



莱茵新 C/T 树脂在 丁苯橡胶胎面胶的应用

郭永芳¹, 满辉刚², 张青凯², 范汝良², L. Steger²

(1. 三角轮胎股份有限公司, 山东 威海 264200; 2. 莱茵化学(青岛)有限公司, 山东 青岛 266043)

摘要:本文主要探讨了莱茵新 C/T 树脂、C5 树脂及芳烃油对丁苯橡胶胎面胶料的加工性能、硫化特性、物理性能及动态性能的影响。实验结果表明, 莱茵新 C/T 树脂可明显提高 SBR 胎面胶的抗湿滑性能。

关键词:丁苯橡胶; 胎面胶; 加工助剂; 硫化特性; 物理性能; 动态性能

在橡胶加工过程中, 树脂的加入会影响混炼胶和硫化胶的基本性能。使用树脂最主要也是最普遍的原因是改善胶料的加工性能, 同时也有很多的树脂被用来改善硫化胶的物理性能, 如粘弹性的改善可提高轮胎的路面操纵性(抓着性)。最近, 有研究认为芳香矿物油会对健康和环境产生不利的影响, 最好转而使用无害的树脂。这些树脂可用在标准的天然橡胶和合成橡胶中, 而且不会影响其基本性能。为此, 我们对莱茵化学生产的树脂及其它树脂进行了实验研究。

1 实验

1.1 原材料

SBR, Buna 1712, Bayer 公司生产; 炭黑 N330, Degussa 公司生产; 莱茵塑分 ST, 莱茵蜡 654, 莱茵新 C100, C120, C 系列改性树脂, 软化点分别为: 100℃ 和 120℃, CR100, CR 系列改性树脂, 软化点 100℃, TT100, TT120, TT 系列改性树脂, 软化点分别为: 100℃ 和 120℃, TP100, TP 系列改性树脂, 软化点 100℃, 莱茵化学生产; C5 树脂、芳烃油以及试验用其他原材料均为市售工业品。

1.2 配方与混炼程序

基本配方为: SBR Buna 1712 137.5; 炭黑

N330 80; 氧化锌 3; 硬脂酸 1; 莱茵塑分 ST 2; 树脂或芳香油 10; 莱茵蜡 654 1; 4010NA 1.5; 促进剂 CZ 1.5; 促进剂 D 0.4; 硫黄 1.8。

其混炼具体过程如下: 密炼机: SBR1712^{1min} → 2/3 炭黑、氧化锌、硬脂酸、莱茵塑分 ST^{2min} → 1/3 炭黑, 树脂、芳烃油、莱茵蜡 654^{2min} → 排胶^{1min} → 合计 5min。排胶温度 140℃。

开炼机: 将密炼混炼的胶料放到开炼机上, 加 CZ、D 和硫黄, 7min。

1.3 主要实验设备

1.5 KG 密炼机, Werner & Pfleiderer 公司生产; T2000 型电子拉力机, MDR2000 型粘度计, Monsanto 公司生产; ODR2000 型硫化仪, Alpha Technologies 公司生产; DMA 型动态粘弹谱仪, 德国耐驰公司生产。

1.4 性能测试

动态性能测试: 试验在 DMA 仪器上进行, 频率 10Hz, 温度范围 -50~100℃, 升温速率每分钟 5℃, 最大动态负荷 4N, 最大振幅 60mm, 测试温度 0℃ 和 60℃。磨耗按 DIN53516 标准进行。龟裂增长性能按 DIN53522 标准进行。门尼粘度及门尼焦烧按 ASTM D1646 标准进行。拉伸强度按 ASTM D412-989 标准进行。硬度按 ASTM

D1415 标准进行。压缩永久变形按 ASTM D395-98 标准进行。

2 结果与讨论

2.1 树脂对胶料门尼粘度的影响

对使用不同树脂和芳烃油的混炼胶进行门尼粘度 ML(1+4)100℃ 的测试,其结果见表 1。由表 1 可以看出,所有含有莱茵新树脂的胶料的门尼粘度都比较高,比含芳烃油的高 6 个门尼粘度值,这和预想的是一致的,因为在测试温度下只有部分的树脂发生熔融,而此时矿物油的粘度已经非常低了。

表 1 不同胶料的门尼粘度 ML(1+4)100℃

树脂类型	门尼粘度 ML(1+4)100℃
C5 树脂	69
莱茵新 C100	75
莱茵新 C120	74
莱茵新 CR100	72
莱茵新 TT100	75
莱茵新 TT120	72
莱茵新 TP100	75
芳烃油	69

含有芳烃油或 C5 树脂胶料的门尼粘度比含莱茵新树脂的胶料要低,而且降低的程度与添加剂和橡胶作用有关,橡胶和树脂/油之间的作用力越大则粘度降低越小。因此其混炼胶的门尼粘度都偏高,很明显莱茵新树脂和 SBR 间的作用力比含芳环少的 C5 树脂和芳烃油大。

2.2 树脂对胶料硫化特性的影响

树脂对胶料焦烧时间的影响见表 2,可以看出,与芳烃油相比,所有被测树脂对焦烧时间均无不利影响。C5 树脂、莱茵新 C100、C120 的 t_5 和 t_{35} 略低,但差别并不明显。也就是说莱茵新树脂对胶料的加工安全性无不利影响。

表 2 不同胶料在 135℃ 的门尼焦烧

树脂类型	t_5	t_{35}
C5 树脂	14	16
莱茵新 C100	14	16
莱茵新 C120	14	16
莱茵新 CR100	15	17
莱茵新 TT100	15	17
莱茵新 TT120	15	17
莱茵新 TP100	15	17
芳烃油	15	17

硫化特性对胶料的加工是十分重要的,由表 3 可以看出,含树脂胶料的 t_{90} 除 C5 树脂和莱茵新 TP100 外,其余均比含芳烃油的胶料稍高,最长可达 3min。但实际上我们可以通过调整硫化体系来调整硫化时间,也可以将树脂用量从 10 份降至 5~7 份。

硫化仪测量的扭矩差(最大扭矩与最小扭矩之差)表明交联密度的大小。由表 3 可见,C5 树脂的硫化扭矩差最小,比芳烃油低约 20%,说明 C5 树脂与 SBR 的相容性不佳,因此硫化起始点扭矩降低。莱茵新树脂和芳烃油之间的扭矩差基本相同,说明二者胶料交联密度也是相似的。

表 3 不同胶料在 150℃ 下的硫化特征参数

树脂类型	t_{90}	扭矩最大值/Nm	扭矩差/Nm
C5 树脂	12	0.43	0.31
莱茵新 C100	12.9	0.52	0.39
莱茵新 C120	13	0.55	0.40
莱茵新 CR100	12.9	0.52	0.39
莱茵新 TT100	15.1	0.55	0.41
莱茵新 TT120	13.7	0.55	0.42
莱茵新 TP100	12	0.51	0.39
芳烃油	12.3	0.51	0.40

2.3 树脂对胶料静态物性的影响

2.3.1 300%定伸应力和拉伸强度及扯断伸长率

300%定伸应力及其室温和 100℃ 下的拉伸强度和扯断伸长率的实验结果见表 4,可以看出,对不同硫化胶的 300%定伸应力,含芳烃油的胶料比莱茵新 CR100、TT100、TT120 及 TP100 低约 10%,而与莱茵新 C100 和 CR100 基本相当。

室温下含芳烃油及莱茵新树脂胶料的拉伸强度和扯断伸长率基本相当,而 C5 树脂最低。这可能是由于 C5 树脂和橡胶的相容较差,当试片从硫化温度冷却到室温时,已分散的 C5 树脂就会重新结成小块,在拉伸过程中会和缺陷一样使拉伸强度和扯断伸长率降低。

测定 100℃ 下不同胶料的拉伸强度和扯断伸长率是为了测定高温对拉伸强度和扯断伸长率的影响,这是由于橡胶制品如轮胎在高动态环境下使用,部分能量会转化为热量,使橡胶轮胎等温度升高。因此检测高温下硫化胶的拉伸强度和扯断伸长率有十分重要实际的意义。结果表明,树脂熔融后胶料的拉伸强度变化非常大,从室温上升

到 100℃ 时所有样品的拉伸强度均下降 50% 左右,这已被大多数试验所证实。并且含高熔点树脂胶料的变化更为明显。但没有证据表明当温度高于树脂熔点时,高度熔融的树脂区域的存在会明显降低结构强度。

表 4 不同硫化胶的模量以及室温和 100℃ 下拉伸强度和扯断伸长率

树脂类型	300%定伸应力/MPa	拉伸强度/MPa		扯断伸长率/%	
		室温	100℃	室温	100℃
C5 树脂	10	21.6	10.7	587	382
莱茵新 C100	9.3	22.9	10.1	663	383
莱茵新 C120	9.7	24.0	11.8	640	413
莱茵新 CR100	10.4	23.7	11.5	632	385
莱茵新 TT100	10.5	23.9	10.6	622	372
莱茵新 TT120	10.4	23.5	11.5	615	385
莱茵新 TP100	10.3	24.7	11.6	621	390
芳烃油	9.4	22.7	10.3	636	381

2.3.2 硬度、回弹性、磨耗及压缩永久变形

表 5 给出的是不同试样在 150℃ 的硫化条件下的硬度、回弹性、磨耗及压缩永久变形,可以看出,使用树脂对硫化胶的硬度几乎无影响。但高熔点的树脂即莱茵新 TT120 和 C120 胶料的硬度略有提高。

还可知,所有含树脂硫化胶比含芳烃油的硫化胶具有较高的阻尼值(即较低的回弹性),这意味着树脂的加入会使硫化胶的回弹性有所降低,不会影响轮胎的动态使用性能,但降低幅度小于 3%,况且在整个使用温度范围内对动态阻尼要有一个精确的评价必须考虑动态测试结果。

表 5 不同硫化胶的硬度、回弹性、磨耗及压缩永久变形

树脂类型	邵尔 A 型硬度/度	回弹性/%	磨耗/mm ³	压缩永久变形/%
C5 树脂	65	28	94	46
莱茵新 C100	66	28	93	41
莱茵新 C120	67	26	88	45
莱茵新 CR100	65	28	87	45
莱茵新 TT100	65	28	92	41
莱茵新 TT120	67	27	88	42
莱茵新 TP100	65	28	87	45
芳烃油	65	30	87	45

对动态应力下使用的橡胶制品如轮胎等,检测在使用过程中的磨耗性能十分重要。表 5 的结果表明,各硫化胶的磨耗性能相差不大。说明树

脂的加入对胶料磨耗性能无不利影响。

由莱茵新 C100 和 C120 以及莱茵新 TT100 和 TT120 压缩永久变形的直接对比可以看出,含较高熔点树脂的胶料其压缩永久变形也较高,但仍比芳烃油和 C5 树脂的低。

2.4 不同胶料的老化性能

为评价不同胶料的老化性能,检测了老化 70℃×48h 后的老化后硫化胶的拉伸强度、扯断伸长率和硬度,见表 6。可以看出,热老化对莱茵新树脂和芳烃油体系的差别很小,在误差范围内很难评价两者哪个更好。

表 6 不同硫化胶老化 (70℃×48h) 后的拉伸强度、伸长率和硬度

树脂类型	拉伸强度/MPa		扯断伸长率/%		邵尔 A 型硬度/度	
	数值	变化率	数值	变化率	数值	变化率
C5 树脂	22.3	0.9	516	-71	69	3
莱茵新 C100	23	0.1	565	-98	69	5
莱茵新 C120	23.1	-0.9	539	-103	69	4
莱茵新 CR100	24.2	0.5	547	-86	68	4
莱茵新 TT100	23.6	-0.3	535	-87	70	5
莱茵新 TT120	24.8	0.1	557	-59	67	4
莱茵新 TP100	24	0.5	529	-93	69	5
芳烃油	23.6	0.9	551	-85	66	4

2.5 动态物理性能

2.5.1 不同胶料的抗裂口增长性能

表 7 给出不同胶料的抗龟裂增长性能,可以看出,含油 C5 树脂胶料的屈挠次数最低,而所有含有莱茵新树脂的胶料的屈挠次数均明显高于含有芳烃油的胶料。通过莱茵新 C100 和莱茵新 C120 以及莱茵新 TT100 和莱茵新 TT120 的直接对比表明,软化点越高,耐龟裂增长性能越差。

表 7 不同胶料的裂口增长性能

树脂类型	屈挠次数/千次
C5 树脂	0.58
莱茵新 C100	5.6
莱茵新 C120	3.8
莱茵新 CR100	2.9
莱茵新 TT100	5.3
莱茵新 TT120	2.7
莱茵新 TP100	3
芳烃油	1.31

2.5.2 动态力学性能

硫化胶的复数剪切模量 G^* 与温度存在特定

的依赖关系。在温度较低时,硫化胶处于玻璃态, G^* 非常大,而损耗角 $\text{tg}\delta$ 很小,在这种状态下模量与频率几乎无任何关系,损耗角和动态阻尼随频率的增加而减小。随着温度的上升,大分子链节的活动性增强,在玻璃化转变点硫化胶开始软化,硫化胶进入粘弹态,这时模量明显降低。同时运动能力的加剧使动态阻尼上升,也就是说在模量下降时,损耗角 $\text{tg}\delta$ 出现峰值,即玻璃化转变温度。活动性的增强使“缠结”的大分子可以跟得上测试频率,模量开始与频率有关。随着频率的上升,由于橡胶的松弛速度跟不上力学形变的频率变化,橡胶发生动态硬化,玻璃化转变温度升高,如 $\text{tg}\delta$ 的最大值和模量降低的转化点向高温方向移动。玻璃化转变温度以后(高出 -10°C),频率上升,绝对剪切模量增大(即动态硬度提高)。

综上所述,混炼胶的性能与频率有关,如抗湿滑性能要在很高的频率下进行测定,而实验室中是不可能达到如此高的频率的。只有通过频率—温度关系进行。这就是说在评价室温下 10Hz 的动态阻尼,可以用 10Hz 这一频率,但在 $-10^\circ\text{C} \sim 20^\circ\text{C}$ 之间进行。不同轮胎的特性对应不同的频率。在 10Hz 下测试莱茵新的作用时,温度如下:

(1)抗湿滑性能: -10°C 的 $\text{tg}\delta$, $\text{tg}\delta$ 值越高,抗湿滑性能越好

(2)滚动阻力: 50°C 的 $\text{tg}\delta$, $\text{tg}\delta$ 值越小,滚动阻力越小。

(3)高速性能: 90°C 的 $\text{tg}\delta$, $\text{tg}\delta$ 值越小,由于变形而导致的轮胎生热越高。

表 8 不同胶料的 T_g 、 G^* 以及 -10°C 、 50°C 和 90°C 下的 $\text{tg}\delta$ (10Hz)

树脂类型	T_g	G^*	-10°C	50°C	90°C
C5 树脂	-31.5	12.8	0.28	0.20	0.16
莱茵新 C100	-32	14.9	0.26	0.18	0.15
莱茵新 C120	-32	12.9	0.28	0.22	0.20
莱茵新 CR100	-32	13.1	0.28	0.18	0.15
莱茵新 TT100	-31.5	12.5	0.27	0.17	0.13
莱茵新 TT120	-31.5	10.8	0.29	0.19	0.16
莱茵新 TP100	-31.5	13.1	0.28	0.17	0.14
芳烃油	-36.5	10.5	0.24	0.17	0.16

表 8 给出的是不同胶料的 T_g 、 G^* 以及

-10°C 、 50°C 和 90°C 下的 $\text{tg}\delta$,可以看出各树脂体系的 T_g 都比芳烃油高 4°C 左右,这表明所有树脂都“阻碍”了橡胶分子链的运动,当温度降低时,硫化胶容易转化为玻璃态,但从损耗角的数值可以看到这一升高有什么好处。同时可以看出,同一类树脂软化点不同,对 T_g 并无影响。 20°C 下树脂体系的复合模量比芳烃油体系的高,这与静态硬度的测试结果一致。但只有莱茵新 TT120 和芳烃油相差不大。

在 -10°C 下所有树脂的损耗角都比芳烃油高得多,说明树脂的使用可以明显提高硫化胶的抗湿滑性能,而芳烃油不具备这一特点。这是由于树脂的加入可使胶料的玻璃化温度提高,从而 $\text{tg}\delta$ 值较高。考虑到所有树脂都可使胶料的 T_g 升高,所以可以得出以下结论:树脂可明显提高 SBR 胎面胶的抗湿滑性能。 50°C 下的 $\text{tg}\delta$ 数值表明,莱茵新 C100、CR100、TT100、TP100 和芳烃油对胎面胶的滚动阻力相差无几,而 C5 树脂、莱茵新 C120 和 TT120 其动态阻尼较高,说明同类树脂中软化点高,动态阻尼也高。 90°C 下的 $\text{tg}\delta$ 数值表明,莱茵新 TT100 和 TP100 可明显提高 SBR 胎面胶的高速性能,其它树脂与芳烃油相比,对硫化胶的正面影响相对要低一些,而莱茵新 C120 相对较差。

3 结论

1. 树脂在实验用量 10Phr 的条件下,所有含有莱茵新 C/T 树脂胶料的门尼粘度比含有芳烃油胶料的门尼粘度高约 6 个门尼值,而与 C5 树脂相当。

2. 所有树脂对胶料的焦烧时间都无不利影响。含有莱茵新树脂的胶料的交联密度和含有芳烃油胶料的相似,而 C5 树脂的交联密度相对较低。

3. 含芳烃油胶料的 300%定伸应力比莱茵新 CR100、TT100、TT120 及 TP100 低约 10%,而与莱茵新 C100 和 CR100 基本相当。室温下,含有莱茵新 C/T 树脂胶料的拉伸强度和扯断伸长率与对比配方的相似,而含有 C5 树脂胶料的拉伸强度和扯断伸长率较低。从室温上升到 100°C 时,胶料的拉伸强度降低 50%,并且含高软化点树脂胶料变化明显。

4. 树脂的使用对硫化胶的硬度几乎无影响。但高熔点的树脂即莱茵新 TT120 和 C120 胶料的硬度略有提高。静态条件下,含树脂硫化胶的阻尼值都比含芳烃油的高。各硫化胶的磨耗性能相差不大。含较高熔点树脂的胶料其压缩永久变形也较高,但仍比芳烃油和 C5 树脂的低。

5. 在误差范围内,莱茵新树脂和芳烃油体系的老化性能无明显差别。

6. 含 C5 树脂胶料的屈挠次数最低,而所有含有莱茵新树脂的胶料的屈挠次数均明显高于含

有芳烃油的胶料,并且同类树脂中,软化点越高耐龟裂增长性能越差。

7. 各树脂体系的 T_g 都比芳烃油高 4°C 左右,同一类树脂软化点不同,对 T_g 并无影响。树脂的使用可以明显提高硫化胶的抗湿滑性能,并以莱茵新 TT100 位最佳。莱茵新 TT100 和 TP100 可明显提高 SBR 胎面胶的高速性能,其它树脂与芳烃油相比,对硫化胶的正面影响相对要低一些。

参考文献:略

(上接第 9 页)

3.2 开发对环境无害、低害的清洁产品

加强产品结构调整,开发新型绿色环保型橡胶助剂,用环保新品种代替有致癌危险的产品。例如,在硫化促进剂方面,次磺酰胺类促进剂利用 TBBS 和 TBSI 代替 NOBS、DIBS、DCBS 等,秋兰姆类和二硫代氨基甲酸盐类促进剂采用 TB_2TD 和 TOT-N 替代可产生有害亚硝胺的产品,硫黄给予体方面采用 N,N'-二硫代二己内酰胺 DTDC 代替可产生有害亚硝胺的 DTDM;在防老剂方面,不再生产与使用有致癌危险的萘胺系列。

3.3 开发清洁生产工艺

工艺改造一直是助剂行业关注的热点,它直接关系到橡胶助剂生产的绿色化问题。传统的生产促进剂 M(1,2-硫醇基苯并噻唑)的工艺是常压法,目前国内正逐步被可连续生产的高压法所替代;对 RT 培司(4-氨基二苯胺)国内主要采用间歇式甲酰苯胺还原法,此方法杂质含量高、生产效率高、环境污染严重,可借鉴国外的连续加氢还原

法或硝基苯和苯胺缩合的方法。该法三废少、成本低、产品质量好,被认为是国际上最先进的清洁工艺;还有发展复配技术和无尘化造粒技术等。

3.4 加强技术改造,提高生产自动化水平

橡胶助剂生产过程的自动化控制将对清洁工艺带来极大效果,同时大大提高了生产效率和产品质量。通过不断提高计算机对生产过程的控制水平,使全部物料均在密闭情况下自动装卸,可以克服粉尘等有害物质对人的健康影响,达到清洁生产的目标。

4 结论

清洁生产是现代工业的发展方向,也是橡胶助剂行业减少环境污染、实现可持续发展的一条有效途径。大力推行清洁生产工艺,有助于减少甚至消除废物和污染物的产生和排放,促进助剂产品在生产和消费过程与环境兼容,减少在整个生命周期内对人类和环境的危害,从而实现经济、社会与环境的和谐发展。

双星风缸拉胎器研制成功

近日,双星轮胎总公司斜交胎一厂研制出了第一台风缸拉胎器,并且一次性通过了试验。

以前,该厂要将硫化外胎内的水胎取出,一直使用的是水缸拉胎器,但它的缺点是受水压影响大,拉胎速度慢,而且其密封圈总是没用多长时间就因磨损过度而不能使用,频繁更换造成了大量浪费,降低了生产效率。此外,因为密封不到位,拉胎器周围的现场环境难以保持,经常是满地是水,给产品质量带来一定影响。“生产工作中的难

点,就是创新工作的重点”。为使老大难问题得到彻底解决,该厂创新小组积极考虑解决办法,决定将水动力改为空气压缩动力,即将原来的水缸拉胎器改为风缸拉胎器,使从其它工序循环过来的压缩空气在管道得到了再利用,改进后,不仅大大提高了生产效率,而且保证了产品质量,使以前存在的诸多问题迎刃而解。

据初步统计,仅密封圈配件费用年可节约近千元,生产效率提高 20% 以上。因为利用的是循环动力,大家都戏称制造了一个“不吃饭光干活的宝贝”。

张艾丽