

产品应用

环保型增塑剂 HP 在轿车子午线轮胎
带束层胶中的应用

董兴旺, 张建军

(杭州中策橡胶有限公司, 浙江 杭州 310008)

摘要: 通过与增塑剂 SJ103(活性成分为五氯硫酚)对比, 探讨环保型增塑剂 HP(活性成分为 2, 2'-二苯甲酰氨基二苯基二硫化物)在轿车子午线轮胎中的应用效果。结果表明, 两种增塑剂的增塑效果明显, 但对胶料强伸性能均略有不利影响; 与采用增塑剂 SJ103 的带束层胶相比, 采用增塑剂 HP 的带束层胶动态力学性能和生热性能相当, 粘合性能和耐屈挠龟裂性能略有提高; 与带束层胶采用增塑剂 SJ103 的成品轮胎相比, 带束层胶采用增塑剂 HP 的成品轮胎粘合性能略好, 高速性能相当。环保型增塑剂 HP 可以替代增塑剂 SJ103 用于轿车子午线轮胎带束层胶中。

关键词: 环保型增塑剂; 轿车子午线轮胎; 带束层

化学增塑剂在轮胎工业中应用广泛, 特别是在以天然橡胶(NR)为主的胶料中, 可以有效降低胶料混炼能耗, 改善加工工艺性能。目前国内常用的化学增塑剂多为五氯硫酚复配物, 如增塑剂 SJ103 为五氯硫酚/惰性填料复配物(五氯硫酚含量为 40%~50%), 五氯硫酚基本无毒, 但其生产过程的中间体, 如六氯苯等属中等或剧毒物质, 同时硫酚类物质也被欧盟明确列为禁止生产的危害健康的化学品之一。增塑剂 DBD(2, 2'-二苯甲酰氨基二苯基二硫化物)生产环节污染小, 是欧洲多年前就开始用的环保型增塑剂之一, 在美国的商品名为 Pepton22(劈通 22), 是五氯硫酚复配物类增塑剂的替代品之一。增塑剂 HP 是增塑剂 DBD 与惰性填料的复配物。

本工作探讨了增塑剂 HP 替代增塑剂 SJ103 在轿车子午线轮胎带束层胶中的应用。

1 实验

1.1 原材料

NR, SMR20, 马来西亚产品; 间接法氧化锌, 衢州联华锌品股份有限公司产品; 增塑剂 SJ103 (45%五氯硫酚和 55%惰性填料复配物), 黄灰色

粉末, 武汉径河化工有限公司产品; 增塑剂 HP (45%增塑剂 DBD 和 55%惰性填料复配物), 灰色粉末, 黄岩东海化工厂产品; 其它原材料均为轮胎工业常用原材料。

1.2 配方

1.2.1 小配合试验配方

小配合试验配方为通用试验配方。

配方 1: SMR20 80, SBR1500 20, 炭黑 55, 氧化锌 3, 硬脂酸 1, 防老剂 2, 硫黄 2.8, 促进剂 TBBS 1.1。

配方 2: 除增塑剂 SJ103 用量为 0.25 份外, 其余同配方 1。

配方 3: 除增塑剂 HP 用量为 0.25 份外, 其余同配方 1。

1.2.2 大配合实验配方

大配合试验配方为轿车子午线轮胎钢丝带束层胶配方。

配方 B: SMR20 100, 氧化锌 8, 防老剂 4020 2, 炭黑 N326 60, 间-甲粘合体系 4.5, 硫黄 3.5, 促进剂 DZ 1, 增塑剂 SJ103 0.25。

配方 C: 除增塑剂改用增塑剂 HP 外, 其余同配方 A。

1.3 胶料混炼

1.3.1 小配合试验胶料

为考察高温塑炼的效果, SMR20 先在混炼时间可控的 K140 型密炼机中塑炼, 并加入氧化锌和增塑剂, 135℃排胶, 然后在开炼机上混炼。

1.3.2 大配合试验胶料

大配合试验胶料的一段、二段和三段混炼在 F370 型密炼机中进行, 用挤出机出片。

一段混炼工艺(转子转速 55 r·min⁻¹): 生胶、小料和增塑剂→压压砣 25 s→提压砣→3/4 炭黑→加压升温至 125℃, 提压砣加油→排胶(155℃)。

二段混炼工艺(转子转速 35 r·min⁻¹): 一段混炼胶和 1/4 炭黑→压压砣 30 s→提压砣, 清扫→加压升温至 145℃, 排胶。

三段混炼工艺(转子转速 35 r·min⁻¹): 二段混炼胶→压压砣 30 s→提压砣, 清扫→加压升温至 135℃, 排胶。

终炼在 F270 型密炼机中进行, 在开炼机上出片。

1.4 性能测试

门尼粘度采用北京友深电子仪器有限公司的 M200 型橡胶门尼粘度仪测试; 硫化特性、动态力学性能和生热性能采用 RPA2000 橡胶加工分析仪测试; 成品轮胎高速性能按 ECE R30 标准测试; 其他物理性能按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 小配合试验

2.1.1 门尼粘度

将小配合试验塑炼胶停放一定时间后测试门尼粘度, 结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出, 与不用增塑剂的塑炼胶相比, 采用增塑剂 HP 和 SJ103 的塑炼胶门尼粘度均下降 15, 表明两种增塑剂的增塑效果相似; 停放 8 d 后不用增塑剂的塑炼胶门尼粘度上升 2.4, 采用增塑剂 HP 和 SJ103 的塑炼胶门尼粘度上升不到 2, 这与增塑剂端基封闭的作用有关。可以得出, 增塑剂 HP 和 SJ103 对 NR 有显著的增塑效果。

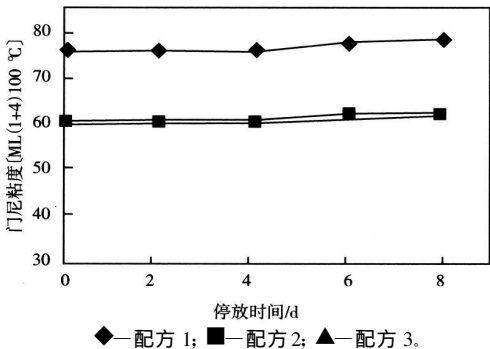


图 1 停放时间对塑炼胶门尼粘度的影响

2.1.2 硫化特性和物理性能

小配合试验胶料的硫化特性和物理性能见表 1。

表 1 小配合试验胶料的硫化特性和物理性能

项 目	配方 1	配方 2	配方 3
硫化仪数据(160℃)			
$M_L/(dN \cdot m)$	1.19	1.13	0.14
$M_H/(dN \cdot m)$	16.60	16.79	16.15
t_{10}/min	2.52	2.34	2.41
t_{50}/min	3.48	3.31	3.28
t_{90}/min	5.28	5.47	5.37
硫化胶性能(160℃×15 min)			
邵尔 A 型硬度/度	61	63	62
100%定伸应力/MPa	2.72	2.56	2.61
300%定伸应力/MPa	13.31	12.14	11.85
拉伸强度/MPa	23.36	21.24	21.02
拉断伸长率/%	489	434	438
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	103	92	93
100℃×48 h 老化后			
邵尔 A 型硬度/度	69	71	70
100%定伸应力/MPa	5.21	5.85	5.65
拉伸强度/MPa	16.05	15.55	15.44
拉断伸长率/%	257	242	238
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	50	48	46

从表 1 可以看出, 与不加增塑剂的胶料相比, 采用增塑剂的胶料定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均有所下降, 即两种增塑剂均对胶料强伸性能产生负面影响; 采用增塑剂 HP 与 SJ103 的胶料硫化特性和物理性能相近。

2.2 大配合试验

2.2.1 门尼粘度

为了准确比较两种增塑剂对胶料门尼粘度的影响, 在相同混炼条件下, 每种增塑剂的每段胶料

各混炼 8 车, 每车取 2 个试样测门尼粘度, 即每段混炼胶的门尼粘度为 16 个试样门尼粘度测试值的平均值, 结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出, 两种增塑剂的各段混炼胶门尼粘度基本相同, 说明在大配合试验中, 两种增塑剂对胶料混炼加工性能影响相同。

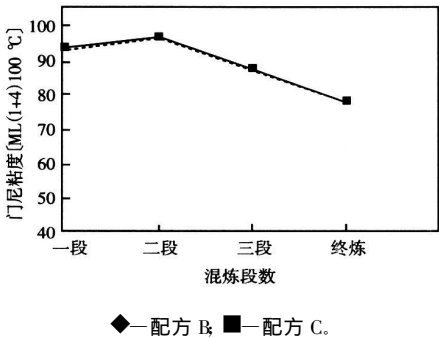


图 2 增塑剂对胶料门尼粘度的影响

2 2 2 硫化特性和物理性能

大配合试验胶料的硫化特性和物理性能见表 2。

表 2 大配合试验胶料的硫化特性和物理性能

项 目	配方 B	配方 C
硫化仪数据(160℃)		
$M_L / (dN \cdot m)$	2.09	2.30
$M_H / (dN \cdot m)$	31.85	32.55
t_{10} / min	1.51	1.69
t_{30} / min	3.37	3.48
t_{90} / min	5.75	6.03
硫化胶性能(160℃×15 min)		
邵尔 A 型硬度/度	75	75
100%定伸应力/MPa	4.29	4.09
300%定伸应力/MPa	15.54	15.31
拉伸强度/MPa	21.02	21.99
拉断伸长率/%	410	418
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	100	103
屈挠裂口等级		
(屈挠 37 969 次)	5 级	4 级
H 抽出力/N	603	611
100℃×48 h 老化后		
邵尔 A 型硬度/度	82	81
100%定伸应力/MPa	8.1	7.9
拉伸强度/MPa	13.12	13.20
拉断伸长率/%	188	188
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	42	43
屈挠裂口等级		
(屈挠 11 250 次)	6 级	4 级
H 抽出力/N	504	558

从表 2 可以看出, 添加两种增塑剂的胶料硫化特性相当; 采用增塑剂 HP 的胶料屈挠裂口等级略低, H 抽出力特别是老化后的 H 抽出力高约 10%, 其余物理性能相当。

2 2 3 动态力学性能和生热

大配合试验胶料的动态力学性能和生热性能采用 RPA2000 橡胶加工分析仪测试。

1. 胶料动态力学性能测试。在 RPA2000 橡胶加工分析仪内, 先硫化试样(硫化条件 160℃×15 min), 然后将试样温度降到 70℃, 测试 4%、8%和 12%动态应变(轮胎通常的变形量)下的复合剪切模量(G^*)和损耗因子($\tan \delta$), 然后升温至 180℃, 在应变 7%、频率 1.7 Hz 下热老化降解 10 min, 再降温到 70℃测 4%、8%和 12%动态应变下的复合剪切模量($G^{*'}$)和损耗因子, 计算老化前后的胶料复合剪切模量变化率= $(G^{*'} - G^*) / G^* \times 100\%$, 该变化率反映胶料在动态条件下的耐热老化性能。

2 生热性能。在 RPA2000 橡胶加工分析仪内硫化试样(硫化条件 160℃×15 min), 然后将试样温度降到 30℃, 对试样加载 40%剪切应变 5 min, 记录温升数据(初始温度 30℃)。

RPA2000 橡胶加工分析仪测试的大配合试验胶料动态力学性能和生热性能结果见表 3。

表 3 大配合试验胶料的动态力学性能和生热性能

项 目	配方 B	配方 C
降温到 70℃		
G^* (应变 4.00%)/kPa	2 801.9	2 871.3
G^* (应变 7.95%)/kPa	2 578.9	2 616.9
G^* (应变 12.00%)/kPa	2 202.1	2 325.9
$\tan \delta$ (应变 4.00%)	0.143	0.147
$\tan \delta$ (应变 7.95%)	0.150	0.156
$\tan \delta$ (应变 12.00%)	0.152	0.156
180℃无氧老化后降温到 70℃		
复合剪切模量变化率 (应变 4.05%)/%	-11.75	-15.62
复合剪切模量变化率 (应变 7.95%)/%	-15.97	-13.74
复合剪切模量变化率 (应变 12.00%)/%	-15.17	-16.22
$\tan \delta$ (应变 4.00%)	0.202	0.207
$\tan \delta$ (应变 7.95%)	0.207	0.209
$\tan \delta$ (应变 12.00%)	0.211	0.218
生热试验温升/℃	3.4	3.5

从表 3 可以看出, 添加两种增塑剂胶料的动态力学性能及生热性能基本相当。

2 3 成品轮胎测试

采用配方 B 和 C 试制了 185/65R15 H 600 和 175/70R13 SP06 轿车子午线轮胎, 测试了成品轮胎的粘合性能和高速性能。

2 3 1 粘合性能

成品轮胎带束层层间及带束层与纤维帘布胎体间粘合强度见表 4。

表 4 成品轮胎粘合性能 kN · m⁻¹		
项 目	配方 B	配方 C
带束层层间粘合强度	6.44	7.65
带束层与胎体间粘合强度	8.94	9.18
100℃×548h 老化后		
带束层层间粘合强度	6.59	7.08
带束层与胎体间粘合强度	7.99	8.29

注: 试验轮胎规格为 185/65R15 H600; 试验剥离速度为 50 mm · min⁻¹。

从表 4 可以看出, 带束层胶采用增塑剂 HP 的成品轮胎, 无论是带束层层间还是带束层与胎体间的粘合强度均比采用增塑剂 SJ103 的成品轮胎略高, 这与大配合试验结果吻合。

2 3 2 高速性能

成品轮胎的高速性能见表 5。

从表 5 可以看出, 带束层胶采用增塑剂 HP 的两个规格轮胎的高速性能与采用增塑剂 SJ103 的两个规格轮胎各有高低, 但相差不过一个速度级别, 可以认为带束层胶采用增塑剂 HP 的成品

表 5 成品轮胎的高速性能

项 目	配方 B	配方 C
175/70R13 SP06 轮胎		
最高速度/(km · h ⁻¹)	240	230
行驶时间/min	1	8
185/65R15 H600 轮胎		
最高速度/(km · h ⁻¹)	220	230
行驶时间/min	9	3

轮胎高速性能与采用增塑剂 SJ103 的成品轮胎基本相当。

3 结论

1. 从小配合试验结果看, 增塑剂 HP 和 SJ103 对胶料均有显著的增塑效果, 但对胶料强伸性能稍有负面影响, 因此增塑剂 HP 和 SJ103 的用量应控制在 0.3 份以内。

2. 在轿车子午线轮胎带束层胶大配合试验中, 与增塑剂 SJ103 胶料相比, 增塑剂 HP 胶料的硫化特性、动态力学性能及生热性能相近, 粘合性能和耐屈挠龟裂性能略有提高。

3. 与带束层胶采用增塑剂 SJ103 的成品轮胎相比, 带束层胶采用增塑剂 HP 的成品轮胎粘合性能略高, 高速性能相当。

4. 建议将增塑剂 HP 造粒, 以减少其使用过程中产生的粉尘, 改善作业环境, 进一步提高其环保性能。

5. 综合来看, 环保型增塑剂 HP 可作为增塑剂 SJ103 的替代品用于轿车子午线轮胎带束层胶中, 且我公司已进行了批量试用, 胶料性能基本稳定。

米其林意大利工厂设置屋顶光伏板

法国米其林公司于 2009 年 1 月 29 日宣布在其意大利 Cuneo 工厂设置最大的屋顶光伏板, 该厂安装的屋顶光伏板面积将超过 14.7 万 m²。这些光伏板每年可发电近 1 000 万 kW · h, 从而减排二氧化碳 1 200 t。

Cuneo 工厂每天生产 1 000 t 橡胶半成品和 300 t 外胎及内胎。该光伏发电设施将于 2010 年初投入使用, 由 Frey Nouvelles 能源公司开发和运作。

陈维芳

固特异北美地区轮胎厂限产

英国《橡胶与塑料新闻》报道, 鉴于北美地区市场需求疲软, 固特异正在缩减该地区的载重汽车轮胎和乘用车轮胎的产量。预计此次限产至少持续 7 个月, 受影响的工厂包括美国弗吉尼亚州丹维尔、堪萨斯州托皮卡的载重汽车轮胎厂, 田纳西州尤宁城、加利福尼亚州费耶特维尔、俄克拉荷马州劳顿、亚拉巴马州加兹登以及加拿大安大略省纳帕尼的乘用车汽车轮胎厂。

清 风