

白炭黑胎面胶配方中促进剂DPG的替代试验研究

刘震^{1,2}, 王小菊^{1,2}, 于晓波^{1,2}

(1. 怡维怡橡胶研究院有限公司, 山东 青岛 266045; 2. 青岛市轮胎新材料重点实验室, 山东 青岛 266045)

摘要:研究在典型的白炭黑胎面胶配方中用促进剂DPT和TATD替代促进剂DPG的应用效果。结果表明:虽然促进剂DPG高温裂解会产生危害人体健康和环境的苯胺,但其在白炭黑胎面胶配方中的综合性能优势比较明显;促进剂DPT替代促进剂DPG在硫化体系上需要进行适当调整,同时要注意其对胶料门尼粘度、拉伸强度及拉伸伸长率等的影响;促进剂TATD替代促进剂DPG的难度较大,替代后混炼胶的加工性能和硫化胶的物理性能都发生了比较明显的变化;在白炭黑胎面胶配方中促进剂DPG替代不能进行简单的品种更换,同时需对配方其他组分进行优化调整。

关键词:促进剂;白炭黑胎面胶;替代;Payne效应;动态力学性能;环保

中图分类号: TQ336.1; TQ330.38⁺5

文章编号: 2095-5448(2021)09-0436-05

文献标志码: A

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2021.09.0436



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

促进剂DPG的化学名称为1,3-二苯胍,是橡胶工业中应用比较早的促进剂品种之一,主要用作天然橡胶和合成橡胶的中速促进剂。在次磺酰胺类促进剂大量应用后,促进剂DPG的应用范围一度缩小而不被重视。近年来,随着绿色轮胎技术的推广,白炭黑在胎面胶中得到大量应用,促进剂DPG的用量又有了迅速增长。在白炭黑胎面胶的硫化体系中,随着白炭黑用量的增大,促进剂DPG的用量也增大。促进剂DPG可促进偶联剂表面的烷氧基水解,提高硅烷化反应的效率,降低白炭黑表面极性,改善白炭黑在橡胶基体中的分散性^[1]。在白炭黑胶料配方中,加入促进剂DPG后胶料的硫化特性、动态力学性能乃至加工性能都会有所改善。

然而,欧盟REACH法规的实施使得促进剂DPG的使用也受到了限制。根据REACH法规,欧盟禁止使用促进剂DPG和DOTG等胍类促进剂。主要是因为促进剂DPG在高温下裂解产生苯胺,苯胺对人体和环境都有很大的危害性,在胶料

混炼和硫化过程中促进剂DPG降解挥发的有毒苯胺气体被操作工吸入有潜在致癌风险^[2]。因此寻找符合REACH法规要求的安全环保的促进剂DPG替代品势在必行,橡胶助剂厂家及轮胎企业都在开展相关的工作。

促进剂DPT的有效成分为二烷基二硫代磷酸锌,属于环保型促进剂,其不产生亚硝胺,无气味、无污染,还可以提高胶料的抗硫化返原性能^[3];促进剂TATD的有效成分为四烷基二硫化秋兰姆,其结构与其他秋兰姆二硫化物类似,但因具有长链烷基,其相对分子质量是其他二硫化秋兰姆的2~4倍,挥发性低。促进剂TATD在使用中不会产生亚硝胺,是一种相对安全的超硫化促进剂^[4-7]。本工作采用典型的白炭黑胎面胶配方,选择促进剂DPT和TATD作为促进剂DPG的替代品开展相关试验研究,对比分析促进剂DPT和TATD替代促进剂DPG对胶料各项性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

溶聚丁苯橡胶(SSBR),牌号2564T,意大利埃尼公司产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化

作者简介: 刘震(1970—),男,山东青岛人,怡维怡橡胶研究院有限公司高级工程师,硕士,主要从事轮胎材料及配方研发工作。

E-mail: liuz@everi.com.cn

齐鲁石化公司产品;白炭黑,牌号1165MP,确成硅化学股份有限公司产品;促进剂DPT(有效成分质量分数为0.7,惰性填料质量分数为0.3),山东阳谷华泰化工股份有限公司产品;促进剂TATD(有效成分质量分数为0.7),亚蒂凡特精细化工有限公司产品。

1.2 配方

参比配方和试验配方见表1。参比配方为典型的绿色轮胎胎面胶配方,各试验配方的硫黄用量均减小0.2份,促进剂DPT和TATD替代促进剂DPG时用量减小。

组 分	参比 配方	试验配方						份
		A1	A2	A3	B1	B2	B3	
硫黄	1.4	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
促进剂CBS	2	2	2	2	2	2	2	
促进剂DPG	2.1	0	0	0	0	0	0	
促进剂DPT	0	0.9	1.0	1.1	0	0	0	
促进剂TATD	0	0	0	0	0.6	0.7	0.8	

注:配方其他组分及用量为SSBR 96.25,BR 30,白炭黑 1165MP 70,硅烷偶联剂TESPT 5.6,硫化活性剂/防老剂等 11.25。

1.3 主要设备和仪器

XSM-1/10-120型密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;XK-160型开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;MV2000型门尼粘度计、MDR3000型无转子硫化仪和RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;XLB-D600×600平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品;ARES-G2型旋转流变仪,美国TA公司产品。

1.4 混炼工艺

胶料采用三段混炼工艺,一段、二段和终炼混炼均采用密炼机。

一段混炼工艺(转子转速为 $70\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$):生胶→压压砣→40 s→2/3白炭黑及硅烷偶联剂→压压砣→50 s→剩余白炭黑→压压砣→50 s→升压砣→清扫→压压砣($150\text{ }^{\circ}\text{C}$)→60 s→排料→开炼机下片。

二段混炼工艺(转子转速为 $70\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$):一段混炼胶→压压砣→40 s→升压砣→小料→压压砣→

50 s→升压砣→清扫→压压砣→40 s→升压砣→清扫→压压砣→30 s→排料→开炼机下片。

终炼胶混炼工艺(转子转速为 $45\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$):二段混炼胶→压压砣→30 s→升压砣→硫黄和促进剂→压压砣→60 s→升压砣→清扫→压压砣→排胶($105\text{ }^{\circ}\text{C}$)→开炼机薄通3次,下片。

1.5 性能测试

采用RPA2000橡胶加工分析仪进行混炼胶应变扫描,扫描条件为:温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 0.3 Hz ,应变范围 $2.8\%\sim 700\%$ 。

采用ARES-G2型旋转流变仪测试硫化胶的动态粘弹性能,试验条件为:周向剪切模式,温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,动态应变 $0.1\%\sim 60\%$,频率 10 Hz 。

其他性能均按照相应的国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 混炼胶性能

2.1.1 门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化特性

胶料的门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化特性见表2。

从表2可以看出,与参比配方胶料相比,采用促进剂DPT和TATD的试验配方胶料门尼粘度都有所上升,且后者上升幅度更大。门尼粘度上升的原因可能与白炭黑的分散有关,参比配方中的促进剂DPG虽然是在终炼时加入,但其对白炭黑的表面改性及改善分散也会起一定作用,因此参比配方胶料的门尼粘度最低。促进剂TATD配方胶料的门尼粘度更高可能是因为促进剂TATD的活性较高,导致橡胶产生了少量的交联而造成的。

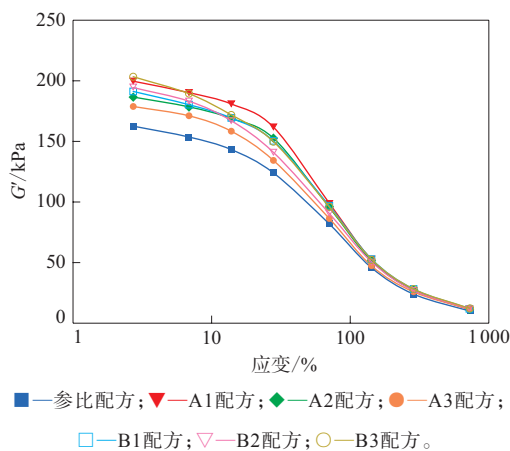
从表2还可以看出:与参比配方胶料相比,除A1配方胶料的 t_5 稍有延长外,其他配方胶料的 t_5 都有所缩短;除A1和B1配方胶料的 t_{90} 有所延长外,其他配方胶料的 t_{90} 都有所缩短;其中B3配方胶料的 t_{90} 缩短幅度最大,表明硫化速度随着替代促进剂TATD用量的增大而加快,且硫化速度增幅更大;试验配方胶料 F_L 和 $F_{\max}$ 均有所增大,交联密度增大或填料分散变差都会导致 $F_{\max}$ 增大。

2.1.2 Payne效应

混炼胶的储能模量(G')-应变曲线见图1。随着应变的增大,胶料的 G' 呈非线性下降趋势,这

表2 胶料的门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化特性

项 目	参比配方	试验配方					
		A1	A2	A3	B1	B2	B3
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	68	72	73	72	75	76	77
门尼焦烧时间(125℃)/min							
t_5	17.96	19.07	15.03	15.61	15.34	16.00	13.21
t_{35}	23.51	24.89	19.62	20.12	19.85	20.24	16.61
Δt_{30}	5.55	5.82	4.59	4.51	4.51	4.24	3.40
硫化仪数据(165℃)							
F_L /(dN·m)	2.87	3.26	3.29	3.19	3.35	3.38	3.51
F_{max} /(dN·m)	15.94	16.54	16.86	16.63	16.84	17.10	18.21
t_{s1} /min	1.56	1.56	1.45	1.50	1.60	1.58	1.35
t_{s2} /min	1.89	1.90	1.74	1.79	1.99	1.96	1.67
t_{10} /min	1.69	1.69	1.57	1.62	1.78	1.76	1.53
t_{50} /min	2.58	2.81	2.55	2.63	2.90	2.84	2.43
t_{90} /min	5.07	5.23	4.70	4.76	5.29	4.99	4.20

图1 混炼胶的 G' -应变曲线

是因为随应变增大,填料聚集体中的包容胶释放增多,填料的有效体积分数减小, G' 降低,这种现象被称为Payne效应。在本试验条件下,Payne效应可用 $\Delta G'$ (7.0%与700%应变对应 G' 的差值)表示。混炼胶的Payne效应大小可作为填料分散度的表征,填料分散越好,Payne效应越低。

从图1可以看出,参比配方胶料的Payne效应最低,A1—A3配方胶料的Payne效应随着促进剂DPT用量的增大而呈降低趋势,而B1—B3配方胶料的Payne效应无明显变化规律。这一试验结果也证明了促进剂DPG对白炭黑的分散有改善作用。

2.2 硫化胶性能

2.2.1 物理性能

硫化胶的物理性能见表3。

表3 硫化胶的物理性能

项 目	参比配方	试验配方					
		A1	A2	A3	B1	B2	B3
邵尔A型硬度/度	58	58	59	58	59	60	60
100%定伸应力/MPa	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.3	2.5
300%定伸应力/MPa	12.8	12.8	13.1	13.5	13.3	14.1	14.8
拉伸强度/MPa	21.0	20.1	19.2	18.6	19.0	18.3	17.4
拉断伸长率/%	418	408	387	374	381	362	328
DIN磨耗指数	100	102	102	100	87	89	91

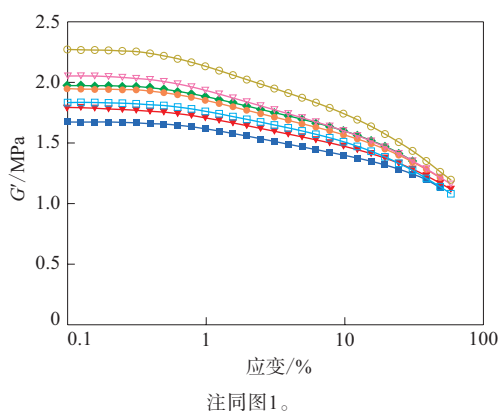
注:硫化条件为165℃×(t_{90} +5 min)。

从表3可以看出:与参比配方硫化胶相比,采用促进剂DPT的A1—A3配方硫化胶硬度相当,而采用促进剂TATD的B1—B3配方硫化胶的硬度有所升高;拉伸强度和拉断伸长率都有所下降,且降幅随着替代促进剂用量的增大而增大,其中B1—B3配方硫化胶下降更明显;A1—A3配方硫化胶的100%定伸应力与参比配方硫化胶相当,而B1—B3硫化胶的100%定伸应力呈上升趋势;A2—A3和B1—B3配方硫化胶的300%定伸应力均明显提高,B1—B3配方硫化胶表现更明显;A1—A3配方硫化胶的DIN磨耗指数与参比配方硫化胶相当,B1—B3配方硫化胶的DIN磨耗指数明显下降。这表明与参比配方硫化胶相比,替代促进剂可能对硫化交联密度或交联键类型产生了影响,促进剂TATD的影响更为明显。

2.2.2 动态性能

硫化胶的 G' -应变曲线见图2。

从图2可以看出,试验配方硫化胶的Payne效应均明显高于参比配方硫化胶,说明促进剂DPG

图2 硫化胶的 G' -应变关系曲线

在改善填料分散方面确有效果。从高应变区域的 G' 值也可以推断多数替代配方硫化胶的交联密度确实有所升高,尤其是促进剂TATD配方硫化胶。这与前面的分析结果一致。

硫化胶的动态性能见表4, $\tan\delta_{\max}$ 为损耗因子最大值。

从表4可见:采用促进剂DPT和TATD的试验配方硫化胶弹性与参比配方硫化胶相当;随着替代促进剂用量的增大,压缩生热呈逐渐降低趋势,采用促进剂TATD的B3配方硫化胶生热明显低于参比配方硫化胶;试验配方硫化胶的 $\tan\delta_{\max}$ 均稍大

表4 硫化胶的动态性能

项 目	参比 配方	试验配方					
		A1	A2	A3	B1	B2	B3
回弹值/%							
23℃	42	43	43	43	43	43	44
60℃	62	61	62	62	62	62	63
压缩生热 ¹⁾							
温升/℃	26.6	29.1	27.4	26.4	27.4	26.3	25.6
永久变形/%	3.8	4.2	3.5	3.5	4.3	3.4	3.0
$\tan\delta_{\max}$ ²⁾	0.095	0.098	0.099	0.099	0.094	0.100	0.098
$\Delta G'^{3)}$ /MPa	0.432	0.512	0.625	0.610	0.562	0.706	0.844

注:1) 温度 55℃, 冲程 4.45 mm, 时间 25 min, 预应力 1 MPa; 2) 采用ARES-G2型旋转流变仪测得; 3) 0.1%与60%应变对应 G' 的差值。

于参比配方硫化胶,但差别不大。

3 结论

(1) 虽然促进剂DPG高温裂解会产生危害人体健康和环境的苯胺,但其在白炭黑胎面胶配方中的综合性能优势比较明显,有助于改善白炭黑分散性。

(2) 促进剂DPT替代促进剂DPG在硫化体系上需要进行适当调整,同时要注意其对胶料门尼粘度、拉伸强度及拉伸伸长率等方面的影响。

(3) 促进剂TATD替代促进剂DPG的难度较大,替代后混炼胶加工性能和硫化胶物理性能都发生了比较明显的变化,本次试验没有得到较理想的方案。

(4) 白炭黑胎面胶配方中促进剂DPG不能通过其他促进剂简单的更换来替代,需要选择合适的促进剂品种或者多功能助剂进行替换,同时对硫化体系甚至配方的其他组分进行优化调整。

致谢: 本工作得到我公司分析测试中心及部门同事的帮助,在此表示感谢!

参考文献:

- [1] 陈亚薇,乔慧君,刘涛,等. 促进剂DPG对白炭黑/炭黑复合填充NR性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2015, 36(2): 22-26.
- [2] 刘元顺. AEM用无胍硫化体系[J]. 世界橡胶工业, 2011, 38(12): 5-9.
- [3] 杜孟成,王才朋,李云峰,等. 环保型促进剂DPT在白炭黑填充胎面胶中的应用试验[J]. 橡胶科技, 2016, 14(3): 22-24.
- [4] 冯鸣,刘自光,张丽丽,等. 促进剂TATD在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用试验[J]. 橡胶科技, 2016, 14(2): 23-25.
- [5] 迟洲勋,张作鑫,孙军平,等. 促进剂种类及炭黑用量对氯丁橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2020, 67(8): 602-606.
- [6] 柯宇旋. 汽车用橡胶减震材料新型环保配方研究[J]. 广东化工, 2012, 39(3): 251-253.
- [7] 宋文博,韩志彬,王海洋,等. 一种高耐磨轮胎胎面胶料及其制备方法[P]. 中国:CN 201711064304. 4, 2018-02-16.

收稿日期: 2021-03-27

Experimental Study on Substitution of Accelerator DPG in Silica Tread Compound Formula

LIU Zhen^{1,2}, WANG Xiaoju^{1,2}, YU Xiaobo^{1,2}

(1. EVE Rubber Institute Co., Ltd, Qingdao 266045, China; 2. Qingdao Key Laboratory of Tire New Materials, Qingdao 266045, China)

Abstract: The application effect of accelerator DPT and TATD as the substitute of the accelerator DPG

in a typical silica tread compound formula was studied. The results showed that, despite the high temperature cracking of accelerator DPG could produce aniline, which was harmful to human health and the environment, its comprehensive performance advantage in the formula of silica tread compound was obvious. When the accelerator DPT was used to replace accelerator DPG, the vulcanization system should be properly adjusted, and its effects on the Mooney viscosity, tensile strength and elongation at break of the compound should be paid attention to. However, it was difficult for the accelerator TATD to simply replace accelerator DPG in the compound. It was found that after the replacement, the processing properties of the compound and the physical properties of the vulcanizate had undergone obvious changes. In the formula of the silica tread compound, the accelerator DPG could not be replaced by simple accelerator change, and other components of the formula needed to be optimized and adjusted.

Key words: accelerator; silica tread compound; substitution; Payne effect; dynamic mechanical property; environment protection

多个橡胶行业产品入选2021年山东 创新工业产品目录

日前,山东省工业和信息化厅公布了《2021年山东创新工业产品目录》,共有179个产品入选目录。

入选的10个橡胶行业产品如下:益凯新材料有限公司的高性能绿色轮胎用橡胶新材料EVEC胶、赛轮集团股份有限公司的超耐磨越野子午线轮胎、青岛双星轮胎工业有限公司的双星全天候四季轮胎和高性能城市公交车胎、青岛天邦线业股份有限公司的芳纶浸胶线绳、山东东岳有机硅材料股份有限公司的室温硫化甲基硅橡胶、山东玲珑轮胎股份有限公司的欧洲新一代低滚阻低噪声轻卡轮胎和应对“蓝天保卫战”新一代绿色低滚阻轮胎、山东玲珑机电有限公司的LCY(E)1520 II智能二次法子午线轮胎成型机、浦林成山(山东)轮胎有限公司的低滚阻绿色载重子午线轮胎。

工业和信息化厅要求各有关企业进一步提升研发新技术、新产品、新工艺水平,增强山东创新工业产品的美誉度和市场竞争力,推动山东省制造业高质量发展。

(本刊编辑部)

贵州轮胎推出3Prosuper系列超高端轮胎

日前,贵州轮胎股份有限公司(简称贵州轮胎)3Prosuper系列超高端轮胎上市。

3Prosuper即三超系列轮胎具有超安全、超耐磨、超节油的特点。该系列轮胎采用了贵州轮胎的“IBW”核心安全技术,采用带状钢丝无限带束层缠绕工艺设计,冠部形成高密度无接头钢丝帘布矩阵,打造出超强的带束层稳固结构;胎冠强度大幅增强,提供更优异的操控性能,行驶平稳抗冲击,有效降低爆胎风险,全新优化的花纹沟槽设计,确保轮胎在各种湿滑路面上的抓地性能;超强胎体耐久设计结合超耐磨胎面配方,使轮胎具备低生热、超耐磨、长寿命的特性,更适合长距离运输;超强刚度分布设计结合采用全新低滚动阻力配方,使轮胎具备更加稳定、均匀的接地压力分布,胎面采用新型硅烷配方形形成更稳定的橡胶空间网状结构,在提升胎面磨耗性能的同时,大幅降低轮胎行驶滚动阻力,实现超节油目标。

新上市的3Prosuper系列轮胎规格包括295/80R22.5 GL278A, 425/65R22.5 GL278A, 11R22.5 GL168A, 12R22.5 GL168A。

(贵州轮胎股份有限公司)

声 明

《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》均不收取审稿费。任何机构、个人以任何名义向作者收取审稿费均为诈骗行为。请广大作者互相转告,勿信诈骗信息。作者投稿请直接登录官网(www.rubbertire.com.cn),在投稿系统中可查询稿件录用结果。有任何疑问请及时与编辑部联系。