

产品应用

国产预混间苯二酚在胎体配方中的应用

杨艳平, 杨辉林, 谢慧生, 姬新生
(风神轮胎股份有限公司, 河南 焦作 454003)

摘要: 预混间苯二酚可有效解决高温条件下纯间苯二酚的升华问题。经实验证明, 焦作市星光橡胶有限公司产预混间苯二酚的性能与进口产品相当, 而且能大幅度降低成本。

关键词: 预混间苯二酚; 粘合; 国产化

间苯二酚作为间甲白粘合体系中的组分之一, 是促进粘合效果最明显的甲醛给予体。但纯间苯二酚的缺点是分散性较差, 且高温时易升华, 产生有刺激性气味的烟雾, 对生产环境和工人的健康造成较大的危害, 也降低了胶料中间苯二酚的有效含量。预混间苯二酚的组成为 80% 间苯二酚与 20% 结合弹性体和分散剂, 在橡胶中能被快速吸收和极好的分散, 从而降低混炼温度, 在不影响其分散的情况下克服了纯间苯二酚的弊端。

我公司从生产子午线轮胎开始, 使用的预混间苯二酚均为进口产品, 成本较高。为在不降低胶料性能的情况下降低成本, 我们用焦作市星光橡胶有限公司生产的预混间苯二酚与进口产品在胎体配方中进行对比。试验结果表明, 其性能与进口产品相当, 能满足我公司全钢载重子午线轮胎性能要求。

1 实验

1.1 原材料

天然橡胶, SMR10[#]; 炭黑, 天津炭黑厂产品; 预混间苯二酚, 焦作市星光橡胶有限公司(以下略为“星光公司”)和进口产品; 其它均为正常生产用材料。

1.2 试验配方

天然橡胶 100; 炭黑 55; 预混间苯二酚 1.875(变产地); 其它 21.5。

1.3 主要仪器和设备

GK400 密炼机、GK255 密炼机, 德国克虏伯

公司产品; BRI. 57 密炼机, 英国法拉尔公司产品; $\Phi 160\text{mm} \times 320\text{mm}$ 开炼机, 湛江机械厂产品; 140T 平板硫化机, 上海橡胶机械一厂产品; MDR2000 硫变仪和 MV2000 门尼粘度计, 美国阿尔法科技公司产品; tensiTECH 电子拉力机, 美国德宝公司产品。

1.4 炼胶工艺

小配合工艺: 在 BRI. 57 密炼机中加入天然橡胶、炭黑、预混间苯二酚和小药, 在 $\Phi 160\text{mm} \times 320\text{mm}$ 开炼机上加入硫黄促进剂, 然后下成 2mm 的试样。

大配合工艺:

一段母胶: GK400 密炼机加入天然橡胶、部分炭黑和小药, 双螺杆挤出机下片;

二段母胶: GK400 密炼机加入一段母胶、剩余炭黑和预混间苯二酚, 双螺杆挤出机下片;

终炼胶: GK255 密炼机加入二段母胶、硫黄、促进剂, 开炼机捣胶、下片。

1.5 性能测试

粘合力试验在电子拉力机上进行, 执行 ASTM D2229 标准。硫化胶物理性能按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

国产和进口预混间苯二酚的理化分析结果见表 1。由表 1 可见, 星光公司生产的预混间苯二酚的理化分析结果符合技术标准。

表 1 国产和进口预混间苯二酚理化分析结果

| 检验项目 | 星光公司 | 进口产品 | 标准 |
|-------|------|------|-------|
| 纯度/ % | 80.2 | 79.7 | 77~81 |

2.2 小配合试验

为了研究国产和进口预混间苯二酚在粘合性能上的差别,用生产配方先在小配合上进行了试验,试验结果见表 2。

表 2 小配合试验结果

| 试验项目 | 星光公司 | | 进口产品 | | | |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 门尼粘度 M L(1+4)100℃ | 55.8 | | 55.8 | | | |
| 门尼焦烧时间/s | 841 | | 843 | | | |
| 老化前钢丝抽出力/N | 1391 | | 1372 | | | |
| 100℃×24h 老化后钢丝抽出力/N | 1351 | | 1325 | | | |
| 10%盐水×2d 老化后钢丝抽出力/N | 842 | | 722 | | | |
| 185℃×4min 流变仪 | | | | | | |
| M L/ dNm | 8.22 | | 8.08 | | | |
| M H/ dNm | 64.46 | | 64.35 | | | |
| t ₁₀ / s | 179 | | 176 | | | |
| t ₅₀ / s | 403 | | 397 | | | |
| t ₉₀ / s | 905 | | 878 | | | |
| 硫化时间(160℃)/ min | 30 | 40 | 60 | 30 | 40 | 60 |
| 拉伸强度/ MPa | 21.4 | 22.6 | 21.0 | 23.6 | 21.6 | 20.8 |
| 扯断伸长率/ % | 365 | 365 | 350 | 390 | 370 | 350 |
| 300%定伸应力/ MPa | 16.6 | 17.4 | 17.7 | 17.2 | 16.4 | 16.9 |
| 扯断永久变形/ % | 18 | 20 | 16 | 24 | 19 | 18 |
| 邵尔 A 型硬度/ 度 | 78 | 78 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| 回弹性/ % | 37 | 35 | 35 | 37 | 36 | 35 |
| 撕裂强度/(kN·m ⁻¹) | 133.0 | 136.4 | 118.9 | 132.0 | 117.4 | 133.6 |
| 100℃×24h 老化后性能 | | | | | | |
| 拉伸强度/ MPa | 13.0 | | 11.5 | | | |
| 扯断伸长率/ % | 195 | | 165 | | | |
| 撕裂强度/(kN·m ⁻¹) | 52.7 | | 68.8 | | | |
| 老化系数 | 0.34 | | 0.26 | | | |
| 10 万次疲劳后性能 | | | | | | |
| 拉伸强度/ MPa | 20.3 | | 20.5 | | | |
| 扯断伸长率/ % | 310 | | 330 | | | |
| 疲劳系数 | 0.86 | | 0.93 | | | |

由表 2 可见,试验配方的粘合力(特别是老化后)要高于进口产品,热老化性能较好,但其疲劳性能稍差,其它性能均与进口产品相当。

2.3 大配合试验

2.3.1 物理性能

国产和进口预混间苯二酚在胎体胶中采用相同的工艺进行大配合试验,大配合试验结果见表 3。

从大配合试验结果看出,与进口产品相比,星光公司预混间苯二酚除 300%定伸应力略低外(但能达到配方检验指标要求),其它性能均基本相当。

表 3 大配合试验结果

| 试验项目 | 星光公司 | | 进口产品 | | | |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 门尼粘度 M L(1+4)100℃ | 80.9 | | 80.0 | | | |
| 门尼焦烧时间/s | 902 | | 950 | | | |
| 老化前钢丝抽出力/N | 1264 | | 1260 | | | |
| 100℃×24h 老化后钢丝抽出力/N | 1177 | | 1185 | | | |
| 10%盐水×2d 老化后钢丝抽出力/N | 1204 | | 1222 | | | |
| 151℃流变仪 | | | | | | |
| M L/ dNm | 9.19 | | 9.61 | | | |
| M H/ dNm | 62.64 | | 63.05 | | | |
| t ₁₀ / s | 200 | | 203 | | | |
| t ₅₀ / s | 421 | | 432 | | | |
| t ₉₀ / s | 963 | | 988 | | | |
| 硫化时间(160℃)/ min | 30 | 40 | 60 | 30 | 40 | 60 |
| 拉伸强度/ MPa | 26.6 | 27.3 | 24.5 | 26.0 | 25.7 | 23.1 |
| 扯断伸长率/ % | 460 | 440 | 400 | 430 | 405 | 395 |
| 300%定伸应力/ MPa | 16.2 | 17.4 | 17.7 | 17.8 | 19.8 | 17.9 |
| 扯断永久变形/ % | 27 | 25 | 20 | 26 | 25 | 19 |
| 邵尔 A 型硬度/ 度 | 76 | 77 | 79 | 77 | 78 | 78 |
| 回弹性/ % | 37 | 37 | 35 | 37 | 35 | 33 |
| 撕裂强度/(kN·m ⁻¹) | 173.1 | 120.0 | 120.6 | 139.7 | 139.3 | 124.3 |
| 100℃×24h 老化后性能 | | | | | | |
| 拉伸强度/ MPa | 18.5 | | 17.9 | | | |
| 扯断伸长率/ % | 255 | | 250 | | | |
| 撕裂强度/(kN·m ⁻¹) | 109.9 | | 65.3 | | | |
| 老化系数 | 0.48 | | 0.49 | | | |
| 10 万次疲劳后性能 | | | | | | |
| 拉伸强度/ MPa | 24.6 | | 22.9 | | | |
| 扯断伸长率/ % | 395 | | 375 | | | |
| 疲劳系数 | 0.99 | | 0.94 | | | |

2.3.2 工艺性能

试验配方胶料在压延时,开炼机供胶温度 93℃,压延帘布表面光滑平整,粘性较好,无焦烧现象。

2.4 成品性能

为考察试验配方对成品性能的影响,用试验配方试制了 10.00R20-16PR 规格轮胎,并与正常配方生产的同规格轮胎做对比试验,结果如表 4。

由表 4 结果可以看出,试验配方的外胎耐久性能远高于国家标准。

2.5 经济效益

预混间苯二酚在国产化以前,其价格居高不下。采用星光公司预混间苯二酚后,比进口产品每吨价格降低了 7000 元,每条轮胎平均可降低成本 1.1 元,按公司目前产量计算,每年可节约 120 万元左右。(下转第 8 页)

过程发现, 环氧氯丙烷的量越多, 改性物与橡胶更易相容, 硫化胶显得更柔软, 故推测环氧化 HBS 木质素是一种良好的增塑剂和交联剂。

环氧树脂与含氯橡胶反应时, 环氧树脂起硫化剂的作用, 产生交联结构, 这是由于环氧树脂易于与橡胶中所含卤素原子发生反应, 且在碱性介质中, 反应速度加快。且橡胶不饱和度越高, 环氧树脂与橡胶硫化反应所消耗的环氧基数量越多。

比较表 5 和表 6 可知, 不同硫化条件所得的硫化胶的力学性能也有所差异。180℃条件下的硫化胶, 扯断永久变形比在 160℃条件下的硫化胶大, 但扯断伸长率比 160℃条件下的优越, 猜测是由于反应时间长, 橡胶与改性物之间发生的硫化反应越剧烈, 故 160℃条件的硫化胶的拉伸强度、100%定伸应力和 300%定伸应力均比 180℃条件下的大, 而温度越高, 致使橡胶软化, 故硫化胶的扯断永久变形增加。

2.2.3 环氧化木质素改性氯丁橡胶样片的老化性能分析

表 7 老化后的橡胶样片物性测试结果

| 配方编号 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|----------------|-----|------|------|------|
| HBS 木质素: 环氧氯丙烷 | 0 | 1: 2 | 1: 3 | 1: 4 |
| 拉伸强度保持率/% | 44 | 38 | 62 | 49 |
| 100%定伸应力保持率/% | 67 | 99 | 148 | 142 |
| 300%定伸应力保持率/% | 77 | 99 | 211 | 234 |
| 相对伸长率保持率/% | 52 | 52 | 54 | 49 |
| 扯断永久变形/% | 1.0 | 5.0 | 6.0 | 7.5 |

注: 硫化条件 160℃× 30min。

表 7 是氯丁橡胶硫化胶老化后的力学性能,

老化条件为 100℃× 7d。由表 7 可得知, 硫化胶经老化处理后, 纯胶的各项性能指标均有所降低, 填加改性物的硫化胶的 100%定伸应力、300%定伸应力相对老化前均有所上升, 而拉伸强度和扯断伸长率均有所下降, 故推测此硫化胶并不具有良好的耐老化性能。可能是氯丁橡胶与改性物发生后硫化效应, 环氧基经高温老化变硬变脆, 致使整个体系定伸应力有所上升, 而扯断伸长率下降。

相比之下, HBS 木质素与环氧氯丙烷的用量比值为 1:3 时的性能保持得最好, 故在用量和比例的分配可进行深入的研究。

3 结论

1. 改性 HBS 木质素补强的丁腈橡胶的物理性能与炭黑补强的性能相当, 甲醛用量的多少是影响胶料性能的一个重要因素, 经木质素补强后胶料的扯断伸长率最高可达到 540%, HBS 木质素改性树脂可以大大改善 NBR 橡胶的扯断伸长率和柔软性, 比木质素磺酸盐效果更好, 而且 HBS 木质素补强的丁腈橡胶的耐老化性比炭黑补强的优越, 有望在橡胶工业得到广泛应用。

2. 氯丁橡胶填加环氧化 HBS 木质素后, 扯断伸长率得到明显的改善, 从 601.73% 上升到 1050.23%, 而且拉伸强度也得到改善, 但扯断永久变形相应增加。

参考文献: 略

(上接第 6 页)

表 4 成品轮胎的耐久性能试验结果

| | 星光公司 | 进口产品 | 国家标准 |
|----------------------------|--------|--------|------|
| 标准气压/kPa | 840 | 840 | |
| 标准负荷/kg | 3000 | 3000 | |
| 试验速度/(km·h ⁻¹) | 65 | 65 | ≥47 |
| 行驶时间/h | 118.3 | 121.08 | |
| 行驶里程/km | 6506.5 | 6659.4 | |
| 轮胎损坏情况 | 肩空 | 肩空 | |

3 结论

1. 在胎体配方中使用星光公司生产的预混间苯二酚性能与进口产品相当, 压延帘布表面粘性较好, 成品轮胎性能高于国家标准, 可替代进口产品。

2. 通过实际使用表明, 星光公司预混间苯二酚性能稳定。

3. 采用星光公司预混间苯二酚, 降低了我公司的采购成本, 也为国家节约了大量外汇。