

均匀剂在轮胎气密层胶中的应用研究

成妹¹, 魏静勋¹, 陈朝晖²

(1. 广州华南橡胶轮胎有限公司, 广东 广州 511400; 2. 华南理工大学, 广东 广州 510640)

摘要: 对国内外均匀剂进行沥青四组分分析、红外光谱分析、多环芳烃含量检测以及在轮胎气密层胶中的应用研究。结果表明: 不同厂家均匀剂成分差异较大, 多数产品沥青质含量较大; 均匀剂能降低混炼胶门尼粘度, 明显提高胶料加工安全性; 均匀剂对胶料物理性能有较大影响; 能明显改善填料在橡胶中的分散性; 国产均匀剂气密性较好, 国外均匀剂气密性较差, 但国外均匀剂能满足欧盟环保指令要求。

关键词: 均匀剂; 气密层; 轮胎; 沥青质; 多环芳烃; 气密性

均匀剂是由脂肪烃、环烷烃和芳香烃等多种成分组成的混合物, 可促进不同粘度、不同极性的橡胶混合, 并具有增塑、增粘、分散和润滑功效, 能显著改善胶料的加工性能, 提高混炼效率, 节约能耗^[1]。国外产品以Struktol 40MS和60NS为代表, 国内近年来也涌现出许多类似的均匀剂。由于各厂家均匀剂的组成各不相同, 轮胎企业对均匀剂的反应机理、性能表征和应用性能等持有不同意见。本工作选取几种有代表性的国内外不同厂家均匀剂, 分析其成分差异以及对轮胎气密层胶性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

1[#]~5[#]均匀剂, 国内某厂家产品; 6[#]均匀剂(Struktol 40MS)和7[#]均匀剂, 国外产品; 其他均为橡胶工业常用原材料。

1.2 配方

将均匀剂用于轮胎气密层胶, 气密层胶配方如下: 天然橡胶, 20; 溴化丁基橡胶, 80; 炭黑, 75; 硬脂酸, 2; 均匀剂(变品种), 12; 氧化锌, 3.5; 硫黄和促进剂, 2.5; 其他, 11.1。

1.3 主要设备和仪器

XK-150型开炼机, 广东湛江机械制造集团公

司产品; BTM-2型1 L密炼机, 广州华工百川自控科技有限公司产品; KLDZ-600型平板硫化机, 西北橡胶厂机械分厂产品; MV2000型门尼粘度仪和RPA2000橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; T-10型拉力试验机, 美国孟山都公司产品; DG1000型炭黑分散仪, 瑞典DG公司产品; EPLEXOR 500N型动态分析仪(DMA), 德国GABO公司产品; Tensor 27型红外光谱分析仪, 德国Bruker公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料分2段进行混炼。一段混炼在密炼机中进行, 加料顺序为: 生胶→小料 $\xrightarrow{\text{压砵}30\text{ s}}$ 炭黑 $\xrightarrow{\text{压砵}35\text{ s}}$ 清扫 $\xrightarrow{\text{压砵}70\text{ s}}$ 下片; 二段混炼在开炼机上进行, 加料顺序为: 一段混炼胶→硫黄和促进剂→薄通6次→下片。

1.5 性能测试

胶料各项性能测试均按相应的国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 沥青四组分分析

根据石化行业标准SH/T 0509—1992《石油沥青组分测定法》对不同厂家均匀剂进行沥青四组分检测, 检测操作流程见图1, 分析结果见表1。

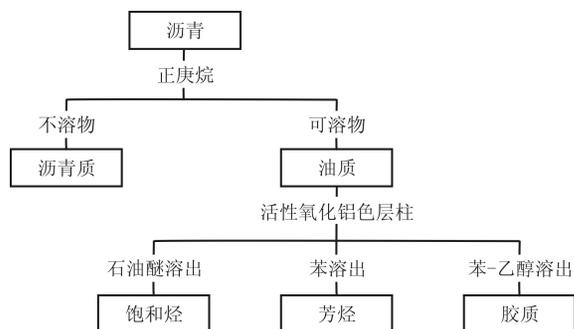


图1 均匀剂沥青四组分检测操作流程

表1 均匀剂沥青四组分分析结果

项 目	1#均匀剂	2#均匀剂	3#均匀剂	4#均匀剂	5#均匀剂	6#均匀剂	7#均匀剂
饱和烃含量/%	7.60	10.60	10.85	11.70	7.33	7.48	3.88
芳烃含量/%	31.78	25.77	37.98	33.15	75.61	28.17	19.29
沥青质含量/%	31.02	52.87	38.21	37.44	14.98	44.97	55.29
胶质含量/%	29.60	10.76	12.96	17.71	2.08	18.84	21.54
针入度(25℃)/0.1mm	2.2	8.5	1.7	1.5	0.5	1.6	1.7

7#均匀剂的沥青质含量较大,而1#、3#和4#均匀剂的沥青质含量与芳烃含量相当。2#均匀剂沥青质含量虽然较大,但针入度较大,样品外观成团结块,这说明2#均匀剂中的沥青原料可能与其他均匀剂产品存在较大差异。5#均匀剂的沥青质含量最小,芳烃含量最大,导致针入度小于其他均匀剂,且易碎难成粒。还可以看出,6#和7#均匀剂的芳烃含量和胶质含量不超过30%,饱和芳烃量较小;而1#,3#,4#和5#均匀剂的芳烃含量较大。

2.2 红外光谱分析

均匀剂红外光谱见图2。

从图2可以看出:1#均匀剂在波数3299.7 cm^{-1} 处有较明显的吸收峰,此处是N—H键的伸缩振动吸收峰,这说明1#均匀剂中含有一定量的酰胺化合物;1#,6#和7#均匀剂在波数1018.8 cm^{-1} 或1019.8 cm^{-1} 处有较强的吸收峰,这是Si—O键的吸收峰,推断是这三种产品中加入了白炭黑或滑石粉等,以防止高温结块;1#,2#,3#和5#均匀剂在波数699 cm^{-1} 处有明显的吸收峰,说明这4种产品都含有C₉树脂,其中5#均匀剂的吸收峰最为明显,这从沥青四组分分析结果也能看出5#均匀剂芳烃树脂含量较

均匀剂的沥青四组分包括饱和烃、芳烃、沥青质和胶质,不同均匀剂组分差异较大。饱和烃为非极性成分,芳烃的极性较小,胶质极性较强,沥青质极性最强^[2]。均匀剂中的沥青质为深褐色至黑色的固态无定性高分子化合物。沥青质是相对分子质量最高的组分,也是影响均匀剂性能的重要成分,沥青质含量会影响均匀剂的粘结性、粘度和温度稳定性^[3]。沥青质性质及含量不同是导致均匀剂产品性能差别的重要原因。从组分来看,2#、6#和

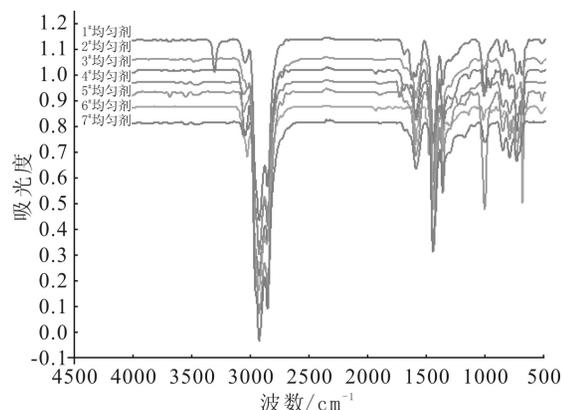


图2 均匀剂红外光谱比较

大,针入度较低。

根据表1和图2,可以推测7种均匀剂的组成。1#,2#和3#均匀剂含沥青和少量C₉树脂,4#均匀剂含沥青,5#均匀剂含沥青和较多C₉树脂,6#和7#均匀剂含沥青。

2.3 多环芳烃(PAHs)含量检测

用溶剂萃取均匀剂,再用气相色谱/质谱(GC/MS)定量分析均匀剂PAHs含量,结果见表3。根据欧盟2005/69/EC指令,轮胎生产过程中一直广泛使用的芳烃油(DAE)由于含有过量的PAHs而被禁止使用。该指令要求从2010年1月1日起,直接投入

市场或用于制造轮胎的填充油或含有芳烃物质的橡胶助剂应满足以下条件：苯并(a)芘含量不超过 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，且PAHs总含量不超过 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。均匀剂PAHs检测结果见表3。

从表3可以看出：6[#]和7[#]均匀剂的苯并(a)芘含量和PAHs总含量符合指令要求，1[#]均匀剂接近指令要求，其他均匀剂不满足指令要求。

2.4 均匀剂在胶料中的应用性能

2.4.1 填料分散性

均匀剂胶料填料分散情况的扫描电子显微镜(SEM)照片见图3和4。可以看出，与未添加均匀剂的胶料相比，加入均匀剂的胶料填料与橡胶相容性较好，填料分散均匀，这是由于均匀剂中不同极性成分能够润湿不同极性橡胶的表面，降低

表3 均匀剂PAHs检测结果

项 目	1 [#] 均匀剂	2 [#] 均匀剂	3 [#] 均匀剂	4 [#] 均匀剂	5 [#] 均匀剂	6 [#] 均匀剂	7 [#] 均匀剂	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
蒽含量	2.2	18.5	6.9	8.9	10.1	2.1	0.8	
苯并(a)蒽含量	0.9	16.7	2.4	3.4	10.4	0.9	3.5	
苯并(b)荧蒽含量	1.6	5.7	2.5	3.6	7.1	0.9	1.2	
苯并(k)荧蒽含量	1.0	2.9	未检出	1.6	6	0.2	1.7	
苯并(a)芘含量	0.9	9.9	2.1	3.3	6.7	0.1	0.3	
二苯并(a,h)蒽含量	未检出	1.3	1.4	1.2	未检出	未检出	0.5	
苯并(j)荧蒽含量	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	0.3	
苯并(e)芘含量	5.3	21.1	8.5	9.4	12.6	3.9	0.8	
总含量	11.9	76.1	23.8	31.4	52.9	8.1	9.1	

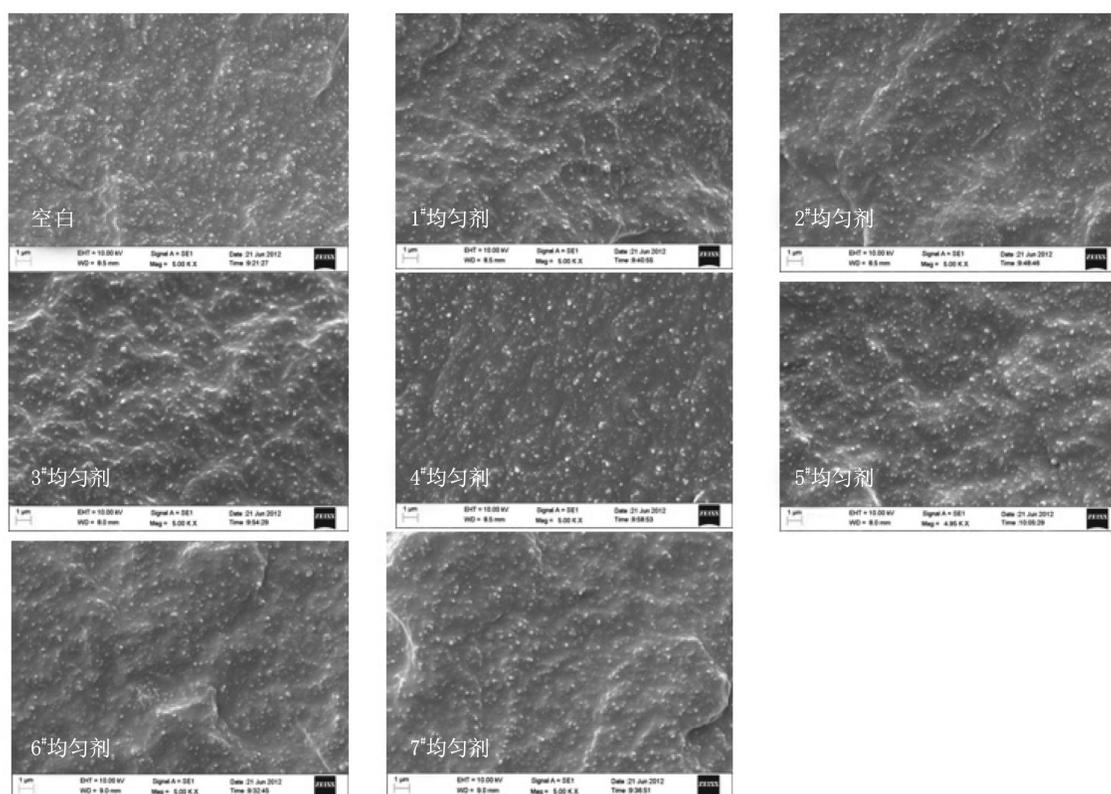


图3 放大5000倍的均匀剂混炼胶SEM照片

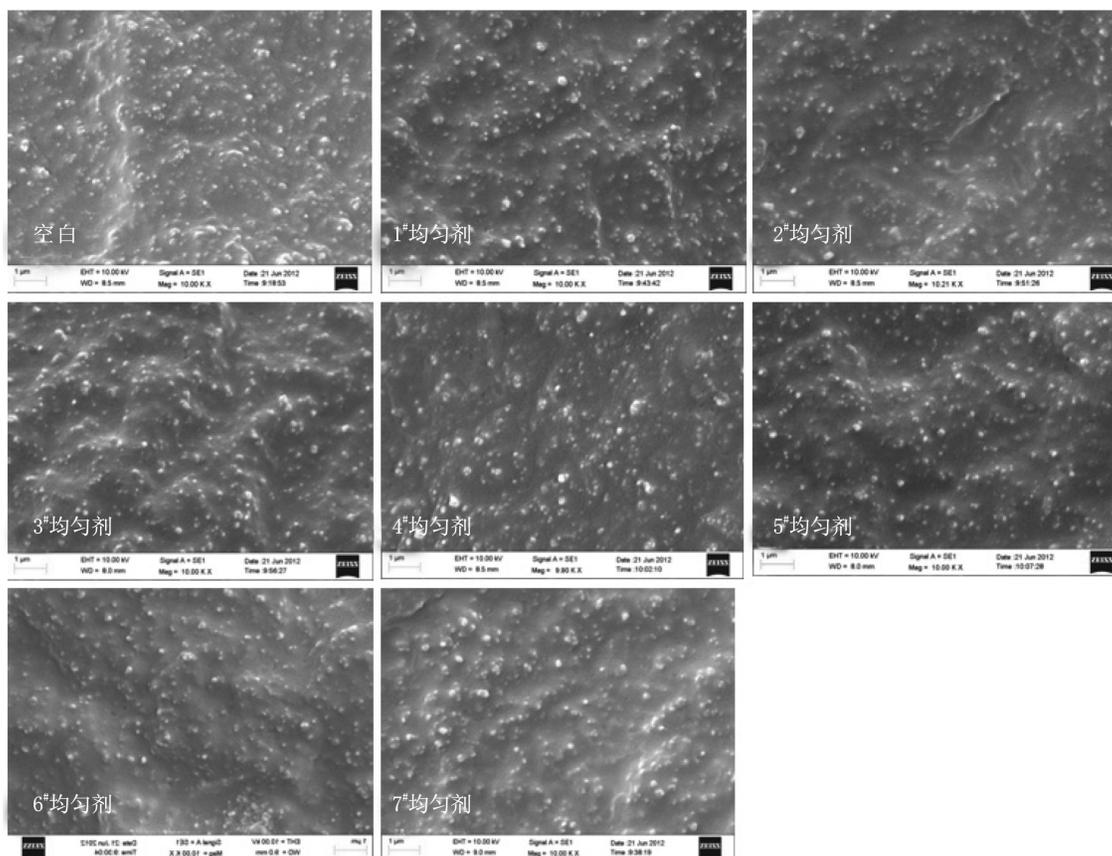


图4 放大10000倍的均匀剂混炼胶SEM照片

不同极性橡胶之间的表面张力。橡胶表面张力越小，填料在橡胶中分散越好，越不容易聚结，填料粒径也越小。

从图3和4可以看出，2#，5#，6#和7#均匀剂

胶料填料分散较好。

2.4.2 混炼胶性能

添加均匀剂的混炼胶性能见表4。

从表4可以看出：未加入均匀剂的空白胶料门

表4 添加均匀剂的混炼胶性能

项 目	空白	1#均匀剂	2#均匀剂	3#均匀剂	4#均匀剂	5#均匀剂	6#均匀剂	7#均匀剂
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	63.7	55.9	54.4	53.1	55.4	56.8	55.9	56.4
门尼焦烧时间(125 °C)								
t_3/min	5.68	8.48	8.08	9.10	9.23	9.70	8.30	8.50
t_{10}/min	8.20	13.98	13.32	16.05	14.80	18.03	14.78	14.98
t_{18}/min	9.93	16.92	15.98	20.33	18.17	22.45	18.30	18.48
硫化仪数据(150 °C)								
$M_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	1.67	1.29	1.23	1.19	1.31	1.36	1.29	1.29
$M_H / (\text{dN} \cdot \text{m})$	9.13	6.07	6.23	5.88	6.14	6.03	6.08	6.28
t_{10}/min	2.10	3.23	3.18	3.35	3.37	2.92	3.35	3.40
t_{25}/min	3.62	5.33	5.15	5.30	5.53	4.48	5.63	5.63
t_{50}/min	5.95	7.82	7.70	7.77	8.13	6.70	8.23	8.15
t_{90}/min	15.13	17.30	17.30	17.45	17.95	16.82	18.01	17.85

尼粘度较大,加入均匀剂的胶料门尼粘度均有所减小,不同均匀剂胶料的门尼粘度相差不大。均匀剂具有增塑作用,在橡胶塑炼时不仅能降低粘度,改善胶料的加工流动性,还可以降低混炼能耗。均匀剂能够延长胶料的门尼焦烧时间,3[#]和5[#]均匀剂胶料的加工安全性较好。在硫化特性方面,加入均匀剂后胶料硫化速度有所降低,7种均匀剂胶料硫化

速度差别不大。

2.4.3 硫化胶性能

添加均匀剂的硫化胶性能(150℃×35min)见表5。

从表5可以看出:添加均匀剂的胶料硬度和回弹值略有下降,定伸应力有所下降,拉断永久变形和拉断伸长率都增大,这与均匀剂含有较多的低分

表5 添加均匀剂的硫化胶性能

项 目	空白	1 [#] 均匀剂	2 [#] 均匀剂	3 [#] 均匀剂	4 [#] 均匀剂	5 [#] 均匀剂	6 [#] 均匀剂	7 [#] 均匀剂
邵尔A型硬度/度	65	58	60	59	59	60	60	62
100%定伸应力/MPa	3.3	1.8	1.9	1.9	1.9	2.0	1.9	1.9
200%定伸应力/MPa	6.5	3.1	3.3	3.2	3.1	3.7	3.2	3.1
300%定伸应力/MPa	-	4.3	4.7	4.5	4.2	5.2	4.4	4.2
拉伸强度/MPa	8.5	7.8	7.3	7.6	7.4	7.8	7.6	7.4
拉断伸长率/%	281	563	516	535	575	470	555	558
拉断永久变形/%	8.8	28.0	22.8	30.4	28.4	21.2	30.4	30.6
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	35	36	34	37	34	36	34	35
回弹值 ¹ /%	16	13	14	13	13	13	13	13
粘合剥离力/N								
初始	12.6	16.6	15.8	26.2	16.4	18.6	18.3	19.6
2 d	18.7	14.9	14.5	11.4	21.6	23.7	15.8	12.3
10 d	15.8	12.2	14.8	10.8	16.0	20.0	13.5	12.8
透气系数 ² ×10 ¹⁷ /(m ² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)	1.396	1.222	1.228	1.234	1.275	1.257	1.385	1.396

注:1)硫化条件150℃×45min;2)根据ISO 2782自制自动化气密性测试仪进行气体阻隔性能测试,采用氮气作为测试气体,测试压力0.57MPa,测试温度40℃,试样为直径8cm的圆形薄片。

子树脂组分有关。几种均匀剂胶料相比,1[#],3[#]和4[#]均匀剂胶料物理性能较好。由于各厂家均匀剂的组成差异,其胶料的自粘性能也有所不同。从粘合剥离力可以看出,3[#]均匀剂胶料初始粘合性能较好;较长时间后,4[#]和5[#]均匀剂胶料的粘合性能较好,其他均匀剂胶料的自粘性差异不大。从气密性来看,6[#]和7[#]配方胶料气密性较差,其他均匀剂的气密性基本相当。

3 结论

各种均匀剂的品成分差异较大,多数均匀剂中沥青质含量较大。均匀剂能降低混炼胶门尼粘度,

明显提高胶料加工安全性;均匀剂对胶料物理性能有一定影响,能明显改善填料在橡胶中的分散性。国产均匀剂的气密性较好,国外均匀剂的气密性较差,但国外均匀剂满足欧盟环保指令要求。

参考文献:

- [1] 隋刚,赵素合.均匀剂在橡胶加工中的应用[J].合成橡胶工业,2001,24(3):129-133.
- [2] 张雷.沥青组分对沥青与集料粘附性影响的研究[J].北方交通,2009(1):44-46.
- [3] Nordsiek K H, Wolpers J. High T_g Polyisoprenes for Superior Wet Grip of Tire Treads[J]. Kautschuk Gummi Kuststoffe, 1990, 43(9):755-760.

Application of Homogenizing Agent in Tire Inner Liner

Cheng Mei¹, Wei Jingxun¹, Chen Zhaohui²

(1. Guangzhou South China Tire and Rubber Co., Ltd., Guangzhou 511400, China; 2. South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The asphalt fractions, infrared spectrum, polycyclic aromatic hydrocarbon content of domestic and imported homogenizing agents were analyzed, and their application in tire inner liner was studied. The composition of homogenizing agent from different suppliers varied greatly, and asphaltene content was high in most of products. With addition of homogenizing agent, the Mooney viscosity of compound was reduced and the scorch safety was improved. Homogenizing agent showed significant influence on the physical properties of rubber compounds and the filler dispersion was improved. It was found that the air tightness of tire inner liner with domestic homogenizing agents was better, but imported products met the requirements of the EU chemicals directive REACH.

Keywords: homogenizing agent; inner liner; tire; asphaltene; polycyclic aromatic hydrocarbon; air tightness



信息·资讯

住友橡胶发布 新一代轮胎制造技术

住友橡胶工业公司开发出追求超高精度的新一代轮胎制造技术NEO-T01。该公司预定于2014年推出作为新技术的首款商品——安全性、舒适性及轻量化高度平衡的防爆轮胎。

新制造技术的最大特点是，通过将各个部件贴到构成轮胎内侧形状的金属夹具（金属芯）上来制造轮胎。与以往的制造技术相比，新制造技术可将高速行驶的轮胎圆周方向的形状不均匀性降低70%，且轮胎质量减小10%。

新制造技术的关键点有3个，除前面提到的金属芯以外，还包括全自动连接控制、高刚性构造。其中，全自动连接控制是用计算机以0.01 mm为单位来控制部件贴到金属芯上的操作。这样可将各个部件以最佳质量贴到金属芯上，使制成的轮胎质量减小。

新制造技术是在所有部件都贴在金属芯上后，完成从成型到硫化的整个工艺过程。按照原来技术，需要在成型中实施使部件伸缩的操作，而新制造技术中没有这种操作，因此新制造技术可使用原来技术不能使用的强韧性材料作为增强部件，这样可使高速行驶的轮胎变形减小50%。

陈维芳

诺基亚轮胎公司 扩大俄罗斯产能

诺基亚轮胎公司在其俄罗斯弗塞沃罗斯科已运行7年的轮胎厂旁新建了一家轮胎厂，按计划2012年这家新工厂有2条生产线投产，2013-2014年将再增加2条生产线。

这个新工厂满负荷年产能为600万条轮胎，从而使得诺基亚轮胎公司在俄罗斯的年产能达到1700万条轮胎。

谢立