

环保塑解剂 RENACIT-10 在全钢载重汽车子午线轮胎胎面胶中的应用

黄义钢, 林向阳, 姜杰

(青岛双星轮胎工业有限公司, 山东 胶南 266400)

摘要: 试验研究环保塑解剂 RENACIT-10 替代五氯硫酚类塑解剂 SJ-103 在全钢载重汽车子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明, 采用环保塑解剂 RENACIT-10 替代五氯硫酚类塑解剂 SJ-103, 对胶料的门尼焦烧时间、正硫化时间以及硫化胶的定伸应力、拉伸伸长率和耐磨性能有所影响, 对混炼胶的门尼粘度影响尤为显著。随着环保塑解剂 RENACIT-10 用量增大, 混炼胶的门尼粘度和硫化胶的定伸应力呈减小趋势, 正硫化时间呈缩短趋势, 硫化胶的耐磨性能变差, 老化后撕裂强度显著提高。以环保塑解剂 RENACIT-10 减量 25% 替代五氯硫酚类塑解剂 SJ-103 的效果最佳。

关键词: 环保塑解剂; 五氯硫酚类塑解剂; 2, 2'-二苯甲酰胺基二苯基二硫化物; 全钢载重汽车子午线轮胎; 胎面胶

近年来, 随着欧盟 REACH 法规等一系列环保法规的逐步实施和我国“节能减排、环保清洁生产”可持续发展方针的深入推进, 橡胶行业面临着全行业的工艺革新以及产品升级换代的挑战。为应对环保挑战、赢得发展机遇, 轮胎行业也越来越重视环保问题, 积极寻找环保型材料来替代生产中有毒有害的原材料。

传统五氯硫酚类塑解剂为五氯硫酚与惰性填料的复配化合物, 对天然橡胶(NR)具有优异的塑解效果, 目前在我国轮胎行业广泛使用, 但因五氯硫酚类塑解剂的主要成分五氯硫酚具有致癌性, 在欧美等发达国家已经停止使用, 在欧盟 2007 年 6 月 1 日实施的 REACH 法规中已被明确列为受限淘汰产品。

环保塑解剂 RENACIT-10 是德国朗盛化学公司开发的新型塑解剂, 它采用环境友好、无毒的 2, 2'-二苯甲酰胺基二苯基二硫化物(简称 DBD)为主要成分, 代替有毒的传统五氯硫酚类塑解剂, 符合现代橡胶加工的绿色、环保的要求。在生胶塑炼时, 该环保塑解剂通过复配有机金属络合物可加速橡胶分子链的断裂, 同时 DBD 可迅速与橡胶分子断裂链端自由基结合, 防止末端自由基重

新键合, 因而可有效降低生胶的门尼粘度, 缩短塑炼时间, 同时降低能耗。

本工作探讨环保塑解剂 RENACIT-10 替代五氯硫酚类塑解剂在全钢载重汽车子午线轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 原材料

NR, 牌号 SMR10, 马来西亚产品; 炭黑 N115, 上海卡博特化工有限公司产品; 环保塑解剂 RENACIT-10, 德国朗盛化学公司产品; 其它为全钢子午线轮胎生产常用原材料。

1.2 基本配方

传统五氯硫酚类塑解剂的有效成分为含量 50% 的五氯硫酚, 而环保塑解剂 RENACIT-10 的有效成分为含量接近 100% 的 DBD, 因此在替代试验中设计了环保塑解剂 RENACIT-10 以等有效成分替代五氯硫酚类塑解剂(相当于减量 50% 替代)的 1 方案、环保塑解剂 RENACIT-10 减量 25% 替代五氯硫酚类塑解剂的 2 方案以及环保塑解剂 RENACIT-10 等量替代五氯硫酚类塑解剂的 3 方案。基本配方见表 1。试验配方除塑解剂

表 1 试验配方 份

组 分	试验配方			生产配方
	1	2	3	
NR	100	100	100	100
炭黑	42	42	42	42
塑解剂 SJ-103	0	0	0	0.16
塑解剂 RENACIT-10	0.08	0.12	0.16	0
其他	29.8	29.8	29.8	29.8

品种与生产配方不同外,其余原材料品种和用量均相同。

1.3 主要设备与仪器

GK400N 密炼机,德国克虏伯公司产品;GK255N 密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;Φ200/Φ150 双复合挤出机,德国 TROESTER 公司产品;MDR2000E 型硫化仪、MV2000 型门尼粘度仪和 TENSOMETER2000 型电子拉力机,为美国阿尔法公司产品;1.0 MN 蒸汽平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品;XKR-150 型开炼机,广东湛江机械厂产品;WML-76 型阿克隆磨耗试验机、401B 型老化试验箱,江都试验机械厂产品。

1.4 试样制备

环保塑解剂胶料与五氯硫酚类塑解剂胶料的大配合试验混炼工艺相同,采用三段混炼工艺,塑解剂在一段混炼时与 NR 同时加入。一段和二段混炼在 GK400N 型密炼机中进行,终炼在 GK255N 型密炼机中进行。硫化在蒸汽平板硫化机上硫化。

1.5 性能测试

环保塑解剂 RENACIT-10 的理化性能按德国朗盛化学公司标准进行检测;其它性能按相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 环保塑解剂 RENACIT-10 的理化分析

环保塑解剂 RENACIT-10 的理化分析结果见表 2。从表 2 可以看出,环保塑解剂 RENACIT-10 的理化性能达到德国朗盛化学公司技术标准要求。

2.2 混炼胶的硫化特性与焦烧性能

使用五氯硫酚类塑解剂 SJ-103 和环保塑解剂 RENACIT-10 的混炼胶的硫化特性和焦烧性

表 2 环保塑解剂 RENACIT-10 的理化分析结果

项 目	实测值	朗盛指标
外观	米色粉末	浅灰色到米色粉末
熔点/℃	137~143	137~144
650℃灰分含量/%	0.05	≤5.00
105℃加热减量/%	0.10	≤0.5

能对比见图 1,硫化特性测试温度为 151℃。从图 1 可以看出,与使用五氯硫酚类塑解剂 SJ-103 混炼胶相比,环保塑解剂 RENACIT-10 减量 50% 替代五氯硫酚类塑解剂 SJ-103 的混炼胶的门尼焦烧时间 t_5 和正硫化时间 t_{90} 有所缩短, M_H 略有减小, M_L 明显增大。随着环保塑解剂 RENACIT-10 用量增大,混炼胶的 M_L 呈减小趋势, t_{10} 和 t_{90} 呈缩短趋势。

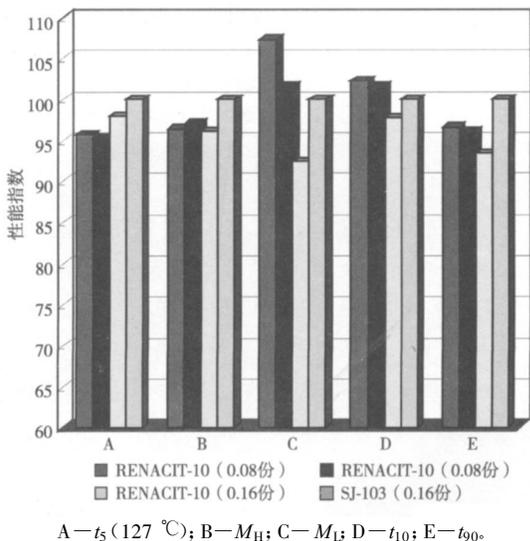


图 1 混炼胶硫化特性和焦烧性能对比

2.3 混炼胶门尼粘度

图 2 为使用五氯硫酚类塑解剂 SJ-103 和环保塑解剂 RENACIT-10 的混炼胶的门尼粘度对比。从图 2 可以看出,在采用相同混炼工艺的情况下,环保塑解剂 RENACIT-10 减量 50% 替代五氯硫酚类塑解剂 SJ-103,一段混炼胶的门尼粘度相近,但二段混炼胶和终炼胶的门尼粘度明显偏高。随着环保塑解剂 RENACIT-10 的用量增大,二段混炼胶和终炼胶的门尼粘度呈降低趋势,当环保塑解剂 RENACIT-10 用量增至与五氯硫酚类塑解剂 SJ-103 用量相等时,终炼胶门尼粘度基本相当。

2.4 硫化胶物理性能

图3为使用五氯硫酚类塑解剂 SJ-103 和环保塑解剂 RENACIT-10 的硫化胶的物理性能对比,硫化条件为 $151\text{ }^{\circ}\text{C}\times 30\text{ min}$ 。图4为硫化胶 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\times 48\text{ h}$ 老化后物理性能对比。

从图3可以看出,环保塑解剂 RENACIT-10 减量 50% 替代五氯硫酚类塑解剂 SJ-103,硫化胶的拉伸强度更高,耐磨性能略好,硬度、定伸应力、撕裂强度、拉断伸长率和回弹性等性能相近。随着环保塑解剂 RENACIT-10 用量增大,硫化胶的 100% 定伸应力和 300% 定伸应力逐渐下降,耐磨性能变差,拉断伸长率增大。

从图4可以看出,与使用五氯硫酚类塑解剂 SJ-103 硫化胶相比,使用环保塑解剂 RENACIT-10

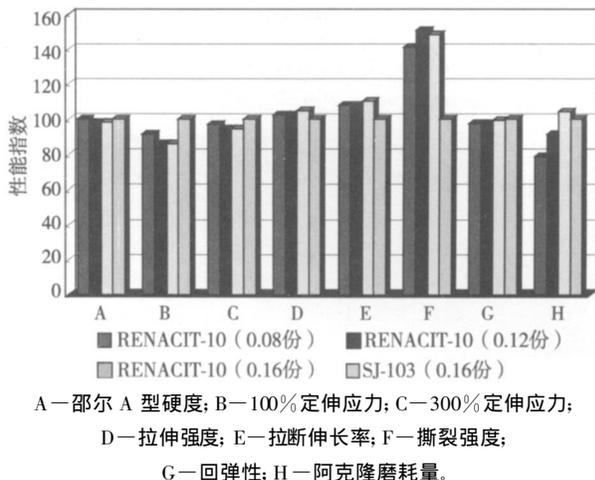


图4 硫化胶 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\times 48\text{ h}$ 老化后物理性能对比的硫化胶 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\times 48\text{ h}$ 老化后的拉伸强度和拉断伸长率略高,撕裂强度明显提高,100% 定伸应力和 300% 定伸应力略低,环保塑解剂 RENACIT-10 减量 50% 和减量 25% 替代五氯硫酚类塑解剂 SJ-103 的硫化胶耐磨性能提高。

3 结论

1. 在全钢载重汽车子午线轮胎胎面胶中采用环保塑解剂 RENACIT-10 替代五氯硫酚类塑解剂 SJ-103,对混炼胶门尼焦烧时间 t_5 和正硫化时间 t_{90} 有一定影响,对混炼胶的 M_L 和门尼粘度影响尤为显著。随着环保塑解剂 RENACIT-10 用量增大,混炼胶的 M_L 和门尼粘度呈减小趋势, t_{10} 和 t_{90} 呈缩短趋势。当环保塑解剂 RENACIT-10 用量增大至与五氯硫酚类塑解剂 SJ-103 等量时,终炼胶的门尼粘度基本相当。

2. 在全钢载重汽车子午线轮胎胎面胶中,环保塑解剂 RENACIT-10 用量对硫化胶的定伸应力、拉断伸长率和耐磨性能有一定影响。随着环保塑解剂 RENACIT-10 用量增大,硫化胶的 100% 定伸应力和 300% 定伸应力逐渐降低,耐磨性能变差,拉断伸长率增大。

3. 在全钢载重汽车子午线轮胎胎面胶中,综合考虑混炼胶工艺、加工性能以及硫化胶物理性能,环保塑解剂 RENACIT-10 以减量 25% 替代五氯硫酚类塑解剂 SJ-103,硫化胶的综合性能最佳。

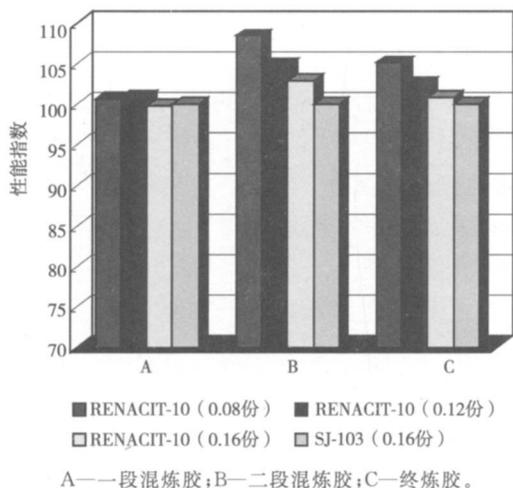


图2 混炼胶门尼粘度对比

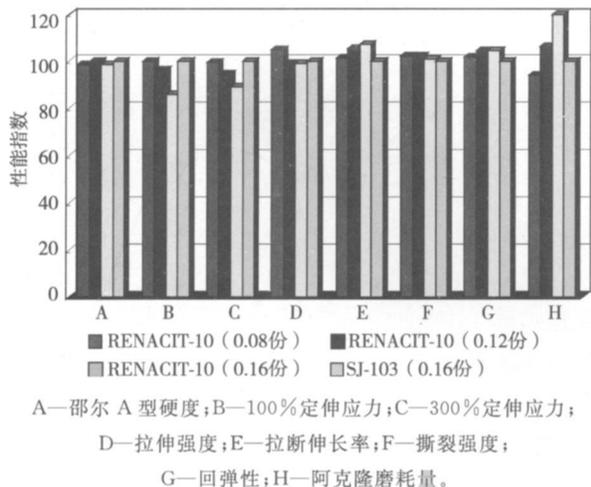


图3 硫化胶物理性能对比