

均匀剂H40MSF在全钢子午线轮胎胎面胶中的应用

赵红霞,袁明哲,田路宾,刘玉帅

(山东阳谷华泰化工股份有限公司,山东 阳谷 252300)

摘要:研究均匀剂H40MSF在全钢子午线轮胎胎面胶中的应用,并与国内外同类产品进行对比。结果表明:加入均匀剂H40MSF,胶料的门尼粘度减小, t_3 延长,加工安全性提高, F_1 和 F_{max} 减小;硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度增大,炭黑分散性改善,耐磨、耐疲劳和抗切割性能提高,压缩生热降低,损耗因子减小,滚动阻力降低;均匀剂H40MSF在胶料中耐迁移,不易变色,污染小,其综合性能优于国产均匀剂A,与进口均匀剂40MSF相近。

关键词:均匀剂;全钢子午线轮胎;胎面胶;分散性;抗切割性能;动态力学性能;迁移

中图分类号:TQ330.38⁺7;U463.341⁺.3/.6

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2023)04-0222-04

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2023.04.0222



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

均匀剂是由不同极性和相对分子质量的聚合树脂组成的混合物,其主要功能是促进不同粘度、极性和溶解度参数的弹性体之间的快速均匀混合,提高不同橡胶相间的混合均匀性,从而显著改善混炼胶的加工性能,提高混炼效率,降低能耗,具有增塑、增粘和润滑功效^[1]。由于不同胶种的粘度不同,两胶共混时经常出现混炼胶不均匀,橡胶分子链体积庞大,细长的分子链极易纠缠,导致粘度大,即使在加工温度下,流动性仍很差,妨碍均匀共混^[2]。均匀剂的开发解决了橡胶共混的难题,其作用机理如下:(1)多组分极性物质在两胶界面加强相互渗透和扩散,提高不同胶种的相容性;(2)均匀剂中的均匀树脂部分处于粘流态,其粘度小于橡胶,而流动性大于橡胶,能改善胶料的流动性;(3)均匀剂中的增粘组分具有增粘、软化作用的基团,起到了“一剂多用”的作用^[3-6]。本工作主要研究均匀剂H40MSF在全钢子午线轮胎胎面胶中的应用,并与国内外同类产品进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SCR5,云南农垦集团有限

作者简介:赵红霞(1979—),女,山东聊城人,山东阳谷华泰化工股份有限公司工程师,学士,主要从事橡胶配方设计与助剂应用研究工作。

E-mail:zhaohongxia2017@163.com

责任公司产品;丁苯橡胶(SBR),牌号1502,中国石油兰州石化分公司产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,山东玉皇化工有限公司产品;炭黑N220和白炭黑N175,美国卡博特公司产品;均匀剂H40MSF、氧化锌、促进剂TBBS-80和硫黄,山东阳谷华泰化工股份有限公司产品;均匀剂40MSF,德国产品;均匀剂A,国内某公司产品。

1.2 试验配方

(1)胎面胶1[#]配方(用量/份)如下:NR 30, SBR 50, BR 20, 炭黑N220 45, 氧化锌 4, 硬脂酸 1, 硫黄 2.5, 促进剂TBBS-80 1.5, 其他 15。

2[#]—4[#]配方分别加入4份均匀剂H40MSF, A和40MSF, 其余组分及用量同1[#]配方。

(2)白色胶配方(用量/份)如下: SBR 100, BR 25, 白炭黑N175 35, 氧化锌 4, 硬脂酸 1, 硫黄 1.8, 促进剂TBBS-80 1.8, 促进剂DPG-80 1.8, 其他 30。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160型开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;X(S)M-1.5L智能实验密炼机,大连华翰橡塑机械有限公司产品;LP40型平板硫化机、MV3000型门尼粘度试验机和MDR3000型无转子硫化仪,德国蒙泰克有限公司产品;Instron 3365型电子万能材料试验机,美国英斯特朗公司产品;RCC-I型橡胶动态耐切割试验机,北京万汇一方科

技发展有限公司产品;VR-7130型全自动粘弹性分析仪和FT-1260型动态压缩生热试验机,日本上岛公司产品。

1.4 混炼工艺

1.4.1 胎面胶

胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在1.5 L密炼机中进行,加料顺序为:生胶→均匀剂等小料→炭黑→排胶[温度为(135±5)℃];二段混炼在X(S)K-160型开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄、促进剂→下片。

1.4.2 白色胶

生胶在开炼机上包辊1 min→加1/2白炭黑,吃料5 min→加剩余白炭黑,吃料5 min→待白炭黑混炼均匀后,加小料,吃粉混炼1.5 min→左、右3/4割刀各两次,打6个三角包→下片,停放待用。

1.5 性能测试

胶料性能均按照相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

均匀剂的理化分析结果如表1所示。

表1 均匀剂的理化分析结果

项 目	均匀剂种类			指标
	H40MSF	A	40MSF	
外观	黑棕色 粒状	黑棕色 粒状	黑棕色 粒状	黑棕色 粒状
灰分质量分数/%	0.84	0.90	0.82	≤2.00 ¹⁾
软化点/℃	104	101	103	96~106 ²⁾

注:1)Q/1500SYH004—2013;2)GB/T 11409.3—2003。

从表1可以看出:均匀剂H40MSF的软化点略高于其他2种均匀剂,说明其与橡胶的相容性较好;3种均匀剂的理化性能均符合指标要求。

2.2 硫化特性

均匀剂对胶料硫化特性的影响如表2所示。

从表2可以看出:与1[#]配方胶料相比,2[#]—4[#]配方胶料的门尼粘度减小, t_5 延长,胶料的加工安全性提高,2[#]和4[#]配方胶料的门尼粘度和 t_5 差别不大,加工安全性相当,且明显优于3[#]配方胶料;2[#]—4[#]配方胶料的 F_L 和 F_{max} 减小,但差异不大, t_{90} 相当。这说明加入均匀剂能改善胶料的流动性,降低混炼能耗,提高增塑效果。

表2 均匀剂对胶料硫化特性的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	65	56	60	57
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	26.5	33.2	29.2	34.1
硫化仪数据(151℃)				
F_L /(dN·m)	2.17	2.11	2.03	2.15
F_{max} /(dN·m)	14.81	14.65	14.52	14.76
t_{10} /min	7.66	7.71	7.75	7.69
t_{90} /min	19.30	19.42	19.51	19.33

2.3 物理性能

均匀剂对硫化胶物理性能的影响如表3所示。

表3 均匀剂对硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
邵尔A型硬度/度	63	62	61	62
100%定伸应力/MPa	2.7	2.4	2.3	2.4
300%定伸应力/MPa	11.5	11.0	10.9	11.1
拉伸强度/MPa	20.8	21.4	21.3	22.5
拉断伸长率/%	506	548	530	556
拉断永久变形/%	19	17	18	17
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	70	85	81	88
DIN磨耗量/cm ³	0.238	0.204	0.210	0.202
屈挠疲劳200万次	全裂	完好	完好	完好
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	46.8	41.9	43.3	42.3
炭黑分散等级	5.1	8.8	7.2	9.0
100℃×48 h老化后				
邵尔A型硬度/度	71	70	70	69
100%定伸应力/MPa	5.1	4.8	4.8	4.7
300%定伸应力/MPa	17.0	16.9	16.8	17.2
拉伸强度/MPa	17.3	18.6	18.4	19.0
拉断伸长率/%	403	431	418	445

注:1)试验条件为恒温室温度 55℃,压缩频率 10 Hz,应力 800 N,试样高度 25 mm,试验时间 25 min。硫化条件为151℃×20 min。

从表3可以看出:与1[#]配方硫化胶相比,2[#]—4[#]配方硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度略有增大,100%和300%定伸应力稍有减小,硬度和拉断永久变形差异不大;DIN磨耗量减小,耐磨性能提高;屈挠疲劳200万次后试样无龟裂出现,耐疲劳性能提高;压缩疲劳温降低,炭黑分散等级增大,炭黑分散性提高,其中2[#]配方胶料的炭黑分散等级明显大于3[#]配方胶料,与4[#]配方胶料相当(各配方胶料的炭黑分散状态如图1所示);耐热氧老化性能相近。

2.4 抗切割性能

均匀剂对胶料抗切割性能的影响如表4所示。

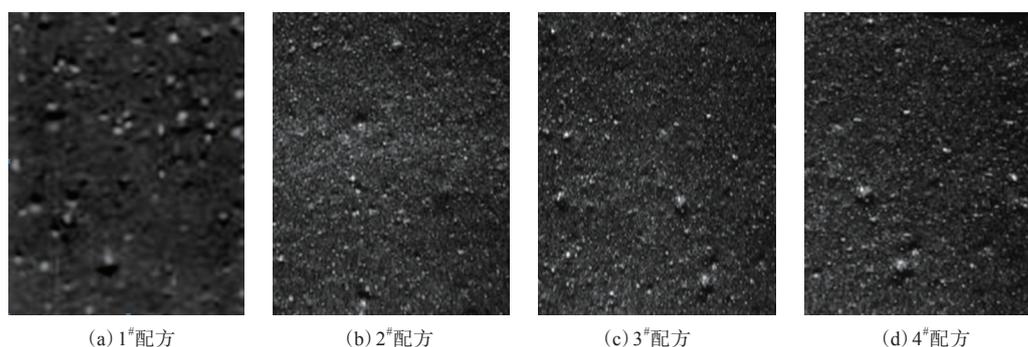


图1 各配方胶料的炭黑分散状态

表4 均匀剂对胶料抗切割性能的影响 g

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
试样初始质量	25.00	25.00	25.00	25.00
试样切割量				
切割5 min后	0.57	0.42	0.41	0.41
切割20 min后	1.48	1.20	1.33	1.22

注: 试验条件为试样转速 $360 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 切刀频率 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

从表4可以看出,与1[#]配方胶料相比,2[#]—4[#]配方胶料的抗切割性能略有提高,2[#]配方胶料的抗切割性能稍优于3[#]配方胶料,与4[#]配方胶料相当。

各配方胶料试样切割20 min后的状态如图2所示。从图2可以看出,1[#]配方胶料的切割表面相对毛糙,胶料空隙较大,而2[#]—4[#]配方胶料的切割表面较均匀,胶料空隙小,抗刺穿。

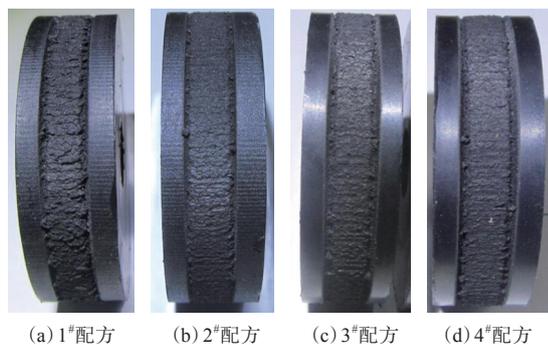


图2 各配方胶料的抗切割试验后状态

2.5 动态力学性能

均匀剂对胶料损耗因子 ($\tan\delta$) 的影响见表5。

从表5可以看出:与1[#]配方胶料相比,2[#]—4[#]配方胶料的 $\tan\delta$ 略有减小;随着扫描温度的升高,各配方胶料的 $\tan\delta$ 减小;2[#]配方胶料的 $\tan\delta$ 略小于3[#]配方胶料。通常采用60 °C时的 $\tan\delta$ 表征轮胎的滚

表5 均匀剂对胶料 $\tan\delta$ 的影响

温度/°C	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
60	0.133	0.121	0.126	0.122
70	0.127	0.117	0.123	0.119
80	0.120	0.114	0.116	0.114
90	0.115	0.105	0.111	0.107
100	0.112	0.102	0.108	0.103

注: 试验条件为静应变 5%, 动应变 0.25%, 频率 10 Hz。

动阻力, $\tan\delta$ 越小,表示滞后损失越小,滚动阻力也越低,70~100 °C的 $\tan\delta$ 表征轮胎的生热, $\tan\delta$ 越小,生热越低^[7]。试验结果表明加入均匀剂H40MSF可以提高胶料的分散均匀性,降低滚动阻力和生热,其效果均优于国产均匀剂A。

2.6 迁移染色现象

将加入均匀剂的胶料与白色胶进行混合硫化成矩形试样,硫化前试样的两面用耐高温无色玻璃纸垫覆,以保证试样的清洁。观察对比均匀剂对共同硫化的白胶颜色污染及染色程度的影响。图3所示为加入均匀剂的胶料在151 °C下硫化仪测试后试样玻璃纸的染色现象,图4所示为黑白胶混合硫化后,试样以及玻璃纸的染色现象。

从图3和4可以看出,经过151 °C高温硫化后,采用均匀剂40MSF和H40MSF的胶料迁移染色现象较轻,而采用均匀剂A的胶料迁移染色现象最明显,试样玻璃纸表面及白胶部位明显发黄,染色污染程度较大。

3 结论

在全钢子午线轮胎胎面胶中加入均匀剂H40MSF,胶料的门尼粘度减小, t_5 延长,加工安全

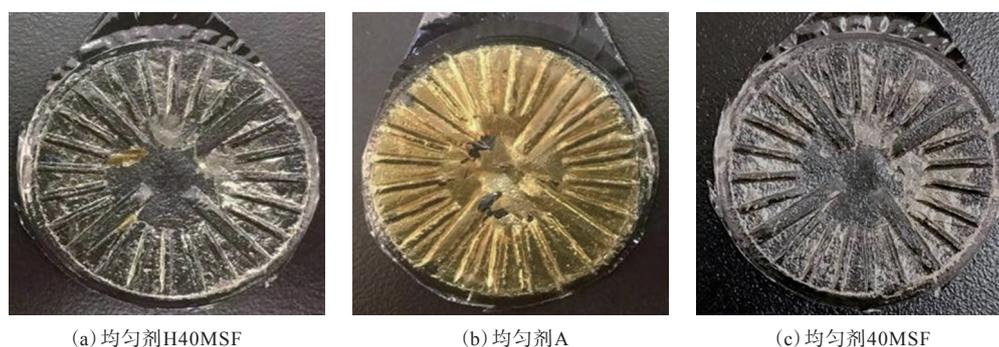


图3 不同样品的染色现象

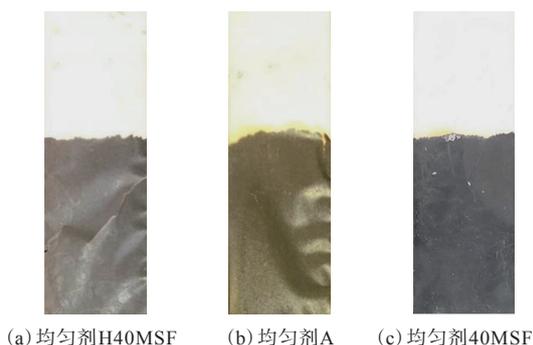


图4 不同样品的迁移染色现象

性提高, F_L 和 F_{max} 减小, 硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度增大, 炭黑分散性改善, 耐磨、耐疲劳和抗切割性能提高, 压缩生热降低, $\tan\delta$ 减小, 滚动阻力降低。均匀剂H40MSF在胶料中耐迁移, 不易变色, 污染小, 其综合性能优于国产均匀剂A, 与进口均匀剂40MSF相近。

参考文献:

- [1] 王梦蛟, 龚怀耀, 薛广智. 橡胶工业手册(修订版) 第二分册 配合剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989.
- [2] 王丹灵, 宋立, 谢诚坚, 等. 脂肪胺类分散剂对白炭黑填充天然橡胶/乳聚丁苯橡胶并用胶性能的影响[J]. 轮胎工业, 2021, 41(12): 745-748.
- [3] 杨建高. 均匀剂在NR/CIIR共混胶中的应用[J]. 化工技术与开发, 2012, 41(2): 8-11.
- [4] 刘凯, 华静. 均匀剂在SBR/HVBR混炼胶中的应用研究[J]. 世界橡胶工业, 2017, 44(5): 16-20.
- [5] 张华, 占之朋, 李益万. 氧化锌、环保芳烃油、均匀剂用量对气密层胶料影响的研究[J]. 山东化工, 2016, 45(22): 16-18.
- [6] 张馨, 张同玉. 环保均匀剂FYZ-4082在轮胎胎面胶胶料中的应用[J]. 橡塑技术与装备, 2020, 46(20): 48-51.
- [7] 王宝金, 常双凯, 张琳, 等. 胎面胶动态能量损耗的测试方法及其与损耗因子相关性的研究[J]. 橡胶工业, 2021, 68(12): 937-941.

收稿日期: 2022-12-21

Application of Homogenizer H40MSF in Tread Compound of All-steel Radial Tire

ZHAO Hongxia, YUAN Mingzhe, TIAN Lubin, LIU Yushuai

(Shandong Yanggu Huatai Chemical Co., Ltd, Yanggu 252300, China)

Abstract: The application of homogenizer H40MSF in the tread compound of all-steel radial tire was studied and compared with similar products at home and abroad. The results showed that by adding homogenizer H40MSF, the Mooney viscosity of the compound decreased, t_5 was prolonged, the processing safety was improved, and F_L and F_{max} were decreased. The tensile strength, elongation at break and tear strength of the vulcanizate increased, the dispersion of carbon black was improved, the wear resistance, fatigue resistance and cutting resistance increased, the compression heat build-up was reduced, and the loss factor and rolling resistance were decreased. Homogenizer H40MSF had good migration resistance in the compound, was not easy to change color, and had little pollution. Its comprehensive performance was better than that of domestic homogenizer A, and similar to that of imported homogenizer 40MSF.

Key words: homogenizer; all-steel radial tire; tread compound; dispersion; cutting resistance; dynamic mechanical property; migration