

环保型促进剂DPT在白炭黑填充胎面胶中的应用试验

杜孟成,王才朋,李云峰,李 卉

(国家橡胶助剂工程技术研究中心,山东 阳谷 252300)

摘要:对环保型促进剂DPT在白炭黑填充胎面胶中的应用进行试验,并与促进剂DPG对比。结果表明,与促进剂DPG胶料相比,促进剂DPT胶料抗硫化返原性能好,拉伸强度和拉伸伸长率大,耐磨性能提高。促进剂DPT不释放胺类物质,是促进剂DPG的环保型升级产品。

关键词:促进剂;胎面胶;白炭黑;抗硫化返原性能

中图分类号:TQ330.38⁺5;U463.341 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2016)03-22-03

促进剂DPG(N,N'-二苯胍)与噻唑类促进剂并用体系广泛用于鞋类等模压橡胶制品的生产,也常用作白炭黑填充溶聚丁苯橡胶(SSBR)的硫化促进剂,使SSBR胶料具有卓越的物理性能、动态力学性能和良好的耐热老化性能。但促进剂DPG会引发一种称为橡胶痒的接触性皮炎,并会在橡胶的混炼和硫化过程中分解成含有致癌物质的苯胺^[1],故其使用受到了一定的限制。

根据化学品注册、评估、许可和限制(REACH)法规,欧盟禁止使用促进剂DPG和DOPG等胍类促进剂^[2]。但这类促进剂在橡胶行业中的作用十分重要,其安全替代品的开发刻不容缓。环保型促进剂DPT是促进剂DPG的良好替代品,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。

本工作进行促进剂DPT在白炭黑填充胎面胶中的应用试验,并与促进剂DPG对比。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR,牌号2564S(充油量为37.5份),中国石油独山子石化分公司产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化北京燕山石油化工股份有限公司产品;白炭黑,牌号ZEOSIL®175,罗地亚白炭黑(青岛)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)、微晶蜡H3241、白炭黑分散剂HST和促进剂CBS,山东阳谷华泰化工股份有限公司产品。

1.2 配方

在白炭黑填充胎面胶中用促进剂DPT减量替代促进剂DPG,并减小硫黄用量,配方见表1。

表1 配方 份

组 分	试验配方	生产配方
SSBR	96.25	96.25
BR	30	30
白炭黑	70	70
白炭黑分散剂HST	3	3
氧化锌	3.5	3.5
硬脂酸	2	2
偶联剂Si69	5.5	5.5
环保芳烃油	5	5
防老剂RD	1	1
防老剂4020	2	2
微晶蜡H3241	2	2
硫黄	1.2	1.7
促进剂CBS	2	2
促进剂DPG	0	2
促进剂DPT	1.4	0
合计	224.85	225.95

1.3 主要设备与仪器

X(S)M-1.5L型密炼机和XK-160型开炼机,青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品;GK270型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;HS-100T-RTMO型平板硫化机,深圳佳鑫电子设备科技有限公司产品;Instron3365电子万能材料试验机,美国英斯特朗公司产品;MV2000

作者简介:杜孟成(1973—),男,山东聊城人,国家橡胶助剂工程技术研究中心高级工程师,学士,主要从事橡胶助剂研发、应用和科研管理工作。

型门尼粘度试验仪和MDR2000型无转子硫变仪,美国阿尔法科技有限公司产品;GT-7017-NM型老化试验机、GT-7012-D型DIN磨耗试验机和GT-7042-RE型橡胶回弹性测定仪,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验

小配合试验胶料分3段混炼。一段和二段混炼均在X(S)M-1.5L型密炼机中进行,三段混炼在开炼机上进行。

一段混炼密炼室初始温度为80℃,转子转速为50 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶→小料→1/2白炭黑、偶联剂Si69和白炭黑分散剂HST→剩余1/2白炭黑和环保芳烃油→排胶[温度(150±5)℃]。

二段混炼密炼室初始温度为80℃,转子转速为50 r·min⁻¹,混炼工艺为:一段混炼胶→混炼120 s→排胶[温度(125±5)℃]。

三段混炼工艺为:二段混炼胶→硫黄和促进剂→下片(温度不高于85℃)。

1.4.2 大配合试验

大配合试验胶料混炼分3段混炼,均在GK270型密炼机中进行。一段和二段混炼密炼室初始温度为80℃,转子转速为40 r·min⁻¹。

一段混炼工艺为:生胶→小料→2/3白炭黑、偶联剂Si69和白炭黑分散剂HST→剩余1/3白炭黑和环保芳烃油→排胶[温度(160±5)℃]。

二段混炼工艺为:一段混炼胶→混炼150 s→排胶[(140±5)℃]。

三段混炼密炼室初始温度为80℃,转子转速为20 r·min⁻¹,混炼工艺为:二段混炼胶→促进剂和硫黄→排胶(温度低于105℃)。

1.5 性能测试

胶料各项性能测试均按照相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 小配合试验

小配合试验胶料性能见表2。

从表2可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方胶料的门尼粘度相当,门尼焦烧时间较短, F_L 和 F_{max} 稍大,硫化速度较慢; R_{20} 明显较小,说明胶料的硫化返原程度小,抗硫化返原性能好。胶料硫化返

表2 小配合试验胶料性能

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	56	55
门尼焦烧时间 t_5 (125℃)	28.5	34.5
151℃硫化仪数据		
F_L /(dN·m)	2.01	1.79
F_{max} /(dN·m)	17.11	16.82
t_{s1} /min	3.97	5.26
t_{s2} /min	6.57	7.58
t_{10} /min	5.26	6.32
t_{50} /min	10.75	10.36
t_{90} /min	24.2	19.07
$t_{90}-t_{10}$ /min	18.94	12.75
185℃硫化仪数据		
F_L /(dN·m)	1.9	1.7
F_{max} /(dN·m)	17.72	17.93
$F_{20}^{(1)}$ /(dN·m)	17.70	17.48
$R_{20}^{(2)}/\%$	0.1	2.8
t_{10} /min	0.89	0.88
t_{90} /min	3.67	3.30
t_{100} /min	19.73	8.81
$t_{90}-t_{10}$ /min	2.78	2.42
硫化胶性能(151℃×25 min)		
邵尔A型硬度/度	66	65
100%定伸应力/MPa	2.4	2.6
300%定伸应力/MPa	9.3	9.9
拉伸强度/MPa	14.6	13.9
拉断伸长率/%	425	386
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	34	34
DIN磨耗量/cm ³	0.1268	0.1573
100℃×48 h热老化后		
邵尔A型硬度/度	70	69
100%定伸应力/MPa	3.2	3.6
300%定伸应力/MPa	11.7	13.3
拉伸强度/MPa	13.6	12.8
拉断伸长率/%	329	303
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	32	33

注:1) F_{20} 为硫化20 min时的转矩;2) $R_{20} = \frac{F_{max} - F_{20}}{F_{max} - F_L} \times 100\%$ 。

原程度与硫化期间释放的胺类物质有关,释放胺类物质的促进剂会加剧硫化返原程度^[3]。促进剂DPT不释放胺类物质,因此试验配方胶料抗硫化返原性能较好。

从表2还可以看出,与生产配方胶料相比,试验配方胶料的定伸应力略低,硬度、撕裂强度和耐热老化性能相当,拉伸强度和拉断伸长率较大,耐磨性能较好。

2.2 大配合试验

大配合试验胶料性能见表3。

表3 大配合试验胶料性能

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	58	56
门尼焦烧时间 t_5 (125℃)	31.5	36.9
151℃硫化仪数据		
F_L /(dN·m)	2.13	1.86
F_{max} /(dN·m)	17.47	17.02
t_{10} /min	5.29	6.34
t_{90} /min	26.20	20.87
硫化胶性能(151℃×25 min)		
邵尔A型硬度/度	68	66
100%定伸应力/MPa	2.6	2.7
300%定伸应力/MPa	9.8	10.2
拉伸强度/MPa	14.9	14.2
拉伸伸长率/%	430	392
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	34	32
100℃×48 h热老化后		
邵尔A型硬度/度	72	70
100%定伸应力/MPa	3.3	3.6
300%定伸应力/MPa	12.1	12.6
拉伸强度/MPa	13.9	13.0
拉伸伸长率/%	330	306
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	33	33

从表3可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果具有较好的一致性。

3 结语

促进剂DPT不释放胺类物质,环保、安全,是促进剂DPG的环保型升级产品。促进剂DPT减量替代促进剂DPG用于白炭黑填充胎面胶中,胶料的抗硫化返原性能提高,拉伸强度和拉伸伸长率增大,耐磨性能改善。在促进剂DPT的实际应用中,可以在配方中添加防焦剂CTP,并对硫化体系进行微调,以延长焦烧时间和加快硫化速度。

参考文献:

- [1] Subhas Ch. Debnath, Amit Das, Debdipta Basu, et al. Naturally Occurring Amino Acids: A Suitable Substitute of N-N'-Di-phenyl Guanidine (DPG) in Silica Tyre Formulation[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe (Rubberpoint), 2013, 66(1): 25-31.
- [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] 苘辉刚, 范汝良, 张青凯, 等. 不同硫载体对轮胎用NR胶料性能的影响[J]. 轮胎工业, 2001, 21(6): 343-346.

收稿日期: 2015-09-16

Application of Environmentally Friendly Accelerator DPT in the Silica Filled Tread Compound

DU Mengcheng, WANG Caipeng, LI Yunfeng, LI Hui

(National Engineering Research Center for Rubber Chemicals, Yanggu 252300, China)

Abstract: The environmentally friendly accelerator DPT was tested in the silica-filled tread compound and compared with the accelerator DPG. Accelerator DPT was the upgraded version of accelerator DPG and did not release any amines. The experimental results showed that, compared with accelerator DPG filled compound, the anti-reversion property of the compound with accelerator DPT was better, tensile strength and elongation at break were higher, and wear resistance was better.

Key words: accelerator; tread compound; silica; anti-reversion property

印度发布对我国轮胎硫化机反倾销日落复审调查终裁

中图分类号: TQ330.4⁺7 文献标志码: D

印度商工部日前发布公告,对原产于或进口自我国的轮胎硫化机反倾销日落复审调查作出终裁,建议对自我国进口的轮胎硫化机征收15%的反倾销税。

在反倾销调查终裁前,印度商工部反倾销

局曾于2015年12月28日披露了对原产于或进口自我国的轮胎硫化机倾销和损害认定幅度,调查机关继续将我国认定为非市场经济国家,经采用印度市场同类产品的实际支付价格计算被调查产品的正常价值,认定来自我国的被调查产品对印度市场的倾销幅度为10%~20%,损害幅度为10%~20%。

(本刊编辑部)