

轮胎工业用无锌橡胶加工助剂

Hensel M, Menting K-H, Mergenhagen T, Umland H
(Schill+Seilacher‘Struktol’公司, 德国)

中图分类号: TQ330.38⁺7; TQ336.1 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2004)10-0594-05

自轮胎工业诞生以来,橡胶就一直是它的原材料。这段历史使轮胎工业积累了宝贵的胶料加工经验。但是,尽管有这些经验,如何有效地加工胶料仍是每个轮胎公司生产部门面临的挑战。

胶料加工中的困难直接来源于某些轮胎公司对胶料性能的要求,因此仅靠改变原材料无法解决这些问题。

尽管如此,轮胎工业还是学会了如何克服这些困难,主要措施是使用加工助剂解决加工中的问题,而且对胶料性能和产品最终性能几乎没有负作用。锌皂类加工助剂是这类助剂中最古老的品种,它们特别适用于主要用于轮胎工业的弹性体,能改善胶料的加工性能,而且价格合理。

近年来,由于对环境问题的担忧,对胶料中的锌含量(也包括轮胎中锌含量)的深入研究越来越多。这些担忧的主要依据为锌是一种重金属,对水下生物有潜在毒性。

对轮胎的担心是轮胎在正常使用过程中,通过磨损产生的废胶粉把大量的锌散布到环境中。因此轮胎行业的发展趋势是减小轮胎的锌含量。到目前为止,还没有一种技术上可行的替代品可以完全取代胶料中的氧化锌,而且含锌加工助剂(主要是脂肪酸锌皂)改善胶料加工性能的能力一直是无可匹敌的。

Schill+Seilacher 公司现在已成功地开发了一种普通锌皂类加工助剂的无锌替代品。本研究的目的是证明这类新材料能够解决轮胎工业以及普通锌皂存在的问题,保持轮胎胶料的物理性能,但消除了锌对环境造成的危害。

1 试验与结果讨论

1.1 NR/SBR 并用胶

首先在填充炭黑的 NR/SBR 并用胶中评价

新型无锌加工助剂(Struktol VP1407)的性能,并与传统锌皂类加工助剂(Struktol A50P)对比,标准无锌加工助剂(Struktol WB42)改善轮胎胶料加工性能的效果相当好,但在保持胶料物理性能方面有严重缺陷。每种助剂都选择两种不同用量(1.5 和 3 份)进行试验,这是胶料加工中的典型用量,胶料具体配方见表 1,混炼程序见表 2。

使用加工助剂的原因之一是希望降低胶料的门尼粘度。与空白胶料(配方 A)相比,3 种使用了加工助剂的混炼胶门尼粘度都有类似程度下降,混炼后立即测量的胶料和停放两周后再进行测量的胶料情况都是如此。混炼胶门尼粘度[ML(1+4)100℃]如表 3 所示。

在混炼工序的能量消耗和探针热电偶测量的胶料实际排胶温度方面,3 种助剂之间存在的差

表 1 NR/SBR 并用胶的配方 份

组 分	配方编号			
	A	B/E	C/F	D/G
NR(SMR20)	55	55	55	55
SBR1502	45	45	45	45
炭黑 N375	65	65	65	65
芳烃油	25	25	25	25
氧化锌	3	3	3	3
硬脂酸	1	1	1	1
防老剂 IPPD	1	1	1	1
防老剂 TMQ	0.75	0.75	0.75	0.75
石蜡	2	2	2	2
Struktol A50P	0	1.5/3	0	0
Struktol WB42	0	0	1.5/3	0
Struktol VP1407	0	0	0	1.5/3
促进剂 MBTS	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 DPG	0.8	0.8	0.8	0.8
防老剂 CTP(PVI)	0.15	0.15	0.15	0.15
硫黄	1.8	1.8	1.8	1.8

表 2 NR/SBR 并用胶的混炼程序

步 骤	操 作
0 min	加生胶
1 min	加 1/2 炭黑,1/2 油,硬脂酸,氧化锌
2 min	加另 1/2 炭黑,另 1/2 油,防老剂,石蜡,加工助剂
3.5 min	排胶
终炼(开炼机, 60 ℃)	
0 min	加一段混炼胶,促进剂,硫黄
5 min	出片

表 3 NR/SBR 混炼胶的门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]

配方编号	混炼后立即测量	停放 14 d 后测量
A	45	46
B	43	43
C	42	42
D	42	42
E	41	41
F	41	42
G	43	44

异如图 1 所示。

从图 1 可以看出,传统的锌皂能稍稍降低混炼能耗和升高排胶温度;常用的无锌助剂可使排胶温度保持空白胶料的水平,但混炼工序的能耗要大大升高;新型无锌加工助剂降低了排胶温度,而且仅稍稍提高了能耗,这种效果非常有利;尽管添加量对结果稍有影响,但两种试验添加量的趋势基本相同。

1.1.1 挤出

使用加工助剂以及所用助剂的类型对 NR/SBR 并用胶的挤出有很大影响。

利用胶料在实验室冷喂料挤出机上的伽维口

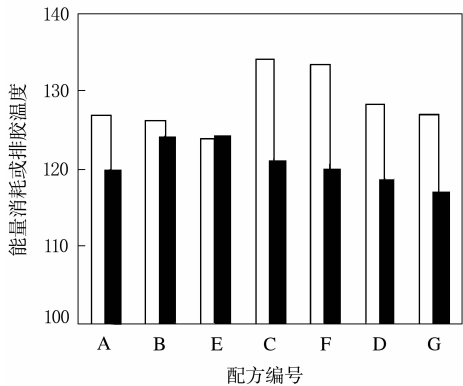


图 1 NR/SBR 并用胶混炼时的能量消耗和排胶温度
□—能量消耗(×10 kJ); ■—排胶温度(℃)。

型挤出来测试挤出性能。尽管在挤出机头里测量的胶料压力和胶料温度的差别不大(见表 4),而且这些差异均可看作在试验误差范围内,但是在伽维条的挤出量和挤出速度方面差别很大(如图 2 所示)。

表 4 NR/SBR 并用胶挤出过程中的压力和温度

配方编号	压力/MPa	温度/℃
A	2.8	82
B	2.8	82
C	2.9	82
D	3.0	84
E	2.8	82
F	3.1	83
G	3.0	85

注:GS30/K-10D 型冷喂料挤出机,转速 60 r·min⁻¹,挤出机各段温度分别为 90,80,90 和 90 ℃。

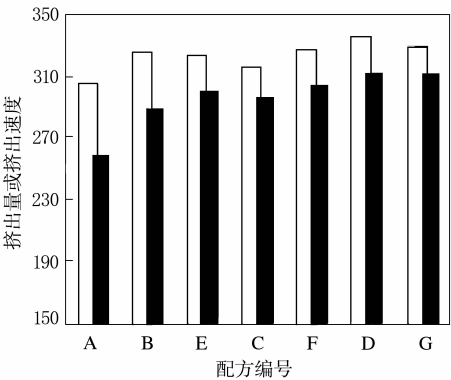


图 2 NR/SBR 并用胶的挤出货量和挤出速度
□—挤出速度(mm·min⁻¹); ■—挤出货量(g·min⁻¹)。

总体来看,使用新型无锌加工助剂胶料的挤出性能最好,锌皂其次,标准无锌加工助剂最差。与空白胶料相比,使用新型助剂的胶料挤出产量提高了 20%,锌皂提高了 16%,标准无锌助剂提高了 14%(数据可能有误,原文如此),使用这 3 种助剂的胶料表面质量保持了同样水平(伽维等级 9A)。

1.1.2 硫化特性

所有胶料的硫化特性均采用 MDR2000 型硫化仪在 150 ℃下测试,硫化仪数据和硫化曲线见表 5 和图 3。

可以观察到新型无锌加工助剂添加量为 3 份时活化作用明显,而且两种添加量的硫化程度均

表 5 NR/SBR 并用胶硫化仪数据(150 ℃)

项 目	配方编号						
	A	B	E	C	F	D	G
$M_L/(dN \cdot m)$	1.99	2.00	1.93	1.91	1.89	1.85	1.85
$M_H/(dN \cdot m)$	14.54	15.17	14.42	15.85	13.82	15.80	15.48
t_{10}/min	1.78	2.27	2.37	1.90	2.09	1.77	1.43
t_{90}/min	5.41	6.64	6.64	5.02	5.77	6.31	4.43

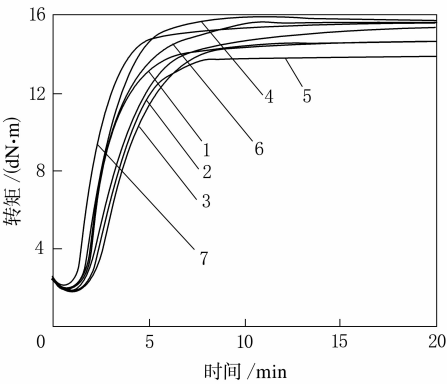


图 3 NR/SBR 并用胶的硫化曲线(150 ℃)

1—配方 A;2—配方 B;3—配方 E;4—配方 C;
5—配方 F;6—配方 D;7—配方 G。

较高,导致胶料最大转矩较高。与之相反,传统锌皂和常用较高添加量的无锌加工助剂一样,显示出延迟效应。

1.1.3 物理性能

NR/SBR 硫化胶老化前后的物理性能示于表6。仅观察到使用加工助剂的胶料与空白胶料有几项性能不同。标准无锌加工助剂使胶料定伸应力下降,在添加量较大时下降幅度很大,同时较

大的添加量也使胶料拉断伸长率大幅度上升。这是该产品和所有类似加工助剂公认的缺点。

1.2 绿色轮胎胶料

除了前面讨论的 NR/SBR 炭黑胶料外, Schill+Seilacher 公司还评价了新型无锌加工助剂在 SSBR/BR 白炭黑胶料中的应用,而该胶料是所谓“绿色轮胎”采用的典型胶料。

在这项研究中,将无锌加工助剂与传统锌皂以及专用于绿色轮胎的锌/钾皂加工助剂(Struktolt EF44)进行了对比。胶料具体配方见表 7,混炼程序见表 8。

所有终炼胶的门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]均为 85。

在此组试验胶料中,未观察到类似 NR/SBR 并用胶混炼能耗和排胶温度的差异。观察到的微小差异均在各次测量允许误差范围内。

尽管可以测到不同胶料之间的压力和温度的微小差异,但是对 3 种加工助剂来说,反映总体挤出性能的挤出产量是基本相同的(见表 9 和图 4)。

硫化仪数据也与 NR/SBR 并用胶类似:使用新型无锌加工助剂,硫化起步加快,硫化结束时胶

表 6 NR/SBR 并用胶物理性能

项 目	配方编号						
	A	B	E	C	F	D	G
邵尔 A 型硬度/度	63	63	63	63	63	64	65
100%定伸应力/MPa	2.2	2.1	2.0	2.0	1.8	2.2	2.1
300%定伸应力/MPa	10.4	9.9	8.9	9.0	7.9	10.0	9.4
拉伸强度/MPa	23.4	21.3	21.2	21.5	22.0	22.0	21.2
拉断伸长率/%	539	517	553	552	625	539	544
回弹值/%	31	30	30	30	29	30	31
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	24.1	27.7	25.1	22.4	26.5	23.7	26.8
100 ℃×168 h 热空气老化后							
邵尔 A 型硬度/度	75	75	75	75	74	75	73
拉伸强度/MPa	13.7	13.4	12.8	12.7	13.5	12.3	13.0
拉断伸长率/%	215	202	218	214	245	201	248

项 目	配方编号		
	H	I	J
SSBR Buna VSL5025-1	103.1	103.1	103.1
BR Buna CB10	25	25	25
白炭黑 Ultrasil 7000GR	80	80	80
硅烷偶联剂 X50S	12.5	12.5	12.5
芳烃油	5	5	5
氧化锌	3.5	3.5	3.5
硬脂酸	1	1	1
防老剂 6PPD	2	2	2
石蜡	1.5	1.5	1.5
Struktol A50P	3	0	0
Struktol EF44	0	3	0
Struktol VP1407	0	0	3
促进剂 CBS	1.7	1.7	1.7
促进剂 DPG	2	2	2

步 骤		操 作
一段 ¹⁾		
0 min		加生胶
0.5 min		加 80%白炭黑、80%X50S、硬脂酸、氧化锌
1.5 min		加剩余白炭黑、剩余 X50S、油、石蜡、6PPD
3 min		清扫
3.5 min		排胶
返炼 ¹⁾		
0 min		加母炼胶、加工助剂
650 W·h		排胶
终炼 ²⁾		
0 min		加 50%返炼胶、硫化体系、50%返炼胶

注:1)GK 1.5N,65 r·min⁻¹,起始温度 65℃;2)GK 1.5N,60 r·min⁻¹,起始温度 50℃

项 目	配方编号		
	H	I	J
胶料压力/MPa	5.4	5.4	5.6
胶料温度/℃	98	98	99
挤出速度/(mm·min ⁻¹)	185	186	188
挤出量/(g·min ⁻¹)	193.1	192.5	191.9

料硫化程度稍高(见表 10 和图 5)。

从门尼焦烧时间(135℃)也可以清楚地看出硫化起步加快了:使用无锌加工助剂的胶料焦烧时间为 9.8 min,而锌皂为 13.9 min,锌/钾皂为 13.4 min。

新型加工助剂对硫化影响的方式与传统加工助剂不同,但是变化不大,因而其影响不应被忽略。

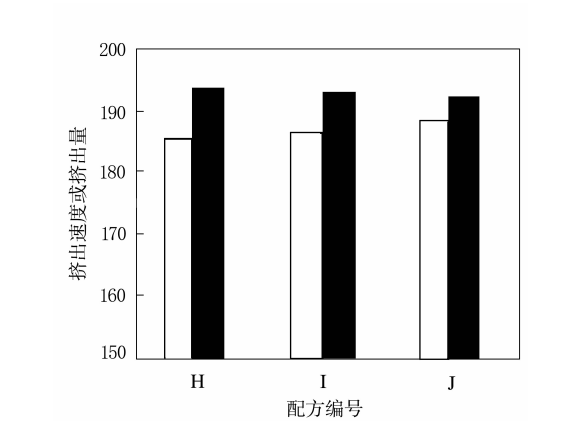


图 4 SSBR/BR 并用胶的挤出速度和挤出量
注同图 2。

项 目	配方编号		
	H	I	J
$M_L/(dN\cdot m)$	2.99	2.92	2.89
$M_H/(dN\cdot m)$	16.85	16.92	18.20
t_{10}/min	2.28	2.21	1.90
t_{90}/min	10.34	9.98	9.74

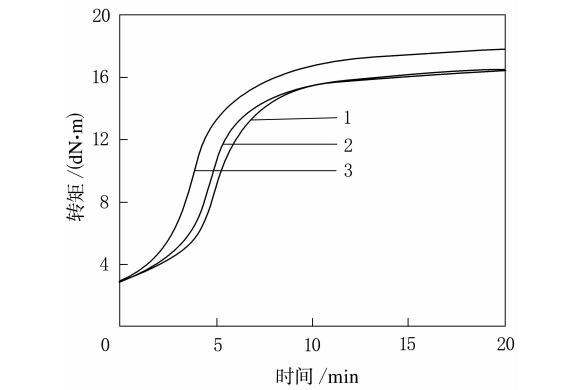


图 5 SSBR/BR 并用胶的硫化曲线(160℃)
1—配方 H;2—配方 I;3—配方 J。

1.2.1 物理性能

在 160℃下硫化的 SSBR/BR 并用胶物理性能示于表 11。

与使用传统加工助剂的胶料相比,使用新型无锌加工助剂胶料的 300%定伸应力高得多。使用新型无锌加工助剂的胶料拉断伸长率和撕裂强度也相应低于其它胶料。这一结果与硫化曲线讨论中观察到的硫化程度较高相吻合。

1.2.2 动态性能

就动态性能而言,新型无锌加工助剂的效果

表 11 SSBR/BR 并用胶的物理性能

项 目	配方编号		
	H	I	J
邵尔 A 型硬度/度	61	61	63
100%定伸应力/MPa	2.4	2.5	2.6
300%定伸应力/MPa	13.3	13.4	15.2
拉伸强度/MPa	20.4	20.1	19.9
拉断伸长率/%	404	399	362
回弹值/%	30	31	30
撕裂强度(裤形)/(kN·m ⁻¹)	15.0	15.6	13.6
压缩永久变形 ¹⁾ /%	12.4	13.4	12.3

注:1)压缩条件 70℃×24 h,压缩率 25%。

令人十分感兴趣。与使用传统加工助剂的胶料相比,使用新型无锌加工助剂的胶料在固特里奇屈挠计上测量的生热大大降低(见图 6)。样品本身温度和夹具温度的情况均如此。

由于生热是轮胎胶料开发中关注的要点,因此这种新型加工助剂将特别适用于胎面胶。

2 结论

Schill + Seilacher 公司新开发的 Struktol VP1407 是广泛用于轮胎工业的锌皂加工助剂的无锌替代品。

桂林橡胶机厂被认定为 2004 年国家火炬计划重点高新技术企业

中图分类号:F27 文献标识码:D

日前,桂林橡胶机械厂被国家科学技术部认定(按照《国家火炬计划重点高新技术企业认定条件和管理办法》进行)为 2004 年国家火炬计划重点高新技术企业,该厂是广西区入选的 3 家企业之一,也是我国橡胶机械企业唯一的入选企业。

国家重点高新技术企业的认定标准极高,要求企业必须是国家级火炬计划项目承担单位,主导产品的技术水平在国内处于领先地位,企业在本行业中影响重大,对行业技术进步有促进和带动作用。作为省级高新技术企业、全国 CAD 深化运用示范单位、广西区高新技术产品出口示范企业,桂林橡胶机械厂一直致力于国家级重大新产品的开发与推广。自 1995 年以来,该厂承担的 7 项国家级火炬计划及重大新产品计划项目均都按时通过鉴定和验收,且技术达到世界先进水平,承担的 3 个国家级新产品项目——1140 液压硫

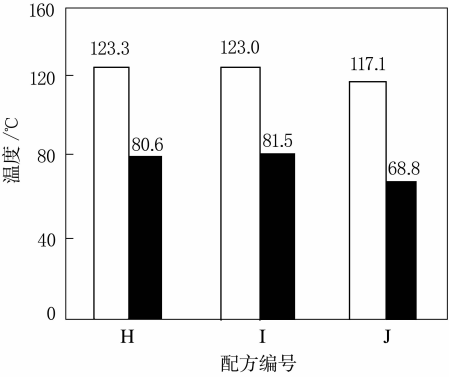


图 6 SSBR/BR 并用胶固特里奇温升

冲程 6.35 mm,负荷 2 MPa。□—样品,■—夹具。

如推出化学组成不同的材料时所预料的,与锌皂相比,新型加工助剂的作用有一些不同之处。尽管总体加工性能几乎没有改变,但新型加工助剂有一些优点,包括提高了挤出产量和降低了生热,同时也有稍稍加快硫化起步的小缺点。

(涂学忠编译)

译自英国“Tire Technology International”,
2002,P144~147

化机、1220 液压硫化机和 1700 液压硫化机的开发和推广工作完成得尤为出色,这些液压硫化机已产业化,对我国轮胎的子午化尤其是高档子午线轮胎的生产具有重大的意义。同时,该厂生产的液压硫化机已批量出口世界轮胎巨头米其林公司,实现了我国液压硫化机出口零的突破,为国家创汇达数千万美元;企业还与米其林公司结成了战略伙伴关系,每年都可以从该公司获得一定的订单。

通过承担国家级火炬计划及重大新产品开发项目,桂林橡胶机械厂的核心竞争力得到快速提升,现在企业每年开发的新产品项目都在 10 个以上,新产品的产值率在 50% 以上。目前,企业不仅生产硫化机,而且已基本具备承接整套全钢载重子午线轮胎生产设备的能力;企业的产能也飞跃提高,硫化机年产量已从约 100 台扩大到 500 多台,销售收入由 2002 年的 1 亿元跃升到 2003 年的 3 亿元,预计 2004 年将突破 5 亿元大关。

(桂林橡胶机械厂 陈维芳供稿)