

环保塑解剂RP-66在斜交轮胎胶料中的应用

苟登峰^{1,2}, 吕强²

(1. 青岛科技大学 高分子材料与科学学院, 山东 青岛 266042; 2. 贵州轮胎股份有限公司, 贵州 贵阳 550008)

摘要: 研究环保塑解剂RP-66等量替代五氯硫酚在斜交轮胎胶料中的应用。结果表明: 与五氯硫酚相比, 加入塑解剂RP-66的胶料塑化效果较好, 混炼能耗明显降低, 加工性能改善; 硫化胶的物理性能和抗湿滑性能较好, 滚动阻力较低, 老化后的H抽出力提高, 其他性能变化不大。

关键词: 环保塑解剂; 五氯硫酚; 斜交轮胎

中图分类号: TQ330.38⁺4; U463.341 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8171(2016)08-0478-04

天然橡胶(NR)由于相对分子质量大、弹性高, 加工很困难。NR使用时一般经过塑炼, 使生胶具有一定的塑性, 便于混炼时配合剂均匀分散, 压延、挤出半成品尺寸控制, 成型时半部件的粘合等。在生胶塑炼过程中加入化学塑解剂可以有效降低能耗, 改善胶料加工性能, 因其主要作用机理是使热解或机械断键的橡胶分子链断裂端封闭, 从而可有效降低橡胶的相对分子质量。

五氯硫酚是目前国内常用的化学塑解剂, 本身基本无毒, 但其生产过程的中间体如六氯苯等属中等或剧毒物质, 具有致癌性, 在欧美等发达国家已经停止使用, 在欧盟REACH法规中也已被明确列为受限淘汰产品。

塑解剂RP-66的主要成分为2,2'-二苯甲酰胺基二苯基二硫化物, 是橡胶工业满足环保要求的助剂品种, 在欧洲多年前就已开始使用。本工作主要研究塑解剂RP-66等量替代五氯硫酚在斜交轮胎胶料中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, SCR5, 海南农垦橡胶集团公司产品; 芳烃油, 河南洛北福利石油化工厂产品; 塑解剂RP-66, 连云港锐巴化工有限公司产品; 五氯硫酚, 国内某公司产品。

作者简介: 苟登峰(1979—), 男, 贵州贵阳人, 贵州轮胎股份有限公司高级工程师, 青岛科技大学在职硕士研究生, 主要从事轮胎配方设计和工艺管理工作。

1.2 试验配方

塑炼胶: NR 100, 塑解剂 0.25。

混炼胶: NR 100, 炭黑(N330和N660)和白炭黑 40, 氧化锌和硬脂酸 7, 塑解剂 0.25, 芳烃油 5, 间苯二酚 1.38, 防老剂(4020, RD和BW-60) 3, 硫黄 1.63, 促进剂(CZ和HEXA-80) 2.86。

1.3 主要设备和仪器

3 L密炼机, 英国法雷尔公司产品; $\Phi 254$ mm开炼机, 上海橡胶机械厂产品; XLB-Q 500 \times 500 \times 2.50 t平板硫化机(蒸汽), 青岛巨融机械技术有限公司产品; 401A型老化烘箱, 上海实验仪器有限公司产品; T2000E型电子拉力机和M200E型门尼粘度试验机, 北京友深电子仪器有限公司产品; 动态力学分析仪, 美国TA公司产品; RPA2000型橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 塑炼和混炼工艺

(1) 塑炼: 转子转速为 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 塑炼工艺为生胶、塑解剂(10 s) → 提压砣 → 压砣(70 s) → 提压砣 → 压砣(120 s) → 提压砣 → 压砣(170 s) → 提压砣 → 压砣(240 s) → 提压砣 → 排料($60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)。

(2) 混炼: 一段混炼在密炼机中进行, 转子转速为 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 混炼工艺为生胶、塑解剂(60 s) → 小料(120 s) → 炭黑、白炭黑和芳烃油(170 s) → 提压砣 → 压砣(240 s) → 提压砣 → 排料($60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$); 二段混炼在开炼机上进行, 混炼工艺为一段混炼胶、硫黄和促进剂 → 薄通 → 混炼均匀后

下片。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家或企业标准测试。

2 结果与讨论

2.1 塑解剂对塑炼和混炼瞬时电流的影响

塑解剂对塑炼和混炼瞬时电流的影响分别如图1和2所示。

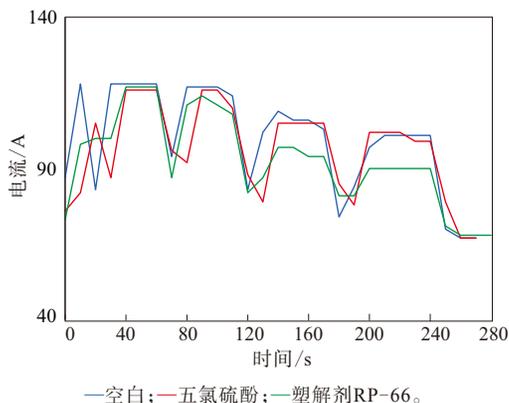


图1 塑解剂对塑炼瞬时电流的影响

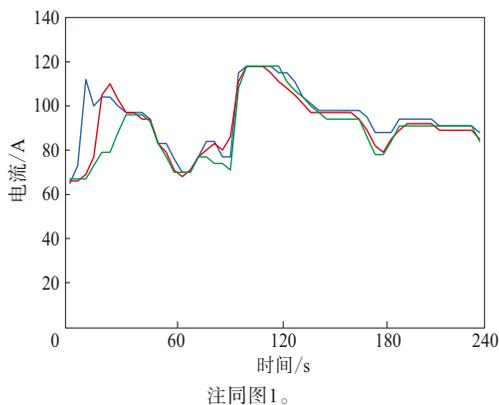


图2 塑解剂对混炼瞬时电流的影响

从图1和2可以看出:与空白试样相比,在NR塑炼过程中加入塑解剂后电流都有所下降,在塑炼中后期对于加入塑解剂RP-66的NR电流下降最明显;而在NR混炼过程中,加入塑解剂后电流只是在混炼初期有所下降,以塑解剂RP-66引起的电流下降最大;当炭黑加入后,3种试样的混炼曲线基本一致。与五氯硫酚相比,塑解剂RP-66更能降低混炼能耗,特别是在生胶塑炼过程中。

2.2 塑解剂对胶料门尼粘度的影响

塑解剂对胶料门尼粘度的影响如表1所示。

表1 塑解剂对胶料门尼粘度的影响

项目	空白	五氯硫酚	塑解剂RP-66
塑炼胶	61	50	33
混炼胶	47	44	47

从表1可以看出,在相同的塑炼工艺条件下,加入塑解剂的塑炼胶的门尼粘度均比空白试样降低,塑解剂RP-66比五氯硫酚的效果更好。而在混炼胶中塑解剂的效果不明显,这主要是由于塑解剂带有的反应—NH基团在炭黑加入后会与炭黑表面的活性基团反应,从而终止其塑解断链作用^[1]。因此塑解剂要在NR直接混炼工艺中发挥作用,需保证塑解剂和NR有一定的塑炼时间,再加入其他配合剂。

2.3 塑解剂对胶料应力松弛的影响

橡胶的应力松弛是由于橡胶分子运动滞后于应力而产生的,是大分子在力(开始造成的应力)的长时间作用下发生了构象改变,这种橡胶分子链在外力作用下由原来构象过渡到与外力相适应的构象过程,称作应力松弛过程。应力松弛时间的长短反映了橡胶分子重排的难易程度,时间长则表示分子内聚力大,难于重排,粘度大,流动性差,反之亦然。

塑解剂对塑炼胶应力松弛时间的影响如图3所示。从图3可以看出,在达到相同的应力松弛程度时,空白试样所需的时间最长,塑解剂RP-66最短。

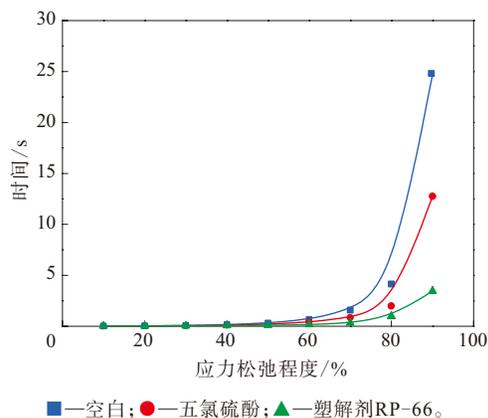


图3 塑解剂对塑炼胶应力松弛时间的影响

塑解剂对混炼胶应力松弛特性的影响如图4所示, t 为松弛时间。从图4可以看出,填充炭黑后,加入塑解剂RP-66的混炼胶应力松弛速度比空白试样略快,而加入五氯硫酚的混炼胶最慢。分析

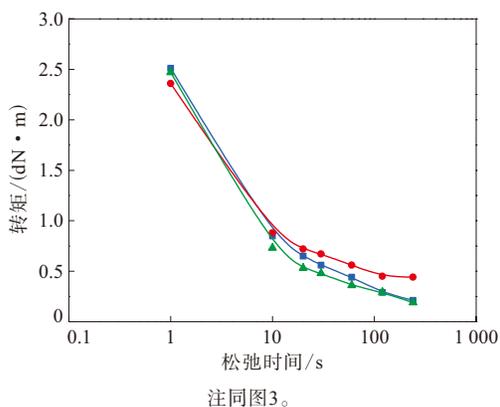


图4 塑解剂对混炼胶应力松弛特性的影响

认为这是由于空白试样的橡胶相对分子质量比加入塑解剂的混炼胶大,橡胶分子内部粘性阻力较大,混炼胶应力松弛时间延长,受外力作用时橡胶分子链段的运动重排困难,而在混炼胶中应力松弛不仅与橡胶的相对分子质量有关,还跟炭黑与橡胶作用有关,同时填充炭黑后也减小了塑解剂的作用。但总体而言,塑解剂RP-66具有一定的塑化效果,尤其是在塑炼中更加明显。

2.4 塑解剂对胶料动态力学性能的影响

2.4.1 加工性能

通常认为,橡胶的损耗因子($\tan\delta$)越大,其塑性相对越大,挤出过程的变形较小,反之橡胶的 $\tan\delta$ 越小,其弹性相对越大,挤出过程的变形较大,因此在一定条件下可以利用橡胶的 $\tan\delta$ 来评价其加工性能^[2]。

图5和6所示分别为3个试样的塑炼胶和混炼胶的 $\tan\delta$ -频率曲线。

从图5和6可以看出,在相同的频率下,加入塑

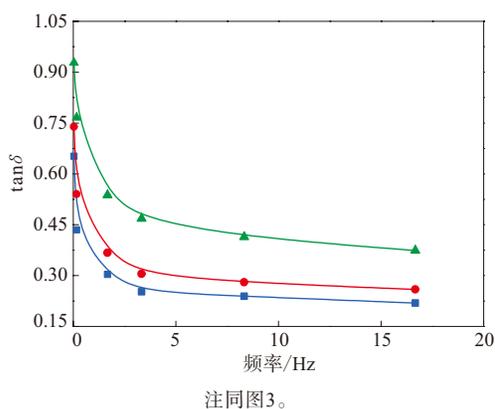


图5 塑炼胶的 $\tan\delta$ -频率曲线

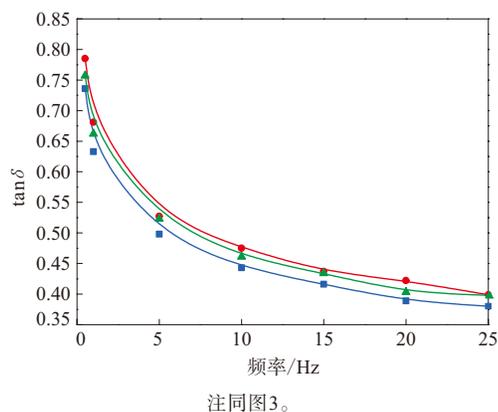


图6 混炼胶的 $\tan\delta$ -频率曲线

解剂的塑炼胶和混炼胶的 $\tan\delta$ 都比空白试样大,可见加入塑解剂对橡胶的加工性能有利,塑炼胶中加入塑解剂RP-66的效果最好,而在混炼胶中加入塑解剂RP-66的加工性能与五氯硫酚基本相当。

2.4.2 滚动阻力和抗湿滑性能

硫化胶在交变应力和应变的作用下会发生滞后现象和力学损耗,在轮胎胶料中,通过测量不同温度下硫化胶的 $\tan\delta$,可以对硫化胶的滚动阻力和抗湿滑性能进行评价。一般滞后损耗和抗湿滑性能分别与高温阶段和低温阶段的 $\tan\delta$ 呈线性关系,如图7所示。

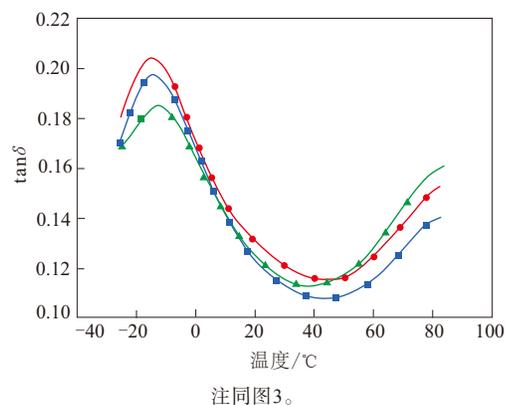


图7 硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

从图7可以看出:加入塑解剂RP-66的硫化胶具有最好的抗湿滑性能,空白试样的滚动阻力最小;塑解剂RP-66硫化胶与五氯硫酚硫化胶相比,明显具有较好的抗湿滑性能和较小的滚动阻力。

2.4.3 耐高温老化性能

利用RPA2000型橡胶加工分析仪测试硫化胶高温老化前后的 $\tan\delta$,可以对硫化胶的耐老化性能

进行评价,测试结果见表2。从表2可以看出,老化前后 $\tan\delta$ 的变化不大,加入塑解剂对硫化胶的耐老化性能基本没有影响。

表2 硫化胶190 °C×10 min老化前后的 $\tan\delta$

项 目	空白	五氯硫酚	塑解剂RP-66
老化前	0.038	0.041	0.040
老化后	0.079	0.080	0.079

2.5 塑解剂对硫化胶物理性能的影响

塑解剂对硫化胶物理性能的影响如表3所示。从表3可以看出:与空白试样相比,加入塑解剂的硫化胶的拉伸强度和耐磨性能均有所下降,而加入塑解剂RP-66的硫化胶性能优于五氯硫酚硫化胶;老化后的H抽出力明显提高;其他性能变化不大。

3 结论

在斜交轮胎胶料中以塑解剂RP-66等量替代五氯硫酚,在满足环保要求的同时,可以明显提高胶料塑化效果,降低混炼能耗,改善加工工艺性能,提高硫化胶的抗湿滑性能,降低滚动阻力,对其他性能影响不大。

参考文献:

[1] 郑正仁,黄崇期. 汽车轮胎制造与测试[M]. 北京:化学工业出版社

表3 塑解剂对硫化胶物理性能的影响

项 目	空白	五氯硫酚	塑解剂RP-66
硫化仪数据(145 °C)			
t_{10}/min	1.99	1.80	1.94
t_{90}/min	3.65	3.49	3.56
邵尔A型硬度/度	63	60	60
300%定伸应力/MPa	14.1	14.5	14.4
拉伸强度/MPa	26.3	24.9	25.3
拉伸伸长率/%	475	459	460
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	61	55	62
生热 ¹⁾ /°C			
基部	13	13	13
中部	95	95	96
H抽出力/N	183.5	182.4	180.3
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.451 2	0.596 6	0.485 4
100 °C×24 h老化后			
邵尔A型硬度/度	60	60	60
300%定伸应力/MPa	15.5	16	15.3
拉伸强度/MPa	20	21	19.4
拉伸伸长率/%	378	400	383
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	44	41	43
H抽出力/N	173.7	181.6	197.3
生热 ¹⁾ /°C			
基部	12	12	12
中部	94	93	94
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.585 4	0.660 4	0.629 7

注:1)冲程 4.45mm,负荷 245 N,应力 1 MPa,频率 30 Hz,温度 55 °C,时间 25 min。硫化条件为145 °C×30 min。

[2] 刘恒武. NR混炼胶加工性能分析及预测[J]. 轮胎工业,2006,26(5):304-306.

收稿日期:2016-02-22

Application of Environment-friendly Peptizer RP-66 in the Compound of Bias Tire

GOU Dengfeng^{1,2}, LYU Qiang²

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Guizhou Tire Co., Ltd, Guiyang 550008, China)

Abstract: The application of environment-friendly peptizer RP-66 in replacing pentachlorothiophenol by equal weight in the compound of bias tire was investigated. The results showed that, compared with pentachlorothiophenol, the plasticizing effect of the compound by adding RP-66 was better, the blending energy consumption was significantly reduced and the processability was improved. The physical properties and wet skid resistance of the vulcanizates were better, the rolling resistance was lower, the H pull-out force of cords after aging increased and the other properties changed little.

Key words: environment-friendly peptizer; pentachlorothiophenol; bias tire