

黑的消耗量就将达到 10 万 t。如果 NAFTA(北美、法国等—编者注)国家和日本也大力开发白炭黑在轮胎中的应用,那么到 2005 年全球白炭黑在轮胎中的年消耗量将达到 80 万 t。

目前,轮胎厂家为获得轮胎生产成本与性能的平衡,大都倾向于炭黑与白炭黑并用。这种并用今后仍将如此。炭黑—白炭黑双相填充剂正处于开发初始阶段。这种独特填充剂为双相结构,即炭黑相和分散在其中的微细白炭黑相(微区)。它具有能显著地减小滚动阻力、改善胎面耐磨性、保持牵引力、加工性能良好、偶联剂用量较少的优点。可以预料,这种可使轮胎厂家降低生产成本并赋予轮胎优越性能的新型填充剂必将在轮胎特别是乘用车轮胎中获得应用。

白炭黑普遍地用于乘用车轮胎已是一个无争的事实。白炭黑乘用车轮胎(含“绿色轮胎”)可能成为汽车厂家和驾驶员的首选轮胎。

白炭黑除已用于上述轮胎外,可望在不久的将来用于冬季轮胎、全天候轮胎和工程机械轮胎等。

在白炭黑中,高分散性和新型高分散性两种沉淀法白炭黑可根据人们对降低滚动阻力的新要求用于轮胎更多部位中,展示着美好的应用前景。

白炭黑之所以越来越多地被用于乘用车轮胎,无疑归因于偶联剂特别是有有机硅烷偶联剂。偶联剂正朝着高效、无毒的方向发展。开发中的新型无毒偶联剂对氨基苯磺酰叠氮化物则是一个例证。这种偶联剂具有很大的应用潜力,可供日后选用。此外,业已用于轮胎的 SCA 98 和 SCA 9850 两种硅烷偶联剂可作为目前在市场上出售的硅烷偶联剂的替代品。

为对白炭黑胶料进行较为经济的混炼,国外一些轮胎厂家已开始采用啮合式密炼机。这种密炼机在白炭黑与有机硅烷偶联剂混炼时可通过调整转子速度来控制胶料的温度,即先以较高的转子速度对胶料进行混炼,使白炭黑分散和所有填充剂、操作油及化学药品混入于胶料;然后慢慢地降低转子速度,并固定在某一速度上,以便胶料热量散发到密炼室侧壁上,使转子与密炼室内表面处于热平衡状态。采用这种混炼法,可取消多段混炼,且有机硅烷偶联剂的粘合或水解过程可在一段混炼时于 10 min 内完成。可以相信,这种啮合式密炼机将是白炭黑胶料混炼最适用的密炼机,并将获得更大的进展,甚至变得更加重要。

参考文献:略

轮胎橡胶助剂应用浅谈

姚志敏

(广州市宝力轮胎有限公司 广州 510828)

1 引言

橡胶助剂在橡胶中的用量很少,但品种繁多,用途广泛,而且作用显著,可以说对橡胶工业的发展起着不可估量的作用。本文旨在简要介绍轮胎常用橡胶助剂的应用及特性评价。

2 分类介绍

2.1 硫化剂

2.1.1 普通硫黄

普通硫黄价格便宜,来源广泛,易于加工,在

橡胶中较好分散,是目前应用最多的硫化剂,但其在橡胶中的溶解度低,在需要高用量的时候就会面临硫黄析出橡胶表面,造成胶料加工工艺性能不好;另外在一些对成品胶料有特别要求的时候也很难满足要求。

2.1.2 不溶性硫黄

不溶性硫黄是聚合态硫黄,它不溶于橡胶,只是均匀分散在混炼胶中,胶料冷却贮存亦不会喷出表面。本品常用于特殊橡胶制品作硫化剂,能避免胶料喷硫,使胶料保持较好的粘性,而且不易

产生早期硫化,确保产品硫化均匀性。

不溶性硫黄现有品种:充油不溶性硫黄、高温稳定性充油不溶性硫黄、高分散性高温稳定性充油不溶性硫黄,分别满足不同的工艺需要。

2.1.3 二硫化二吗啡啉(硫化剂 DTDM)

DTDM 在硫化温度下释放出活性硫,又称“硫黄给予体”,有效硫含量为 27%,在有效和半有效硫黄体系中用作硫黄给予体;在 NR、及 SR 中具有抗热、抗返原、抗老化性能;不喷霜;贮存安全性优异,操作安全;但单独使用硫化速度较慢,与噻唑、秋兰姆。二硫代氨基甲酸盐并用能提高硫化速度,加入少量硫黄则效果更佳。亦可用作促进剂。

2.1.4 烷基酚多硫化物

本品能加快胶料硫化速度,硫化胶不喷霜、拉伸强度和伸长率均较高,并用优异的老化性能,在白胎侧配方中及气密层配方中应用广泛。

2.1.5 硫化树脂

2402 树脂 主要作丁基橡胶硫化剂。硫化胶具有优异的耐热性能,压缩变形小。为提高硫化胶的高温强度,宜加入大量的补强炭黑。用金属硫化物作活性剂,不应使用氧化锌,因它不但不能改善耐热性,反而会增加永久变形。若用氯磺化聚乙烯或溴化丁基胶作活性剂时,加入氧化锌则能增加耐热性,亦可减少压缩变形。本品主要用于制造胶囊,通常配以氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯等提高其活性。

2.2 促进剂

2.2.1 噻唑类

中速硫化主促进剂,焦烧安全性中等,适用所有硫黄硫化,通常与副促进剂并用以调节硫化特性。促进剂 M 广泛用于各类橡胶,对 NR、硫黄硫化 SR 具有快速硫化作用。但其硫化临界温度低(125℃)易出现焦烧,特别是炉法炭黑补强的胶料,需加入防焦剂改善,在氯丁橡胶和无硫硫化体系中可作硫化延迟剂和抗焦烧剂。本品给予硫化胶极好的抗老化特性,但模量较低。在 NR 配方中单用是用量为 1.0~1.5 份,与其它促进剂并用时,典型用量为 0.5~1.5 份,在 SBR 中用量在 1.5~3.0 份。

促进剂 DM 为 M 的衍生物。中等硫化速度,硫化特性平坦。焦烧安全性优于 M。使用 DM

硫化的胶料比使用次磺酰胺的胶料具有稍好的抗老化及抗返原性能。在 NR 传统硫化系统(CV)中,硫黄用量为 2.5 份左右时,DM 用量可达 1.4 份;在 NR(Semi-ev)中,硫黄用量降到 1.0 份时,DM 用量为 2.5~3.0 份,可获得良好的抗老化和返原性能;在 NR(EV)中,通常取 DM1.0,DTDM1.0,TMTD1.0。在 SR 中通常与其它促进剂并用,以获得适当的硫化时间。

2.2.2 次磺酰胺

本类促进剂具有后效性,快速硫化,作主促进剂,适用于所有硫黄硫化橡胶。单用或与副促进剂并用可控制焦烧和硫化速度,焦烧安全性排序如下:CZ<NS<NOBS<DZ。

CZ 是 NR 和 SR 常用延迟性促进剂之一,兼有抗焦烧性能优良和硫化速度快两大有点。在 138℃ 以上硫化,促进剂作用很强。本品对碱性较高的油炉法炭黑胶料尤为适宜。常与硫黄配合单用或与少量助促进剂并用。用 CZ 与 CTP 并用可替代 NOBS,既可避免人们所关注的亚硝酸胺问题,又可满足相同的焦烧安全性能和更快硫化速率的需要。增加 CZ 用量同时降低硫黄用量可提高硫化效率。从而加快硫化速度,改善胶料的抗焦烧、抗返原和抗老化性能。

DZ 是一种慢速硫化延迟促进剂。尤其适用于直接与黄铜表面或有黄铜镀层的钢丝的粘合的胶料配方;本品与其它次磺酰胺比,焦烧安全性能最好,但硫化速度、硫化模量明显低于 CZ、NOBS、NS;DZ 的低硫化速率特性比较适合于厚制品硫化,如胎面胶。

NOBS 是一种通用型主促进剂,在所有(中等)快速硫化次磺酰胺类促进剂中,其加工安全性最好,硫化速率中等,可以较好的提高硫化胶模量。NOBS 与 CZ 具有极类似的通用特性,但安全性更好,硫化速度稍慢。NOBS 有一致命的弱点是会产生亚硝基化合物。因为 NS 已具有足够的焦烧安全性,NOBS 较少用在以 SBR 为主体的配方中;在要求焦烧延迟较长的 SR 配方中,NOBS 与 NS 的用量相近。

NS 是一种伯胺基通用型主促进剂,硫化速度快、焦烧安全性好,可极好的提高硫化胶的模量。NS 与 CZ 相比,焦烧延迟性能稍好,活性稍高;在 NR、SBR、BR 及其并用胶中,NS 降低用量

10%时,能获得与 CZ 和 NOBS 相同的模量。NS 与 CTP 并用可代替 NOBS 既可避免人们所关注的亚硝酸胺问题,又可满足相同的焦烧安全性能和更快硫化速率的需要。

2.2.3 次磺酰亚胺

TBSI 是一种伯胺基促进剂,与仲胺基次磺酰胺类促进剂类似,可获得良好的焦烧安全性及较慢的硫化速度。TBSI 硫化速度慢,模量高,特别适合加工比较困难的胶料、要求在整个断面达到平衡硫化的厚制品、要求在橡胶与镀黄铜钢丝之间取得最佳粘合性能的胶料。TBSI 与次磺酰胺类相比,无论在高温过硫化期还是在产品使用期都能改善抗返原性能,在机械动态使用下生热低。

2.2.4 秋兰姆类

本类促进剂易焦烧,硫化速度快,硫化模量高,常用作噻唑及次磺酰胺类促进剂的副促进剂。

2.3 防护体系助剂(在轮胎中应用最多的是胺类防老剂)

2.3.1 喹啉类

本类最有代表的防老剂 RD,本品应用广泛,适用于 NR 和除氯丁橡胶之外的其它 SR,使胶料具有长期的抗热氧老化作用,在浅色胶料中可能引起轻微变色或污染。本品对屈挠疲劳和臭氧老化的防护效果不明显,但与 4020 并用则可取得较好的协同效应。值得注意的是 RD 中起防护效果的是二聚体、三聚体、四聚体,而国产的很多品种二、三、四聚体的含量很低,达不到相应的效果,效果优异的同系列产品 FR 中的二、三、四聚体的含量可达 80% 以上,比 RD 中的含量高一倍以上。此 FR 除具有 RD 优异的抗热氧老化性能外,耐热、耐屈挠龟裂都有不错的表现;而且本品对胶料的硫化特性的影响也较 RD 小。

2.3.2 二苯胺类

2.3.2.1 防老剂 BLE 系列(丙酮与二苯胺高温缩合物)

本品属通用型防老剂,对热、氧、屈挠疲劳有优良的防护作用,对臭氧及天候老化也有一定的防护作用,本品多用于轮胎胎面、胎侧及内胎。一般用量在 1~2 份,有污染性,不适于浅色制品。

2.3.2.2 苯乙烯化二苯胺 DFC-34(含 66% 轻质碳酸钙)

本品具低污染,价格低廉的特点,对热氧、臭

氧老化及动态疲劳有良好的防护作用,但日光老化差。一般用量 1.5~4.5 份,可单用亦可与 RD 或 4020 并用取得协同效应。

2.3.2.3 辛基化二苯胺 ODA

特点:在氯丁橡胶中有明显的抗热脆性作用,并增强抗臭氧老化防护能力;同时可降低氯丁橡胶胶料的门尼粘度、延长焦烧时间。屈挠龟裂比二苯胺类防老剂差,通常与 H、BLE 制成混合物以改进抗屈挠龟裂性能

2.3.2.4 混合二芳烃化二苯胺 WH-02(HS-911)

本品对热氧防护效果优良,对天候老化也有一定的防护效果。最佳用量范围为 0.5~2.0 份,耐天候老化明显优于 RD 和 DFC-34,在轮胎胎面胶及胎体胶中用防老剂 WH-02 等量代替防老剂 A 和 4010NA 或 4020 并用,对硫化胶热氧老化和疲劳老化的防护效果很好。对 NR 胶料硫化特性有一定的影响,即硫化诱导期缩短。硫化速度加快。

2.3.3 对苯二胺类

2.3.3.1 N-异丙基-N'-苯基对苯二胺 4010NA

本品属胺类防老剂中性能优良的通用型防老剂,抗臭氧老化性能和抗屈挠龟裂性能尤为突出,对热、氧、光老化的防护效果也很好,并用抑制铜、锰等有害金属催化老化的功能。本品对硫化特性一般影响不大,用量最高可达 3 份。可单用,和石蜡并用防护效果更佳;与 RD 并用,组成抗热氧、臭氧老化及动态疲劳比较理想的防护体系。但本品易迁移,在光照条件下变色严重。

2.3.3.2 N-(1,3-二甲丁基)-N'-苯基对苯二胺 4020

本品抗臭氧老化龟裂和屈挠龟裂性能略逊于 4010NA,抗氧活性高于喹啉类和二苯胺类;与 RD 相比,长效性好得多用量在 0.5~3 份,通常与石蜡、RD 等并用效果更好。4020 在用量为 0.5 份时具有最佳的抗氧化性能,增加用量会降低抗氧效果,但会提高抗臭氧、抗屈挠及疲劳性能;4020 用于表面层时,用量不能低于 1 份,否则会产生臭氧裂纹。

2.3.4 防护蜡

属物理防老剂,通过析出制品表面形成一层物理保护膜,防止臭氧龟裂。蜡对橡胶的防护效果取决于其在橡胶中的迁移性、保护膜中蜡结晶

状态、与橡胶的粘着牢度及屈挠性。微晶蜡由于析出的速度慢,蜡膜均匀,故防护效果较好。同时蜡的熔点也对防护效果影响较大,与使用的温度条件有很大的关系。

2.4 补强剂

酚醛补强树脂 BQ-205,可用于 NR 及各种 SR 胶料中,本品在硫化前起增塑作用,硫化后可有效增加橡胶的拉伸强度、硬度、模量、提高耐老化、耐磨性能,应用本品时需加入硬化剂 HMT, BQ-205 用量为 5~15 份, HMT 用量为 BQ-205 用量的 6~10%。有些则已混合了硬化剂。本品可应用于胎面胶、钢丝夹胶、子口胶中。

2.5 增粘剂

主要有天然树脂和合成树脂。合成树脂类比天然类增粘性能好,应用越来越广泛。合成类又分为石油树脂类和烷基酚醛树脂类。在合成树脂类增粘剂中,非热反应性烷基苯酚-甲醛树脂的初始增粘性能是石油树脂类的初始增粘性能的 2~3 倍;而烷基苯酚-乙炔树脂和改性烷基酚醛树脂都属于长效、耐湿热的高性能超高增粘树脂。

2.6 粘合体系助剂

为解决橡胶和骨架材料的粘合,比较常用的有 HRH(间甲白)体系和间甲钴体系。

HRH 体系:采用间苯二酚或其衍生物作为间苯二酚给予体(R-80、RS、RS11、RF、RE、RH),六亚甲基四胺或六亚甲基蜜胺作为亚甲基给予体(HMT、A、H-80、RA、RA-50、RA-60、RA-65),白炭黑作为粘合增进剂。

间甲钴体系:用有机酸钴盐作粘合增进剂,用于橡胶与镀黄铜或镀锌钢丝的粘合。

2.7 增塑剂

物理增塑剂:常用品种增塑剂 A,组成为高分子脂肪酸锌皂混合物。可作 NR 和 SR 的增塑剂,本品可均匀溶入橡胶而不喷霜,会延迟硫化时间,并可用作其它填充剂的分散剂,同时可不加硬脂酸并减少氧化锌的用量,缩短混炼时间,提高胶料的流动性,一般用量为 2~5 份。

化学增塑剂:又称塑解剂,常用的是五氯硫酚及其衍生物,本品能在较宽的温度范围发生塑解作用,在加入硫黄后化学塑解作用终止,对硫化胶物理机械性能和耐老化性能无影响。

2.8 均匀剂

40MSF,芳香烃树脂、环烷烃树脂和脂肪烃树脂组成的复合树脂,是一种热塑性树脂。可用于各种橡胶和聚合物之间的分散均匀剂,对不同极性或粘度的聚合物的互混均匀能起到显著的作用。一般用量为 4~6 份,本品有助与再生胶粉等的分散,还可有效的缩短混炼周期,增加胶料的粘性,减少胶料批次间的误差,而且可降低门尼粘度而不损失硫化胶的硬度。

60NS 同 40MSF 有相似的性能,无污染,特别适用于浅色制品或白胎侧配方中。

2.9 防焦剂

CTP(N-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺),最常用的焦烧延迟剂,广泛用于硫黄硫化的弹性体,与各种促进剂并用都有良好的防焦效果。本品可提高加工安全性而对硫化速度和最终硫化胶模量无明显影响。CTP 一般用量在 0.1~0.4 份,随着 CTP 的用量增加,胶料的门尼焦烧呈线性增加。但当 CTP 用量超高 0.45 份时,可能会影响硫化胶的模量,同时对压缩变形、生热、弹性、蠕变也有一定的影响,补救措施是增加硫黄的用量(增加量为 CTP 用量的 40%)或增加促进剂的用量(增加量为 CTP 用量的 20%)。CTP 对过氧化物、树脂或金属氧化物的硫化体系无效。

2.10 活性剂

氧化锌 有直接法氧化锌、间接法氧化锌、活性氧化锌。加入胶料不仅能加快硫化速度,还能提高交联度。对噻唑类、次磺酰胺类、秋兰姆类促进剂有活化作用。一般用量 3~5 份,作氯丁橡胶硫化剂时,与氧化镁并用,可改善焦烧性能。

硬脂酸:硫化活性剂,亦可作增塑剂和软化剂。本品能增加氧化锌对促进剂的活化能力,一般用量为 0.5~2.0 份。本品会影响橡胶的结晶速度,用量多时会喷出胶料表面,影响半成品粘性,并延迟硫化。

3 结语

现在橡胶助剂发展越来越快,高性能轮胎和环保的要求对助剂也提出了越来越高的要求,助剂预分散体,充油、造粒都是改良传统助剂的方法。很多新型助剂都需要我们不断的实践才能验证其功效。