

# 均匀剂H40MSF在半钢子午线轮胎气密层胶中的应用

王才朋, 马德龙, 袁明哲, 杜孟成

(国家橡胶助剂工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

**摘要:** 研究均匀剂H40MSF在半钢子午线轮胎气密层胶中的应用。结果表明: 均匀剂H40MSF的环保性能符合欧盟2005/69/EC指令要求, 能降低胶料的门尼粘度和混炼能耗, 提高胶料的加工安全性能、耐屈挠性能和耐热老化性能, 改善胶料的自粘性、炭黑分散性和气密性; 胶料的定伸应力和拉伸强度减小, 但能达到使用要求。

**关键词:** 均匀剂H40MSF; 气密层; 半钢子午线轮胎; 环保性能; 混炼能耗; 气密性; 自粘性; 炭黑分散性

均匀剂能够促进不同粘度、不同极性橡胶之间的混合, 并具有增塑、增粘、分散和润滑作用, 能显著改善胶料的加工性能, 提高混炼效率并降低能耗<sup>[1-2]</sup>。均匀剂可以改善胎面胶的耐磨性能, 提高胎侧胶的耐疲劳性能, 改善胎侧胶与胎体胶的粘合性能, 提高胎圈胶的尺寸稳定性、耐磨性能和与胎体胶的粘合性能, 提高气密层胶的气密性和自粘性。目前均匀剂在轮胎气密层胶中的应用最为广泛。

均匀剂H40MSF是由脂肪烃、环烷烃和芳香烃等活性成分组成的混合物, 本工作主要研究均匀剂H40MSF在半钢子午线轮胎气密层胶中的应用。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), 牌号SMR20, 马来西亚产品; 溴化丁基橡胶(BIIR), 牌号222, 美国埃克森美孚公司产品; 炭黑N660, 卡博特化工(天津)有限公司产品; 均匀剂H40MSF, 山东阳谷华泰化工股份有限公司产品。

### 1.2 配方

生产配方: NR, 20; BIIR, 80; 炭黑N660,

60; 氧化锌, 4; 硬脂酸, 1.5; 硫黄, 0.6; 硫化树脂SP1045, 3; 其它, 7.5; 合计, 176.6。

试验配方: 除加入8份均匀剂H40MSF外, 其余与生产配方相同。

### 1.3 主要设备与仪器

X(S)M-1.5X(0-100)型智能实验密炼机, 青岛科高橡塑机械有限公司产品; XK-160型开炼机, 大连诚信橡塑机械有限公司产品; MV2000型门尼粘度试验机、MDR型无转子流变仪和RPA2000型橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; HS-100T-RTMO型平板硫化机, 佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品; Instron3365型电子万能材料试验机, 美国英斯特朗公司产品; GT-7017-NM型热老化试验机, 高铁检测仪器有限公司产品; RCD-II型橡胶炭黑分散度测定仪和RZN-II型橡胶自粘性试验机, 北京万汇一方科技发展有限公司产品。

### 1.4 试样制备

生产配方胶料混炼分2段进行。一段混炼在1.5 L密炼机中进行, 混炼工艺为: 提压砣<sup>20s</sup>→NR/BIIR→压压砣<sup>120s</sup>→提压砣<sup>10s</sup>→硬脂酸和炭黑→压压砣<sup>60s</sup>→清扫<sup>10s</sup>→压压砣<sup>60s</sup>→清扫<sup>10s</sup>→

压压砵<sup>50s</sup>→提压砵→清扫<sup>10s</sup>→压压砵<sup>50s</sup>→排胶[(135±5)℃]。二段混炼在开炼机上进行,工艺为:一段混炼胶→加入硫黄、硫化树脂、氧化锌和其他小料→混炼均匀→下片。

试验配方胶料混炼分2段进行。一段混炼在1.5 L密炼机中进行,混炼工艺为:提压砵<sup>20s</sup>→NR/BIIR和均匀剂→压压砵<sup>20s</sup>→提压砵<sup>120s</sup>→硬脂酸和炭黑→压压砵<sup>60s</sup>→清扫<sup>10s</sup>→压压砵<sup>60s</sup>→清扫<sup>10s</sup>→压压砵<sup>30s</sup>→排胶[(130±5)℃]。二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺与生产配方胶料相同。

### 1.5 性能测试

均匀剂H40MSF中多环芳烃(PAHs)含量检测按照德国标准ZEK 01.4-08进行,胶料性能测试均按照相应国家标准或企业标准进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 理化性能

均匀剂H40MSF的理化性能如表1所示。从表1可以看出,均匀剂H40MSF的理化性能符合指标要求。

表1 均匀剂H40MSF的理化性能

| 项目     | 测试值   | 指标                       |
|--------|-------|--------------------------|
| 外观     | 黑色片状  | 深棕色至黑色片状                 |
| 灰分含量/% | 0.75  | ≤2.00 <sup>1)</sup>      |
| 软化点/℃  | 101.0 | 95.0~106.0 <sup>2)</sup> |

注:1) 企业标准Q/1500SYH004—2013; 2) 国家标准GB/T 11409.3—2003。

### 2.2 PAHs含量

用溶剂萃取均匀剂,再用气相色谱/质谱仪(GC/MS)定量分析均匀剂PAHs含量。根据欧盟2005/69/EC指令,从2010年1月1日起,直接投入市场或用于制造轮胎的填充油或含有芳烃物质的橡胶助剂应满足以下条件:苯并(a)芘含量不超过1 mg·kg<sup>-1</sup>,PAHs总含量不超过10 mg·kg<sup>-1</sup>。均匀剂H40MSF的PAHs含量检测结果如表2所示。

从表2可以看出,均匀剂H40MSF中未检出苯并(a)芘,PAHs总含量符合欧盟指令要求。

表2 均匀剂H40MSF的PAHs含量检测结果

| 项目                                   | 测试值/(mg·kg <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------------------|----------------------------|
| 苯并(a)芘(BaP)含量/(mg·kg <sup>-1</sup> ) | 未检出                        |
| 18种PAHs含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )     | 7.1                        |

### 2.3 胶料加工性能

#### 2.3.1 混炼能耗

文献<sup>[3]</sup>介绍,均匀剂作为一种重要的橡胶加工助剂,可以显著降低胶料混炼过程中的能耗,改善胶料的加工性能。胶料一段混炼能耗与混炼时间的关系见图1。从图1可以看出,添加均匀剂H40MSF的试验配方胶料混炼时间缩短,混炼能耗降低,混炼效率提高,这是由于均匀剂加快了炭黑在橡胶中的混入速度。经测算,试验配方胶料的一段混炼能耗比生产配方胶料降低约24%。

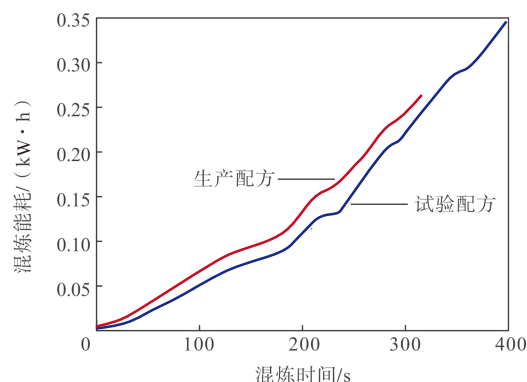


图1 胶料一段混炼能耗与混炼时间的关系

#### 2.3.2 门尼粘度

一段混炼胶和二段混炼胶的门尼粘度见图2。从图2可以看出,试验配方胶料混炼320 s时的门尼粘度比生产配方胶料混炼400 s时的门尼粘度低,

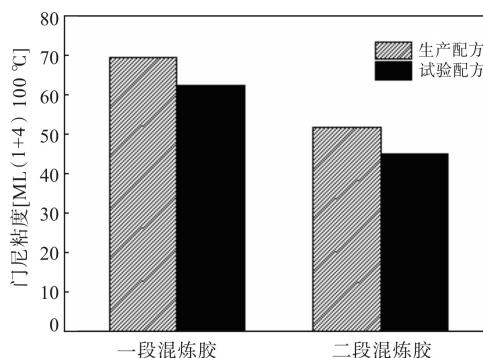


图2 一段混炼胶和二段混炼胶的门尼粘度

即试验配方胶料在较短的时间内达到了较低的门尼粘度,这表明均匀剂H40MSF可以降低混炼胶的门尼粘度,改善混炼胶的加工性能。

## 2.4 胶料物理性能

胶料的物理性能见表3。从表3可以看出:与生产配方胶料相比,添加均匀剂H40MSF的试验配方胶料焦烧时间延长,正硫化时间和硫化速度基本相当,说明均匀剂对胶料的焦烧时间有一定的延迟作用<sup>[4]</sup>;粘合强度增大,说明均匀剂H40MSF显著提高了胶料的自粘性;100%定伸应力和拉伸强度减小,但能达到使用要求;拉断伸长率和撕裂强度

表3 胶料的物理性能

| 项 目                                                                     | 试验配方  | 生产配方  |
|-------------------------------------------------------------------------|-------|-------|
| 门尼焦烧时间(140℃)/min                                                        |       |       |
| $t_5/\text{min}$                                                        | 10.01 | 8.64  |
| $t_{35}/\text{min}$                                                     | 17.13 | 16.28 |
| 硫化仪数据(170℃)                                                             |       |       |
| $t_{10}/\text{min}$                                                     | 1.9   | 1.8   |
| $t_{50}/\text{min}$                                                     | 5.0   | 4.7   |
| $t_{90}/\text{min}$                                                     | 9.4   | 9.3   |
| $t_{90}-t_{10}/\text{min}$                                              | 7.5   | 7.5   |
| 粘合强度/( $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ )                                | 1.213 | 0.971 |
| 硫化胶性能(170℃×15 min)                                                      |       |       |
| 邵尔A型硬度/度                                                                | 55    | 57    |
| 100%定伸应力/MPa                                                            | 2.0   | 2.5   |
| 拉伸强度/MPa                                                                | 10.9  | 12.6  |
| 拉断伸长率/%                                                                 | 542   | 373   |
| 撕裂强度/( $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ )                                | 33    | 28    |
| 炭黑分散等级                                                                  | 7.7   | 6.2   |
| 透气率 $\times 10^{17}/[\text{m}^2 \cdot (\text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}]$ | 1.45  | 1.68  |
| 10万次屈挠后                                                                 |       |       |
| 拉伸强度/MPa                                                                | 11.0  | 11.3  |
| 拉断伸长率/%                                                                 | 578   | 342   |
| 100℃×48 h热空气老化后                                                         |       |       |
| 邵尔A型硬度/度                                                                | 59    | 60    |
| 100%定伸应力/MPa                                                            | 2.2   | 3.1   |
| 拉伸强度/MPa                                                                | 10.1  | 11.4  |
| 拉断伸长率/%                                                                 | 539   | 323   |

增大;炭黑分散等级和气密性明显提高,耐屈挠性能和耐热老化性能较好。

## 2.5 炭黑分散性

胶料中炭黑分散情况(放大60倍)见图3。从图3可以看出,试验配方胶料的炭黑分散性优于生产配方胶料,可见试验配方胶料在混炼时间缩短的情况下,炭黑分散性提高。均匀剂H40MSF提高炭黑分散性主要有2个方面的因素<sup>[5]</sup>:一是由于均匀剂中低相对分子质量树脂的存在,炭黑与橡胶之间的界面粘性增强,在机械剪切力作用下胶料的内摩擦力增大,使炭黑粒子受到更强的剪切作用,炭黑聚集体粒径减小;二是由于在共混温度下,均匀剂组分增加了橡胶对炭黑的润湿作用,促进炭黑在胶料中的快速分散,同时降低了炭黑粒子碰撞聚集的机会,故炭黑分散程度高。



(a) 试验配方

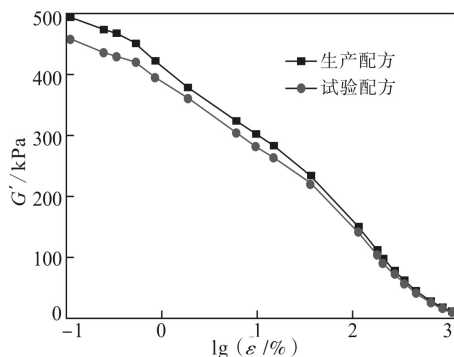


(b) 生产配方

图3 胶料中炭黑分散情况

## 2.6 培恩效应

胶料储能模量( $G'$ )与应变( $\varepsilon$ )的关系如图4所示,测试条件为:温度100℃,频率1 Hz,应变扫描范围0.7%~400%。从图4可以看出:在低应变下,与生产配方胶料相比,试验配方胶料的 $G'$ 减小,表明其培恩效应减弱,填料网络效应减弱,

图4 胶料 $G'$ 与 $\varepsilon$ 的关系

即试验配方胶料填料分散性更好；随着应变增大，生产配方和试验配方胶料的 $G'$ 减小，并逐步趋于相同。

### 3 结论

均匀剂H40MSF的环保性能符合欧盟2005/69/EC指令要求，能降低胶料门尼粘度和混炼能耗，

提高胶料的加工安全性能、耐屈挠性能和耐热老化性能，改善胶料的自粘性、炭黑分散性和气密性；胶料的定伸应力和拉伸强度减小，但能达到使用要求。均匀剂H40MSF可以在半钢子午线轮胎气密层胶中推广使用。

### 参考文献：

- [1] 君轩. 均匀剂[J]. 世界橡胶工业, 2008, 35(3): 44-45.
- [2] 隋刚, 赵素合. 均匀剂在橡胶加工中的应用[J]. 合成橡胶工业, 2001, 24(3): 129-132.
- [3] 隋刚, 赵素合. 均匀剂在橡胶加工过程中的应用效果[J]. 橡胶工业, 2001, 48(9): 528-533.
- [4] 龚利敏. 均匀剂在橡胶中的作用机理及应用实例[J]. 橡胶工业, 1995, 42(9): 526-533.
- [5] 廉杰, 赵素合, 白国春, 等. 均匀剂应用效果评估[J]. 弹性体, 1998, 8(1): 14-21.

## Application of Homogenizing Agent H40MSF in Inner Liner Compound of PCR Tire

Wang Caipeng, Ma Delong, Yuan Mingzhe, Du Mengcheng

(National Engineering Technology Research Center for Rubber Chemicals, Yanggu 252300, China)

**Abstract:** In this report, the application of homogenizing agent H40MSF in the inner liner compound of PCR tire was studied. The environmental performance of H40MSF met the requirements of European regulation 2005/69/EC. The experimental testing results showed that when H40MSF was used in the inner liner compound of PCR tire, the Mooney viscosity and the energy consumption of the compounds were reduced, the processing property, flex resistance and heat resistance were improved, the tackiness, carbon black dispersion and air tightness of the compounds were better. It was found that the modulus and tensile strength of the compounds decreased, but they met the using requirements.

**Keywords:** homogenizing agent H40MSF; inner liner; PCR tire; environmental performance; energy consumption; air tightness; tackiness; carbon black dispersion

欢迎加入全国橡胶工业信息中心会员组织