/%	477	492	489	463	475	480
拉断永久变形/%	21	20	21	22	23	20
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )		130			115	
阿克隆磨耗量/cm <sup>3</sup>		0.0184			0.0625	
固特里奇生热试验 <sup>1)</sup>						
温升/℃		21.3			23.5	
压缩永久变形/%		0.9			0.9	
疲劳试验(10万次)后						
300%定伸应力/MPa		12.9			12.8	
拉伸强度/MPa		23.4			23.5	
拉断伸长率/%		415			420	
100℃×48h老化后						
邵尔A型硬度/度	68	68	69	69	68	69
300%定伸应力/MPa	13.5	13.3	13.6	13.1	13.6	13.4
拉伸强度/MPa	19.2	19.6	19.5	19.4	19.3	19.0
拉断伸长率/%	322	331	327	316	320	318
拉断永久变形/%	12	9	11	10	12	10
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )		80			68	

注: 1) 冲程4.45 mm, 温度55℃, 负荷1.0 MPa, 压缩频率30 Hz。

和安全性能; 撕裂强度提高, 阿克隆磨耗量减小, 生热下降, 其它性能相差不大。

### 2.3 大配合试验

胶料大配合试验结果如表3所示。从表3可以看出, 大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

### 2.4 挤出工艺性能

用试验配方试制185/60R14 82H半钢子午线轮胎, 胎面挤出工艺性能如表4所示。从表4可以看出, 与生产配方胎面相比, 试验配方胎面挤出能耗低, 断面气孔少, 致密性显著提高, 说明加工助剂HPP能够改善胎面挤出工艺性能。

### 2.5 成品轮胎耐久性能

试制的185/60R14 82H半钢子午线轮胎耐久性能如表5所示。从表5可以看出, 试验轮胎的耐久性能优于生产轮胎。分析原因, 在胶料中添加加工助剂HPP, 改善了白炭黑和炭黑在胶料中的分散性, 胶料生热降低, 轮胎耐久性能提高。

## 3 结论

在半钢子午线轮胎胎面胶中添加加工助剂HPP, 胶料的加工工艺性能和加工安全性能显著改善, 撕裂强度增大, 磨耗量减小, 生热降低, 成品轮胎的耐久性能提高。

表3 大配合试验胶料性能

项目	试验配方				生产配方	
门尼焦烧时间 (127 °C)						
$t_5/\text{min}$		17.41			16.53	
$t_{35}/\text{min}$		20.75			19.82	
硫化仪数据 (150 °C)						
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$		0.91			0.93	
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$		6.90			6.84	
$t_{10}/\text{min}$		5.06			4.86	
$t_{90}/\text{min}$		19.43			19.66	
硫化时间 (150 °C) /min	20	30	40	20	30	40
邵尔A型硬度/度	67	67	68	67	66	66
300%定伸应力/MPa	13.0	12.6	12.6	12.9	13.3	12.8
拉伸强度/MPa	24.3	25.5	25.2	24.5	25.0	24.8
拉断伸长率/%	469	487	484	475	477	488
拉断永久变形/%	23	25	22	25	22	26
撕裂强度/( $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ )		133			118	
阿克隆磨耗量/ $\text{cm}^3$		0.0215			0.0403	
固特里奇生热试验 <sup>1)</sup>						
温升/°C		20.2			22.4	
压缩永久变形/%		0.9			0.9	
疲劳试验 (10万次) 后						
300%定伸应力/MPa		13.0			12.7	
拉伸强度/MPa		23.6			23.5	
拉断伸长率/%		420			412	
100 °C × 48 h 老化后						
邵尔A型硬度/度	67	69	67	68	68	69
300%定伸应力/MPa	13.7	13.5	13.8	13.6	13.4	13.9
拉伸强度/MPa	19.4	19.3	19.7	19.2	19.5	19.3
拉断伸长率/%	332	341	325	310	334	322
拉断永久变形/%	13	14	8	16	14	10
撕裂强度/( $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ )		85			71	

注: 1) 同表2。

表4 胎面挤出工艺性能

项目	试验配方	生产配方	项目	试验配方	生产配方
挤出温度/°C	106~110	115~119	胎面宽度/mm	283	283
挤出速度/( $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ )	9~11	6~9	胎面厚度/mm	22.8	23.7
主机电流/A	380~405	420~438	胎面质量/kg	16.42	16.31
胎面长度/mm	3165	3165	胎面断面气孔状况	少量微孔	气孔多且较大

表5 成品轮胎耐久性能

项目	试验轮胎	生产轮胎
试验速度/( $\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$ )	120	120
累计行驶时间/h	80.12	76.45
试验结束时轮胎状况	肩空	肩空

注：34 h以内的3个试验阶段测试按国家标准进行，试验负荷分别为404 kg、428 kg和475 kg，试验速度为120  $\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$ ，充气压力为0.18 MPa；34 h测试结束后轮胎停放2 h，然后在试验负荷475 kg、充气压力0.14 MPa、试验速度120  $\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$ 条件下继续测试，直至损坏。

## 参考文献：

- [1] 刘燕生, 高云雪. 不饱和脂肪酸锌皂类加工助剂在橡胶中的应用研究[A]. 第十一届全国轮胎技术研讨会论文集[C]. 无锡: 《橡胶工业》《轮胎工业》编辑部, 2000: 194-198.
- [2] 李彬, 刘述梅, 袁俊轩, 等. 分散剂和偶联剂对白炭黑填充硅橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2011, 58(7): 415-418.
- [3] Stone C R, Menting K H, Hensel M. 采用特殊加工助剂改善绿色轮胎胎面胶性能[J]. 涂学忠, 译. 轮胎工业, 2001, 21(4): 220-229.

## Application of New Processing Aid HPP in the Tread Compound of LTR Tire

Du Mengcheng

(Shandong Yanggu Huatai Chemical Co., Ltd., Yanggu 2523001, China)

**Abstract:** In this study, new rubber processing aid HPP was applied in the tread compound of LTR tire. The experimental results showed that, by adding HPP, the Mooney viscosity of the tread compound decreased, the dispersion of silica and carbon black was improved, the processing properties of the compound was significantly improved, the tear strength increased, the abrasion and heat build-up were reduced, and the endurance performance of the finished tire was improved.

**Keywords:** processing aid; tread compound; LTR tire; silica; durability



### 信息·资讯

## Lion聚合物收购亚什兰丁苯橡胶业务

Lion聚合物公司和亚什兰公司达成最终协议，Lion聚合物收购亚什兰在美国德克萨斯州内奇斯港的弹性体业务。亚什兰弹性体主要供应北美的轮胎、鞋底、胶粘剂和密封剂、汽车零部件和工业橡胶制品市场，年销售额为2.72亿美元，占其高性能材料营业收入的17%

左右。

Lion聚合物称，内奇斯港工厂具有规模适中、靠近原料产地、储存能力大的优势，且能生产衍生聚合物等特种产品，收购亚什兰弹性体业务将为公司提供良好的发展机会。

尹强