

产品应用

全钢载重子午线轮胎用助剂现状及发展概况

惠炳国,王振太,台艳霞
(青岛黄海橡胶集团有限责任公司,山东 青岛 266041)

全钢载重子午线轮胎因为负荷量大,速度高,因此组成部件多,胶料配方也多,高硬度、高门尼粘度的配方占相当大的比例。为了满足不同部件的性能要求,使用的原材料品种多,且要求原材料质量高,稳定性好。

全钢子午线轮胎技术引进初期,使用的主要原材料大多从技术卖方指定的国外的厂家购买,成本较高,随着国内全钢载重子午线轮胎的大力发展,凭借十几年来对全钢载重子午线轮胎制造技术的不断消化、吸收和创新,及国内原材料生产技术的进步,全钢载重子午线轮胎用原材料绝大部分已实现了国产化。尤其近几年来,随着全钢载重子午线轮胎生产厂家、规模突飞猛进的发展,国内原材料厂家的数量不断增多,原材料质量也有了质的提高。结合近年来我公司全钢子午线轮胎原材料的使用及有关技术交流掌握的信息,对全钢载重子午线轮胎用助剂的现状及发展情况简单概括如下。

1 加工助剂

全钢载重子午线轮胎使用 100%天然橡胶的部件较多,胎冠胶和钢丝粘合胶配方中大部分含有白炭黑,胎冠胶中使用的炭黑主要是 N100 系列,复合胶芯的下胶芯胶和子口护胶中炭黑用量大,粘度高。以上几种胶料混炼时升温快,炭黑分散性差,胶料加工困难,因此需要在配方中使用塑解剂、增塑剂或分散剂等加工助剂以降低混炼过程中胶料升温的速度,提高炭黑的均匀分散,以获得质量均一的胶料。除几种常用的外,加工助剂大多没有统一的技术标准。目前市场上的加工助剂品种繁多,有的作用类似名称却不同,但不管叫法如何,主要成份都差别不大,而且虽然品种繁多,但是大量应用的主要集中在几个主流品种上。

1.1 塑解剂

目前用的仍旧主要是以五氯硫酚为主体,加入活性剂和分散助剂的复合型塑解剂 B (SJ-103),它属于化学塑解剂,通常用量虽然仅为 0.1~0.3 份,但对天然橡胶的塑炼效果强,在混炼开始时和天然橡胶一起加入,可有效降低天然橡胶的弹性提高其塑性,促进胶料的混炼。武汉径河、武汉瑞兴等国内公司的产品质量稳定,可完全满足需要。由于五氯硫酚存在毒性,目前已有生产厂家在开发和应用其替代产品,典型的为含有有机金属螯合物的复合型加工助剂,这类助剂也能通过化学作用加速橡胶分子链的断裂。

1.2 增塑剂

全钢载重子午线轮胎胶料混炼采用的密炼机容量大、转速高,半成品部件制造使用冷喂料挤出机较多,要求压出的胶料致密、外观光滑、尺寸精确,有的胶料除了使用塑解剂外,还要加入增塑剂。增塑剂的主体成份为不饱和脂肪酸锌皂,在胶料混炼时既起到塑解作用又在分子链间起润滑作用,一般称作物理塑解剂。目前最常用的是增塑剂 A (操作助剂 A),价格便宜,性价比较好。价格相近性能类似的有北京中橡科达公司的 Z-210 等。莱茵公司的 AKT, Struktol 公司的 A60 作用也非常好,但价格较高。

1.3 分散剂

胶料混炼时加入分散剂有助于炭黑和其它粉状助剂在胶料中的分散,缩短混炼时间,获得质量均一的胶料,改善压延、压出等工艺性能,半成品表面光滑,与增塑剂相比侧重于分散性,对胶料塑性的作用相对较弱,主要用于炭黑用量大的配方。这类助剂的有效成分一般为不同种类的界面活性剂。全钢载重子午线轮胎胶料最早使用的分散剂是青岛昂记橡塑科技公司的胶易素 T-78,武汉径

河公司的分散剂 FS-97 具有相同的作用。

1.4 均匀剂

均匀剂的作用主要使不同极性和不同粘度的胶料混合更加均匀、充分,同时有利于粉料的分散。Struktol 公司的 40MSF 是市场推广非常成功的产品,同时具有提高胶料粘性的作用,主要成分是烃类树脂的混合物,因此也可认为是树脂,长期以来广泛应用于子口护胶和气密层胶料,虽然也可用于胎面胶,但实际应用并不多见。其升级换代产品为 42MS-A 和 60NSF。60NSF 颜色浅,无污染性,尤其适用于白色或浅色胶料,如白胎侧胶料。42MS-A 和 60NSF 与 40MSF 相比性能优势不很明显,目前轮胎中的应用主要还是 40MSF。此外德国 D. O. G. 公司的均匀剂 H 501,主要成分为不饱和芳香族碳氢化合物的聚集体,作用和 40MSF 类似,一般用于胎冠胶,在密封层胶中的应用较少。美国 Performance additives 公司的均匀剂 Ultrablend 4000 试验证明作用和 40MSF 基本相同,价格相对便宜。亚特曼化工也推出了类似的产品 R-50,目前正处于市场推广阶段,也较具价格优势。

1.5 多功能加工助剂

多功能加工助剂顾名思义就是作用不只局限于某一方面的助剂,目前为止没有统一的产品。杭州中德公司的 ZD-2,有增塑、分散的作用,还有一定的抗硫化返原性,已广泛应用。日本东工株式会社液体异戊二烯橡胶 LIR-50,具有增加胶料塑性、提高胶料粘性的作用,并对胶料物理性能无不利影响。富莱克斯公司的液体防老剂 QDI 具有良好的耐高温、耐疲劳、耐屈挠等作用,同时具有增塑作用,混炼初期代替塑解剂 B 加入可显著降低胶料粘度,改善胶料的加工性能。QDI 和 LIR-50 都呈液体状且价格较高,操作不方便,没有得到大范围的推广。

2 硅烷偶联剂

全钢载重子午线轮胎胎面胶要求耐磨、耐撕裂,大部分含有 15 份左右的白炭黑,白炭黑在胶料中不易分散,胶料混炼升温快,需要加入硅烷偶联剂增强白炭黑的分散,降低胶料混炼的升温,降低胶料粘度,改善胶料的加工性能,同时可增加白炭黑与橡胶的结合,提高胶料的耐磨性、抗撕裂

性、抗切割性。50%Si69,即双(3-乙氧基硅烷丙基)四硫化物和 50%N330 混合物 TESPT(X-50S)是最常用的硅烷偶联剂,通常每 5 份白炭黑使用 1 份 TESPT,是相当经典的应用。南京曙光化工集团是国内最大的偶联剂生产厂家,还有广州有色金属研究院、日照岚星等公司的产品,产量完全可以满足国内的需求。德固萨公司研制开发的 50%Si75,即双(3-乙氧基硅烷丙基)二硫化物 TESP(X-75S)性能比 TESPT 更好,国内也已研制成功,但价格昂贵,在轮胎中难以实际应用。此外 GE TOSHIBA SILICONES 公司的 NXT 硅烷偶联剂是带有硫代羧酸酯官能团的硅烷,与 TESPT 相比,通过提高胶料的混炼温度减少胶料的混炼段数,并且不会导致胶料早期焦烧,该产品目前刚处于技术推广阶段,性能还没有得到验证。

3 树脂

全钢载重子午线轮胎胶料用的树脂主要有辛基酚醛增粘树脂、叔丁基酚醛增粘树脂和补强树脂、丁苯树脂,此外碳烃树脂、苯乙烯茚树脂、复合增粘树脂等石油树脂在个别配方中也有所应用。辛基、叔丁基等烷基酚醛类树脂对提高胶料粘性的作用比石油树脂高 2~3 倍。

辛基和叔丁基酚醛增粘树脂可显著提高胶料的粘性,增强半成品部件的粘合性,国内树脂生产企业主要有常州常京、太原元太、武汉径河等,生产技术已非常成熟,但使用中发现存在质量不稳定现象,如有时出现胶料不粘现象,有的质量不均一,含有软化点过高或软化后成为粘稠状而非液体状的成分,导致混炼胶中出现不熔化的树脂碎片的质量问题。以上问题的出现主要是工艺管理和质量管理不严格造成的,而进口的美国 Schenectady 公司的 SP1068 和法国 CECA 公司的 RIBETAK R7510P 等牌号的辛基酚醛增粘树脂从没有出现过类似现象。

美国 Schenectady 公司作为全球领先的酚醛树脂供应商在上海设立的独资企业十拿化工(上海)有限公司已正式投产,必然会给国内树脂生产企业带来相当大的市场压力。

补强树脂用来提高胶料的硬度,一般与 HMT 按 10:1 的比例配合使用,属于比较理想的配合应用。混炼时可流动软化胶料,有利于胶料

混炼,混炼胶在室温条件下变硬,硫化时发生反应交联成热固性的三维网状结构,高温下也能保持硬度不变。由于某些胶料高硬度的需要,一些改性补强树脂得以开发,其中标准妥尔油改性补强树脂的焦烧安全性好,可显著提高胶料的硬度,对胶料物理机械性能的作用较好,与普通补强树脂相比,胶料硬度可提高 2~3 度,胶料加工安全性好,能够满足胶芯胶等胶料对硬度的要求,从而可有效降低子口裂现象。目前国产改性补强树脂已基本达到了 SP6701 的水平,是树脂行业的一大技术进步,存在的主要问题是使用中发现胶料的焦烧时间不稳定,对胶料加工安全性影响非常大,需进一步加强其质量稳定性。

全钢载重子午线轮胎用的丁苯树脂中的丁二烯和苯乙烯比例一般为 15: 85,国内生产厂家不多,主要产品为日本瑞翁公司的 HS-785 和美国 Goodyear 公司的 PLIOLITE S6H-US,与补强树脂的区别在于不需和促进剂 HMT 配合使用,但高温下变软,硬度下降。

4 防老剂

全钢载重子午线轮胎用防老剂品种基本没有变化,最常用的为 TMQ (RD)和 6PPD (4020)。4020/RD 并用体系,具有协同效应,二者各自的作用可以得到充分发挥,增加胶料对臭氧和疲劳的保护,因此一般同时使用,但比例不固定。在一些耐臭氧老化要求较高的配方中如胎侧胶、带束层胶中,有的同时使用综合防老性能优异的防老剂 DTPD。防老剂 RD 生产工艺和技术相对简单,国内生产厂家众多,质量稳定。经过多年的发展,6PPD 生产技术也已逐渐普及,山东圣奥、南京化工厂、安徽铜陵、泰安飞达等厂家的产品的生产应用表明,质量都可满足技术要求,与进口产品差距不明显。DTPD 有江苏句容、宜兴聚金信、湖北兴发等厂家生产,因为用量相对较小,生产厂家不多。

为了防止臭氧老化,胎面、胎侧等胶料加入物理防老剂石蜡是必需的。微晶石蜡在硫化胶中的迁移速度较慢,迁移温度合适,形成防护膜的时间较长,且防护膜的韧性强,保护功效期长,因此全钢载重子午线轮胎用石蜡主要是微晶石蜡,品种主要为 Honeywell 公司的 ASTOR 1987 H 和莱

茵公司的 Antilux 111。青岛莱茵化学有限公司和霍尼韦尔特特殊化学品(苏州)有限公司两家外资独资公司,牢牢控制着国内微晶蜡市场,国内生产企业如果不能从根本上掌握微晶蜡的生产技术,提高产品质量,依靠普通石蜡作为主打产品将很难参与市场竞争。

5 粘合剂

粘合剂是全钢载重子午线轮胎带束层胶和胎体胶等钢丝胶中必不可少的构成部分,常用的有钴盐、粘合剂 RA、HMT、间苯二酚等。

目前全钢载重子午线轮胎中使用的钴盐主要是癸酸钴和硼酰化钴。国内全钢载重子午线轮胎胶料配方习惯上使用癸酸钴,硼酰化钴与钢丝的初始粘合性较好,对老化后的粘着保持性较好且耐腐蚀和耐蒸汽老化性较好,但对硫化温度的波动敏感。癸酸钴最早由镇江迈特实现国产化生产,经过多年的发展,现在国内生产钴盐的厂家已有十多家,整体质量水平已基本能够满足技术要求,其中朝阳征和公司采用湿法生产癸酸钴,是癸酸钴生产技术的创新,胶料粘合性好,耐热老化性能优异。

构成间甲体系的亚甲基给予体主要是粘合剂 RA 和 HMT。为了提高粘合剂 RA (HMMM)在胶料中的分散性,通常是将 65%的 RA 和 35 %白炭黑制成预分散体 RA-65,国内宜兴国立、无锡华胜、常州曙光和江苏丹阳是主要的生产厂家,存在的主要质量问题是有时游离甲醛含量超标。作为间甲粘合体系的亚甲基给予体,粘合剂 HMT 在钢丝胶中的用量低于 RA,同时在使用补强树脂的胶料中也必不可少,以使补强树脂形成固化网络,达到提高胶料硬度的目的。HMT 在储存过程中容易吸潮结团,影响在胶料中的分散,主要生产厂是太原元太生物化工、常州曙光。以 80%的 HMT 和 20%聚合物制成的预分散型母胶粒产品 H-80,由德国莱茵公司率先开发,可以改善在胶料中的分散,主要生产厂还有亚特曼化工、泰信化工等公司。

构成间甲体系的亚甲基接受体是指间苯二酚。普通间苯二酚在混炼时易产生冒烟现象和刺激性的气味,危害人体健康,容易引起胶料中的间苯二酚的含量下降,同时存在分散性差、容易喷霜

的缺点,影响胶料和钢丝的粘合质量,而使用预分散性间苯二酚-80 或间苯二酚甲醛树脂可有效减轻混炼时的冒烟现象,提高间苯二酚的分散性,因此在全钢子午线轮胎配方中开始逐渐使用预分散性间苯二酚-80 或间苯二酚甲醛树脂,间苯二酚在配方中的用量越来越少。国内间苯二酚的生产主要是南京化工厂,产品质量尚可,有时存在熔点偏低的现象,而日本 Indspec、Sumitomo 等国外进口产品则不存在这一现象。预分散间苯二酚主要是用三元乙丙橡胶/聚异丁烯改性制得,有效成分占 80% 的 R-80,外观为白色颗粒,同 H-80 一样,R-80 的生产主要集中在莱茵化工、亚特曼化工、泰信化工等公司。间苯二酚甲醛树脂主要是间苯二酚、间苯二酚多聚体以及苯乙烯与甲醛的反应产物,游离间苯二酚含量低,可大大减轻混炼时胶料的冒烟现象。常州常京公司生产的 RF-90 间苯二酚甲醛树脂,质量在国内处于领先地位。美国 Indspec 公司生产的间苯二酚甲醛树脂 Penacolite B-20-S,游离间苯二酚含量仅为 3%,与纯间苯二酚相比吸湿性下降,胶料混炼冒烟现象下降明显,可改善胶料与钢丝的粘合性。R-80 与间苯二酚甲醛树脂,但因为普通间苯二酚价格便宜,短期内配方中的间苯二酚还不可能全部被 R-80 或间苯二酚甲醛树脂替代。

6 硫化活性剂

主要是指氧化锌和硬脂酸,氧化锌和硬脂酸共同构成硫化的活化体系,是橡胶发展史的经典之作。氧化锌的发展主要向活性、纳米氧化锌的方向发展。近年来大量的试验研究表明,纳米氧化锌因为粒径小、比表面积大、活性高,与普通氧化锌相比在用量接近于减半时,硫化胶的性能就能够满足要求,而且胶料的强伸性能、耐老化性能、生热性能等都有所提高,因此有利于提高胶料性能,降低胶料成本,符合轮胎的轻量化发展要求。由于纳米氧化锌具有高的活性和独特的作用,纳米氧化锌的生产厂家数量逐步增多,规模稳步提高,许多轮胎公司也认识到了纳米氧化锌独特的作用,开始逐步在部分配方中进行应用。但因为纳米氧化锌表面积(粒径)测试使用的仪器价格昂贵,检验成本高,有的轮胎厂家因没有条件对纳米氧化锌进行比表面积的测试,担心其质量不

稳定造成严重质量事故,同时由于在胶料中的分散性不如普通氧化锌,在一定程度上影响了纳米氧化锌在更大范围中的应用。

卤化丁基胶气密层胶中氧化锌用作硫化剂,在终炼阶段加入,为了使氧化锌能够均匀分散,一般使用预分散体 ZnO-80。主要生产厂家是莱茵化工、亚特曼化工、泰信化工等公司。

到目前为止,硬脂酸的变化不大,Struktol 公司的 AKT73 是新型脂肪酸和芳香羧酸锌盐的混合物,是一种多功能硫化活化剂,可完全或部分替代硬脂酸,使胶料具有更长的硫化返原时间,赋予胶料更高的定伸应力,降低胶料的生热,改善胶料的动态性能,国内北京中橡科达公司的 Z-311 性能与其类似,主要用于生热较大的部位的胶料,以降低胶料生热,提高轮胎的使用寿命。

7 硫化剂

全钢载重子午线轮胎钢丝粘合胶和胶芯胶、胎肩垫胶等部位硫黄用量较大,为了防止硫黄喷霜,要求使用不溶性硫黄。经过近年来的不断努力,国产不溶性硫黄质量有了明显的提高,常用的 IS6033、IS7520、IS7020 等采用烘箱法测定的 $105^{\circ}\text{C} \times 15\text{min}$ 热稳定性即不溶性硫与元素硫百分比基本上都能达到 85% 以上,有的已达到 90% 以上。如上海京海、无锡钱桥、泰安泰山等厂家的产品热稳定性都能达到 85% 以上,有的厂家还积极进行了全钢载重子午线轮胎钢丝胶用 HSOT20 的研究开发,而且取得了可喜的成效, $115^{\circ}\text{C} \times 15\text{min}$ 热稳定性可达到 90%, $120^{\circ}\text{C} \times 15\text{min}$ 热稳定性可达到 80%,大料试验表明在胶料中分散性良好,胶料没有喷霜现象,室温 30°C 存放 10 天无喷霜现象,当然其质量稳定性还需要大量的试验才能得到确认。HSOT20 的研究开发无疑对轮胎厂家降低成本,改变 HSOT20 必须从国外进口的局面创造了良好的条件。以往进行的不溶性硫黄性能对比结果表明,与国外大公司如富莱克斯、日本四国等生产的同类产品相比,国产不溶性硫黄在热稳定性、硫黄粒子粒径的均一性、在胶料中的分散性等方面还有一定的差距。

8 促进剂

次磺酰胺类促进剂因为焦烧时间长,硫化速

度适中,硫化平坦性好,因此全钢载重子午线轮胎胶料使用的促进剂主要为次磺酰胺类促进剂。主要使用的有 CBS、NOBS、DCBS 三种,NS 也逐步有所使用。对人类有致癌可能的 NOBS 的用量逐渐下降,环保型促进剂 NS 和 CBS 的应用日益受到重视,从而可避免形成致癌的亚硝酸胺的问题,通过与一定量的防焦剂并用又可满足相同的焦烧及硫化速度的需要,因此用量日益扩大。富莱克斯公司开发的〔N-叔丁基-双(2-苯并噻唑)次磺酰胺〕TBSI 具有焦烧时间长,并能改善硫化胶的抗返原性的特点,但因为价格问题,影响其推广应用,处于面临停止生产的状态。据有关资料介绍美国康普顿公司生产的 CBBS(N-环己基-双(2-巯基苯并噻唑)次磺酰胺价格要比 TBSI 低很多,焦烧性能和粘合性能介于 NOBS 和 DZ 之间,但在国内似乎没有进行推广应用工作。

9 抗硫化返原剂

为了提高胶料的抗硫化返原性能,富莱克斯公司开发了抗硫化返原剂 Perkalink 900(PK900)、后硫化稳定剂 Duralink HTS,国内一些厂家也已开发出了性能相似的产品,如武汉径河公司的 WK901。全钢载重子午线轮胎的胶芯胶和钢丝胶胶料中硫黄用量较高,耐老化性能差,硫化返原严重,加入抗硫化返原剂应该说是必要的。通过对 PK900 的小配合试验表明,该助剂有一定的抗硫化返原效果,可以明显降低硫化胶的生热,尤其是过硫状态下胶料的生热。但此类助剂价格较为昂贵,如其价格一直维持在高水平,就难以实际应用于生产。

10 硫黄给予体

硫黄给予体在硫化温度下能够释放出活性硫,常用的品种是 DTDM(4,4'-二硫代二吗啡啉),能够改善胶料的抗返原和抗热老化性能,减少胶料的压缩变形,并且在高温硫化时能获得良好的物理性能,全钢载重子午线轮胎部分含硫量较大的配方应用 DTDM,可减少不溶性硫黄的用量,提高胶料的抗返原性和抗热老化性能。

烷基苯酚二硫化物可提高卤化丁基胶的硫化速度和强伸等物理性能,使并用的不同极性、不同饱和度的橡胶产生共硫化,并能增加胶料的抗返

原性和耐热老化性,主要用于卤化丁基胶气密层胶料,提高其性能和硫化速度。在有效或半有效硫化体系中,可以全部或部分取代硫、DTDM 等硫黄给予体,因此也可用于胎侧、三角胶等部位,而且使用过程中不像 DTDM 会产生亚硝酸胺。常用的有美国 ATOFINA CHEMICAL 公司的 Vultac 5 和韩国东圻(DONG EUN)化学公司的 DC-34,二者成分非常相似,都是 75%的烷基苯酚二硫化物硫黄给予体和 25%硅酸钙的混合体,硫含量为 19%~21%。

11 结语

随着我国全钢载重子午线轮胎生产规模的突飞猛进和技术的不断进步,全钢载重子午线轮胎用助剂的生产厂家数量有了稳步发展,质量有了很大的进步,适应全钢载重子午线轮胎发展要求的新品种助剂不断涌现。

与国外大公司的产品比较,国产助剂的质量稳定性还存在着一定的差距,而且造粒种类相对偏少,不利于清洁生产。随着国内全钢载重子午线轮胎生产规模的迅猛发展,国外助剂公司都非常重视中国的市场,为了降低成本,增加竞争筹码,必将有大量的公司象美国 Schenectady、德国莱茵、美国 Honeywell 等世界知名助剂公司一样到国内设立独资或合资公司,因此国内助剂生产公司必须进一步提高产品质量,扩大生产规模,才能在竞争中保持立于不败之地。

近几年来,有关清洁生产的呼声越来越强烈,这对橡胶助剂的生产工艺、品种选择及应用提出了更高的要求,各助剂生产厂家应当抓住这一机遇,在国家有关法规出台之前完善相关的产品系列,促进清洁生产的推广普及。

分析近年来出现的全钢载重子午线轮胎用新品种助剂,无论国外还是国内的产品都存在着价格偏高的现象,而且 2004 年助剂价格出现暴涨,严重影响了新品种助剂的推广应用步伐,无疑对全钢载重子午线轮胎性能的提高和技术的进步是不利的,因此新品种助剂的价格只有下调到合理的水平,才有可能尽快得到扩大应用试验和实际使用,这样助剂生产公司和轮胎生产公司都能受益,有利于全钢载重子午线轮胎生产技术的进步和助剂行业的发展。