

液相混合 NR/炭黑复合材料在胎面胶中的应用

蒋琦

[上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司 双钱载重轮胎公司, 上海 200245]

摘要:考察卡博特公司液相混合 NR/炭黑复合材料(CEC)在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用情况。结果表明,采用 CEC 可以节约混炼工时,减少炼胶车间的炭黑粉尘污染;CEC 中炭黑分散度很好,所得硫化胶的物理性能也较好;CEC 胶料的耐磨性能与干法混炼胶相当。

关键词:连续液相混合;NR/炭黑复合材料;胎面胶;生热;磨耗;全钢载重子午线轮胎

中图分类号:TQ330.6+3;TQ336.1+1 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8171(2005)02-0083-04

目前,轮胎工业中通常采用干法混炼将 NR、SR、炭黑、氧化锌、硫黄和促进剂等组分混炼均匀。近来,卡博特公司开发了一种新型原材料——采用连续液相混合工艺生产的 NR/炭黑复合材料,也称卡博特弹性体复合材料(CEC)。它的生产过程是:先将炭黑和水机械搅拌混合成炭黑浆,然后使炭黑浆与天然胶乳在高速搅拌下快速混合凝固,再经脱水、干燥和切片或造粒得到 CEC 成品^[1]。

由于 CEC 是液相混合而成,因此其中可以填充更多的炭黑,而且炭黑的分散性也比干法混炼胶大大提高。图 1 所示为炭黑 N234 在两种胶料中的分散情况^[2]。另外,以前采用干法难以混炼的炭黑品种也可以通过液相混合的方法来实现。

为了考察 CEC 是否能够符合全钢载重子午线轮胎生产工艺和质量要求,卡博特公司和我公司合作进行了生产工艺试验。现将试验情况介绍如下。

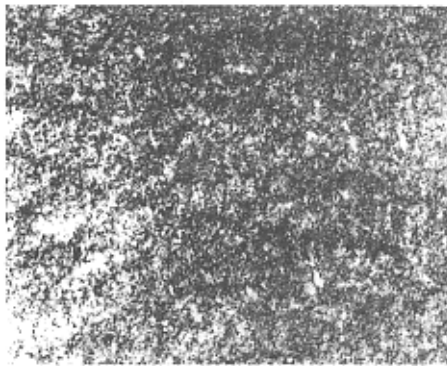
1 实验

1.1 主要原材料

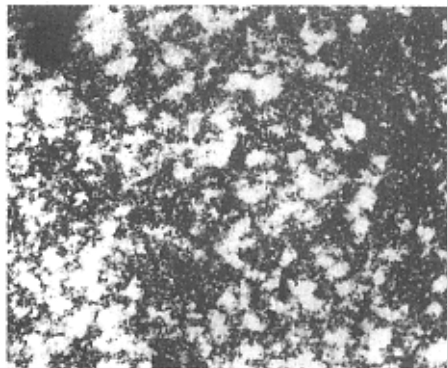
CEC,粒状和条状两种,其中均添加 50 份炭黑 N234,卡博特公司提供。

1.2 试验配方

采用我公司目前正常生产中所采用的全钢载重子午线轮胎胎面胶料配方,其中的 NR 和 50 份



(a)含 50 份炭黑 N234 的脱水 CEC



(b)含 47 份炭黑 N234 的干法混炼胶

图1 脱水后 CEC 和干法混炼胶的 TEM 照片
均为放大 1 000 倍的照片。

炭黑 N234 替换为 CEC。

1.3 试验设备和仪器

F370 型密炼机(配 $\phi 710\text{ mm} \times 2.54\text{ m}$ 开炼机),四棱 ST 转子,F270 型密炼机(配 $\phi 710\text{ mm} \times 2.24\text{ m}$ 开炼机),四棱标准转子,英国 FAR-REL 公司产品;BB270 型密炼机(配 TSR330 双

作者简介:蒋琦(1973-),男,上海人,上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司工程师,在读硕士研究生,主要从事全钢子午线轮胎配方设计、炼胶工艺及原材料标准控制和研究工作。

螺杆压片机), 四棱 4WH 转子, 日本 KOBE STEEL 公司产品; $\phi 229$ mm 开炼机, 上海第一橡胶机械厂产品; $\phi 200/\phi 150$ 型双螺杆冷喂料复合挤出机, 长径比为 16, 德国 TREOSTER 公司产品; 四工位轮胎耐久性转鼓试验机, 德国 HASBACH 公司产品; ODR2000 型硫化仪, MDR2000 型门尼粘度仪, 美国埃迩法公司产品; LX-A 型硬度计, 上海化工机械四厂产品; H10 KS 型电子拉力试验机, 英国 HOUNSFIELD 公司产品。

1.4 试验方法与性能测试

一段法混炼在 F370 或 F270 型密炼机中进行, 转子转速均为 $20\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$; 二段法混炼第 1 段在 BB270 型密炼机中进行, 第 2 段在 F270 型密炼机中进行; 胎面胶挤出试验在 $\phi 200/\phi 150$ 型冷喂料挤出机上进行, 挤出口型为 11.00R20 18PR RLB1 胎面口型; 成品耐久性试验在耐久性试验机上采用本公司标准(Q/ZZ 1030017—2000)进行; 轮胎成品公路里程试验在南京行驶的集装箱卡车上进行, 轮胎规格为 11.00R20 18PR RLB1。

硫化胶拉伸性能按 GB/T 528—1998 测试, 拉伸速度为 $500\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$; 撕裂强度按 GB/T

529—1999 测试, 拉伸速度为 $500\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$; 邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—1999 测试; 磨耗指数按卡博特公司内部标准测试。

2 结果与讨论

2.1 CEC 的门尼粘度

试验用 CEC 的门尼粘度和加热减量见表 1。

表 1 CEC 门尼粘度和加热减量

项 目	粒状 CEC	条状 CEC
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃] ¹⁾	115	106
加热减量(105 ℃×2 h)/%	1.08	1.00

注:1)样品在 $\phi 229$ mm 开炼机上过辊 7 次后测试。

由表 1 可见, CEC 的门尼粘度相当高, 这与 CEC 的生产过程及 NR 本体的特性有关。除存放时间外, 形成结合胶和炭黑絮凝也会造成 CEC 的门尼粘度升高。应当注意的是, 过高的门尼粘度对混炼均匀性有负面影响。因此在使用 CEC 之前应当先将其送烘房预热。

2.2 工艺性能试验

(1)混炼工艺性能

CEC 一段法和二段法混炼的加料顺序和胶料性能如表 2 和 3 所示。

表 2 CEC 一段法混炼的加料顺序和胶料性能

项 目	采用 F370 型密炼机				采用 F270 型密炼机	
	粒状 1	粒状 2	条状 3	条状 4	粒状 5	条状 6
工艺时间/s						
加 CEC	0	0	0	0	0	0
空提					110	
加小料	55	180	60	120 ¹⁾	180 ¹⁾	120 ¹⁾
空提				240	305	230
加硫黄	140	330	150			
排胶	298	430	300	400	376	305
排胶温度/℃	107	127	125	126	130	124
出片前开炼机上翻辊次数	20	15	10	8	5	5
胶料快检结果						
邵尔 A 型硬度/度	65	65	64	64	65	65
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	76	84	76	70	77	87
停放 24 h 后门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	78	86	75	70	77	83
硫化仪数据(160 ℃)						
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	10.46		11.87	9.84	10.77	11.20
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	36.06		36.80	37.42	35.88	35.25
t_{10}/min	3.00		2.40	2.38	3.31	3.12
t_{90}/min	5.47		5.10	5.00	6.11	5.44
焦烧时间(MS, 135 ℃)/min			9.51	9.15	10.41	

注:1)含硫黄的全部小料。转子转速均为 $20\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。几种混炼胶料密度均为 $1.105\text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

表 3 CEC 二段法混炼的加料顺序和胶料性能

项 目	粒状 7	粒状 8	条状 9	条状 10
一段				
转子转速/($r \cdot \min^{-1}$)	60	30	30	30
工艺时间/s				
加 CEC	0	0	0	0
加小料	40	70	80	80
空提			200	200
排胶	90	200	252	252
排胶温度/ $^{\circ}\text{C}$	217	162	162	160
二段				
转子转速/($r \cdot \min^{-1}$)	20	20	20	20
工艺时间/s				
一段母胶和硫化剂	0	0	0	0
空提	70	70	70	70
排胶	175	170	186	185
排胶温度/ $^{\circ}\text{C}$	110	110	120	119
出片胶料表面状况	毛糙	毛糙	正常	正常
快检结果				
邵尔 A 型硬度/度	64	66	63	64
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.105	1.105	1.105	1.105
门尼粘度	66	88	75	72
停放 24 h 后门尼粘度	66	80	74	75
硫化仪数据(160 $^{\circ}\text{C}$)				
M_L /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	8.71			10.63
M_H /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	34.51			35.72
t_{10} /min	2.52			3.07
t_{90} /min	5.36			5.36
焦烧时间(MS,135 $^{\circ}\text{C}$)/min			11.48	

注:门尼粘度均为[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]。

由表 2 和 3 可见,二段法混炼的 CEC 胶料比一段法混炼胶料的焦烧时间明显延长,这主要是加硫黄后排胶温度的差异造成的。一段法混炼必然具有较高的排胶温度,因此 NR 胶料容易焦烧。虽然采用一段法混炼能节约大量工时,但是胶料的混炼质量难以控制,而且一段法混炼需要经过大量的生产工艺调试后才能掌握。

二段法混炼的 CEC 试验胶料焦烧时间比正常胶料短。这可能是因为 CEC 生产过程中的水分没有完全去除,所以其中的水分含量比正常胶料高,水分会使次磺酰胺类促进剂分解成胺类和 2-巯基苯并噻唑,使焦烧时间缩短。

粒状 CEC 比条状 CEC 更难混炼,可能是因为粒状 CEC 的门尼粘度更高。

CEC 混炼后的门尼粘度下降明显,这可能与其本体——NR 胶乳的性质有关。NR 胶乳的相对分子质量较低,理论上其塑性保持率(PRI)也远低于烟胶片或标准胶,因此 CEC 会在炼胶时产生门尼粘度骤降现象。混炼时需根据其门尼粘度的落差制定相应的炼胶工艺,防止过炼。

(2)挤出工艺性能

• 一段法混炼胶料

粒状 CEC 试验胶料挤出膨胀超出规定控制范围,且表面毛糙,无法进行正常生产。条状 CEC 试验胶料膨胀略大,表面也比正常生产胶料粗糙一些,但可以使用。

• 二段法混炼胶料

粒状 CEC 试验胶料挤出膨胀与正常生产胶料偏差较大,且表面毛糙,不能使用;条状 CEC 试验胶料膨胀略大,表面也比正常胶料粗糙一些,但可以使用。

2.3 CEC 胶料的物理性能

将 CEC 试验胶料和正常胎面胶料进行物理性能对比试验,结果如表 4 所示。

由表 4 可见,与干法混炼胶相比,CEC 试验胶料的拉断伸长率和撕裂强度较高,这主要是因为 CEC 中炭黑的分散度远高于干法混炼胶料。

表 4 CEC 胶料与干法混炼胶物理性能对比

项 目	粒状 1	条状 3	条状 6	粒状 5	粒状 7	条状 9	干法混炼胶
$\tan\delta(60\text{ }^{\circ}\text{C})$	0.171	0.176	0.177	0.145	0.180	0.179	0.190
邵尔 A 型硬度/度	62	60	63	61	63	61	64
300%定伸应力/MPa	11.8	11.9	13.2	12.4	13.3	12.4	13.1
拉伸强度/MPa	30.3	30.7	31.2	31.3	31.1	30.3	30.2
拉断伸长率/%	608	620	590	614	590	606	545
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	138	142	144	142	140	142	112
磨耗指数/%							
滑动 7%	100	95	103	95	100	98	101
滑动 14%	100	92	100	99	98	98	100

由表 4 还可见,CEC 胶料的磨耗性能与干法混炼胶料非常接近。一段法混炼胶的硬度和 300%定伸应力略低于二段法混炼胶,估计用一段法混炼胶制作的试验轮胎的磨耗性能也稍差。

2.4 成品性能试验

(1)耐久性试验

11.00R20 18PR RLB1 轮胎的耐久性试验结果如表 5 所示。

表 5 CEC 与正常生产轮胎耐久性试验结果对比

项 目	正常生 产轮胎	试验轮胎	
		一段法条状 CEC	二段法条状 CEC
胎面温度/℃			
试验 47 h	84	77	76
试验 77 h	94	85	84
破坏时间/h	124.52	139.45	145.30
破坏形式	肩空	冠炸	肩空

由表 5 可见,CEC 胶料生热低有助于轮胎耐久性能提高。用一段法混炼的 CEC 胶料制造的试验轮胎出现冠炸现象可能是挤出的胎面毛糙所致。这说明 CEC 胶料一段法混炼和挤出工艺还需要调整。

(2)CEC 轮胎公路里程试验

CEC 胎面的 11.00R20 18PR RLB1 轮胎在南京地区的集装箱卡车上进行了公路里程试验。试验结果如表 6 所示。

由表 6 可见,CEC 胎面轮胎的磨耗性能基本

表 6 CEC 轮胎公路里程试验累计

项 目	正常生 产轮胎	平均磨耗	
		km·mm ⁻¹	
		一段法条状 CEC	二段法条状 CEC
前轮	10 500	9 800	10 200
后轮	12 050	10 120	11 950
平均	11 000	9 980	10 800

达到了干法混炼胶料的水平。一段法混炼胶料磨耗性能比二段法混炼胶料略差,这主要还是混炼均匀性方面的差异造成的。

3 结论

与干法混炼相比,采用 CEC 可以缩短混炼时间。CEC 胶料与干法混炼胶料耐磨性能相当。使用 CEC 可以减少车间的炭黑粉尘污染。CEC 有很好的炭黑分散度,其硫化胶具有较好的物理性能。

硫化胶物理性能测试和轮胎成品实际里程试验结果表明,CEC 可以应用于全钢载重子午线轮胎胎面胶生产。

参考文献:

[1] Wang M J, Wang T, Wang Y L, *et al.* NR/carbon black masterbatch produced with continuous liquid phase mixing[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2002, 55(7-8).
[2] Laube S, Shell J, Zhang P. Improving carcass durability through filler selection[A]. ACS RDM. Savannah GA; 2002-04-29. 2.

第 13 届全国轮胎技术研讨会论文(三等奖)

山东引进大型子午线轮胎项目

中图分类号:TQ336.1;U463.341+.6 文献标识码:D

日前,山东沪河集团有限公司与马来西亚金狮集团签订协议,共同投资设立山东银石沪河橡胶轮胎有限公司,生产全钢和半钢子午线轮胎。

新公司投资总额为 9 999 万美元,注册资本为 4 000 万美元。该公司成立后,将加快引进和改造沪河集团现有设备的步伐,调整产品结构,提高产品质量,拓宽销售市场。计划到 2007 年,全钢子午线轮胎产量达到 80 万套,半钢子午线轮胎产量达到 500 万套;到 2009 年,全钢子午线轮胎产量达到 100 万套。

(摘自《中国化工报》,2004-12-15)

大型 SBR 装置在沪兴建

中图分类号:TQ333.1 文献标识码:D

日前,采用国内先进技术的年产 10 万 t SBR 装置在上海化学工业区动工兴建。

年产 10 万 t SBR 装置是上海赛科年产 90 万 t 乙烯工程的一个下游关联项目。该项目由中国石化投资,总投资额为 64 015 万元,利用上海赛科乙烯工程提供的丁二烯和苯乙烯原料,采用日本旭化成公司的溶液法连续生产技术生产 SSBR 和低顺式聚丁二烯橡胶,生产规模为:低顺式聚丁二烯橡胶 58 510 t,SSBR 41 500 t。该项目将于 2005 年年底建成投产。

(摘自《中国化工报》,2004-12-21)