

新型不溶性硫黄CURE PRO在半钢子午线轮胎胎体胶中的应用

张宁,郑涛*,龙飞飞,徐岩,潘恩华,姜杰

(山东丰源轮胎制造股份有限公司,山东 枣庄 277300)

摘要:介绍新型不溶性硫黄CURE PRO在半钢子午线轮胎胎体胶中的应用。结果表明:不溶性硫黄CURE PRO的元素硫质量分数比不溶性硫黄HD OT20增大10%,热稳定性提高;不溶性硫黄CURE PRO替代不溶性硫黄HD OT20用于半钢子午线轮胎胎体胶中,其实际用量减小,胶料分散性改善,胶料在混炼和存放过程中焦烧现象减少,物理性能提高,与钢丝骨架材料粘合性能好。

关键词:不溶性硫黄;半钢子午线轮胎;胎体胶;粘合性能

中图分类号:TQ330.38⁺5;TQ336.1

文献标志码:A

文章编号:2095-5448(2019)00-0001-04

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.00.0000

不溶性硫黄是将硫黄粉加热熔融并至沸腾(444.6℃)后倾于冷水中急冷而制得的透明、无定形链状结构弹性硫黄;或将过热硫黄蒸汽用惰性气体稀释,并喷在冷水雾中冷却至90℃以下制得;或将硫黄块溶于氨中立即喷雾干燥制得。由于产品大部分(65%~95%)不溶于二硫化碳,故其称为不溶性硫黄。不溶性硫黄具有不溶于橡胶的特点,因此其胶料不易产生早期硫化和喷硫黄现象,粘合性能较好,用其制备的轮胎部件半成品在成型贴合时可去除涂浆工艺,节省汽油,清洁环境。在硫化温度下,不溶性硫黄转变为普通硫黄以发挥其对橡胶的硫化作用。不溶性硫黄一般用于子午线轮胎胶料和重要的非轮胎制品胶料^[1-3]。

高品质不溶性硫黄是高性能轮胎生产中必不可少的重要原料,可避免或减少胶料表面喷霜,加快胶料硫化速度,减小硫黄实际用量,提高轮胎硫化均匀性,使轮胎钢丝帘线与橡胶粘合更牢固,改善轮胎的耐热性能和耐磨性能。

与现用不溶性硫黄HD OT20相比,新型不溶性硫黄CURE PRO具有高分散性、高热稳定性、高含量和粒径小等特点,其元素硫质量分数增

大;同时,不溶性硫黄CURE PRO在胶料混炼时吃粉快、分散好,可有效保证胶料性能稳定,提高生产效率。

为此,本工作研究不溶性硫黄CURE PRO替代不溶性硫黄HD OT20在半钢子午线轮胎胎体胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SMR20,马来西亚产品;炭黑N326,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;不溶性硫黄CURE PRO,美国伊士曼化学公司产品;氧化锌,安丘恒山锌业有限公司产品;硬脂酸,青岛旭谦进出口公司产品;钴盐CN20.5(质量分数为0.205),美国Shepherd化学公司产品;间苯二酚粘合树脂SL-3005,华奇(中国)化工有限公司产品;防老剂4020和RD、促进剂H和TBBS,山东尚舜化工有限公司产品;防焦剂CTP,山东阳谷华泰化工有限公司产品;3×0.30ST钢丝帘线,中国贝卡尔特钢帘线有限公司产品。

1.2 配方

(1) 试验配方:NR 97,不溶性硫黄CURE PRO母胶 8(不溶性硫黄CURE PRO/NR用量比为5/3),炭黑N326 65,氧化锌 8,硬脂酸 0.5,钴盐CN20.5 0.8,石油树脂 1,间苯二酚粘合

作者简介:张宁(1990—),女,山东枣庄人,山东丰源轮胎制造股份有限公司助理工程师,学士,主要从事轮胎配方研究工作。

*通信联系人(973833799@qq.com)

树脂SL-3005 1.5,防老剂4020/防老剂RD/防焦剂CTP 3.75,促进剂H/促进剂TBBS 2。

(2) 正常配方:除NR为97份,不溶性硫黄HD OT20母胶10份(不溶性硫黄HD OT20/NR用量比为7/3)替代8份不溶性硫黄CURE PRO母胶外,其余组分及用量同试验配方。

1.3 主要设备和仪器

X(S)M-1.5X型密炼机、XK-160型开炼机和XLB-400-400型四立柱平板硫化机,青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品;GK190E型啮合型密炼机和XJY-S450ZF型双螺杆挤出机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;低温一步法炼胶设备体系,大连橡胶塑料机械有限公司产品、北京万向新元科技股份有限公司和特拓(青岛)轮胎技术有限公司联合开发产品;MV3000型门尼粘度计,德国Montech公司产品;Z3130型硬度计和Zwick Z010型拉力试验机,德国Zwick公司产品。

1.4 胶料混炼

小配合试验胶料的一段混炼在X(S)M-1.5X型密炼机中进行,二段混炼在XK-160型开炼机上进行。一段混炼加料顺序为:NR→硬脂酸和防老剂等小料→炭黑→下片;一段混炼胶料停放4 h后在开炼机上进行二段混炼,加料顺序为:一段混炼胶→不溶性硫黄母胶、促进剂和粘合剂→下片。

大配合试验首先使用GK190E啮合型密炼机和XJY-S450ZF型双螺杆挤出机制备不溶性硫黄

母胶;胶料混炼采用低温一步法混炼工艺,NR与小料在密炼机中初步混炼后排放到双驱全自动开炼机上压制成片,再分流给4组双驱全自动开炼机混炼,胶料在双驱全自动开炼机上自动混炼,实现补充混炼、冷却、收取^[4-8]。

1.5 性能测试

不溶性硫黄理化性能按照HG/T 2525—2011《橡胶用不溶性硫黄》测试,胶料性能按照相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 不溶性硫黄CURE PRO理化分析

不溶性硫黄CURE PRO与HD OT20的各项理化性能测试均取3个试样,测试结果分别如表1和2所示。

对比表1和2可以看出:两种不溶性硫黄性能均较稳定,检测数据均在标准要求范围内;与不溶性硫黄HD OT20相比,不溶性硫黄CURE PRO的元素硫质量分数增大10%以上,不溶性硫黄质量分数略大,热稳定性提高。

2.2 小配合试验

对半钢子午线轮胎胎体胶进行小配合试验,结果如表3所示。

从表3可以看出:与采用不溶性硫黄HD OT20的正常配方胶料相比,采用不溶性硫黄CURE PRO的试验配方胶料的门尼焦烧时间延长约10%,提高

表1 不溶性硫黄CURE PRO的理化分析结果

项 目	试样1	试样2	试样3	均值	最小值	最大值	极差
元素硫质量分数 $\times 10^2$	90.23	90.20	90.28	90.24	90.20	90.28	0.08
不溶性硫黄质量分数 $\times 10^2$	97.66	97.68	96.58	97.31	96.58	97.68	1.10
灰分质量分数 $[(750 \pm 25)^\circ\text{C}] \times 10^2$	0.078	0.081	0.077	0.079	0.077	0.081	0.004
酸度质量分数(以硫酸计) $\times 10^2$	0.005	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	0.001
加热减量 $(2\text{ h} \times 65^\circ\text{C})/\%$	0.22	0.21	0.22	0.22	0.21	0.22	0.01

注:试样外观均为黄色不飞扬粉末;性能指标参照HG/T 2525—2011。

表2 不溶性硫黄HD OT20的理化分析结果

项 目	试样1	试样2	试样3	均值	最小值	最大值	极差
元素硫质量分数 $\times 10^2$	81.10	81.07	80.13	80.10	80.07	80.13	0.06
不溶性硫黄质量分数 $\times 10^2$	97.00	96.24	96.50	96.58	96.24	97.00	0.76
灰分质量分数 $[(750 \pm 25)^\circ\text{C}] \times 10^2$	0.021	0.020	0.022	0.021	0.020	0.022	0.002
酸度质量分数(以硫酸计) $\times 10^2$	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0
加热减量 $(2\text{ h} \times 65^\circ\text{C})/\%$	0.31	0.32	0.30	0.31	0.30	0.32	0.02

注:同表1。

了胶料的加工安全性; t_{90} 延长约6%;100%定伸应力和撕裂强度分别增大约7%和26%;钢丝粘合力增大约4%,保证了胎冠部位的安全性能。

综合得出,胎体胶采用不溶性硫黄CURE PRO,

轮胎加工和使用安全性能提高。

2.3 大配合试验

根据小配合试验结果,对半钢子午线轮胎进行了大配合试验,结果如表4所示。

表3 小配合试验结果

项 目	试验配方			均值	正常配方			均值
	试样1	试样2	试样3		试样1	试样2	试样3	
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	84.2	84.2	84.2	84.2	84.2	84.0	84.8	84.3
门尼焦烧时间 t_5 (130 ℃)/min	13.5	13.6	13.6	13.6	12.1	12.8	12.3	12.4
硫化仪数据(150 ℃)								
M_L /(dN·m)	3.3	3.3	3.3	3.3	3.4	3.4	3.5	3.4
M_H /(dN·m)	37.4	37.4	37.5	37.4	36.7	36.2	36.8	36.6
t_{10} /min	3.5	3.5	3.6	3.5	3.4	3.4	3.4	3.4
t_{50} /min	5.5	5.5	5.6	5.5	5.3	5.2	5.3	5.3
t_{90} /min	11.2	11.5	11.3	11.3	10.6	10.8	10.7	10.7
硫化胶性能(150 ℃×30 min)								
邵尔A型硬度/度	79	79	79	79	79	79	79	79
50%定伸应力/MPa	3.42	3.50	3.40	3.44	3.14	3.16	3.12	3.14
100%定伸应力/MPa	6.78	6.80	6.90	6.83	6.39	6.40	6.40	6.40
300%定伸应力/MPa	21.20	21.70	21.90	21.60	21.12	21.00	21.10	21.07
拉伸强度/MPa	22.40	22.50	22.40	22.43	22.21	22.23	22.20	22.21
拉断伸长率/%	321	320	321	321	315	316	317	316
拉断永久变形/%	26	26	25	26	24	24	24	24
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	61	62	63	62	50	48	49	49
回弹值/%	56	56	56	56	56	56	56	56
密度/(Mg·m ⁻³)	1.176	1.176	1.176	1.176	1.176	1.176	1.176	1.176
炭黑分散等级	6	6	6	6	6	6	6	6
单根钢丝粘合力 ¹⁾ /N	583	580	585	583	562	560	558	560

注:1)3×0.30ST钢丝帘线。

表4 大配合试验结果

项 目	试验配方			均值	正常配方			均值
	试样1	试样2	试样3		试样1	试样2	试样3	
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	78.1	78.4	78.0	78.2	81.0	81.0	80.8	80.9
门尼焦烧时间 t_5 (130 ℃)/min	13.3	13.5	13.8	13.5	12.5	12.8	12.7	12.7
硫化仪数据(150 ℃)								
M_L /(dN·m)	3.2	3.1	3.3	3.2	3.3	3.4	3.3	3.3
M_H /(dN·m)	37.3	37.5	37.2	37.3	34.1	34.0	34.1	34.1
t_{10} /min	3.5	3.5	3.6	3.5	3.5	3.6	3.4	3.5
t_{50} /min	5.6	5.5	5.6	5.6	5.5	5.6	5.3	5.5
t_{90} /min	11.5	11.5	11.6	11.5	10.7	10.6	10.7	10.7
硫化胶性能(150 ℃×30 min)								
邵尔A型硬度/度	79	79	79	79	77	77	77	77
50%定伸应力/MPa	3.58	3.48	3.58	3.55	3.10	3.08	3.15	3.11
100%定伸应力/MPa	7.19	7.20	7.15	7.18	6.40	6.39	6.40	6.40
300%定伸应力/MPa	23.20	23.10	23.10	23.13	21.10	21.50	21.30	21.30
拉伸强度/MPa	24.40	24.30	24.35	24.35	23.49	23.50	23.46	23.48
拉断伸长率/%	320	322	320	321	315	325	330	323

续表4

项 目	试验配方			均值	正常配方			均值
	试样1	试样2	试样3		试样1	试样2	试样3	
拉断永久变形/%	26	26	26	26	25	24	26	25
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	61	62	63	62	52	51	53	52
回弹值/%	52	51	50	51	50	50	50	50
密度/(Mg·m ⁻³)	1.180	1.176	1.170	1.175	1.176	1.180	1.176	1.177
炭黑分散等级	7	8	7	7	7	7	7	7
单根钢丝粘合力 ¹⁾ /N	605	608	610	608	551	550	555	552

注:同表3。

从表4可以看出:与采用不溶性硫黄HD OT20的正常配方胶料相比,采用不溶性硫黄CURE PRO的试验配方胶料的门尼焦烧时间和 t_{90} 分别延长约6%和7%;100%定伸应力和撕裂强度分别增大约12%和19%;钢丝粘合力增大约10%;炭黑分散性略提高,这是因为不溶性硫黄实际用量减小。

对比得出,大配合试验结果与小配合试验结果基本吻合。不溶性硫黄CURE PRO可用于钢子午线轮胎胎胶中。

3 结论

(1)不溶性硫黄CURE PRO的元素硫质量分数比不溶性硫黄HD OT20提高10%以上,热稳定性改善。

(2)不溶性硫黄CURE PRO替代不溶性硫黄HD OT20用于半钢子午线轮胎胎胶中,其实际用量减小,胶料分散性改善,胶料在混炼和存放过程

中焦烧现象减少,物理性能提高,与钢丝骨架材料粘合性能好。

参考文献:

- [1] 王艳秋. 橡胶材料基础[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [2] 李和平,岳敏. 不溶性硫黄的研究现状及微胶囊硫黄的研究构想[J]. 橡胶工业,2008,55(2):58-63.
- [3] 雍占福,高杨,何有圣,等. 胶料混炼过程中不溶性硫黄熔融与分解协调控制的研究[J]. 橡胶工业,2018,65(12):1349-1354.
- [4] 王中江,郑涛,李民军,等. SSM一步法炼胶工艺对胎面气孔率的影响[J]. 轮胎工业,2017,37(1):40-43.
- [5] 郑涛,李民军,潘存孝,等. 一次法混炼工艺对轮胎胎面胶性能的影响[J]. 轮胎工业,2016,36(11):679-682.
- [6] 李民军,郑涛. SSM法和传统炼胶工艺生产的胎侧胶料性能对比[J]. 世界橡胶工业,2016,43(5):1-4.
- [7] 李民军,郑涛. SSM法和传统炼胶工艺生产的胎面胶料性能对比[J]. 世界橡胶工业,2016,43(5):5-8.
- [8] 李民军,郑涛. SSM法和传统炼胶工艺生产的粘合胶料性能对比[J]. 世界橡胶工业,2016,43(5):9-11.

收稿日期:2018-09-18

Application of New Insoluble Sulphur CURE PRO in Carcass Compound of Steel-belted Radial Tire

ZHANG Ning, ZHENG Tao, LONG Feifei, XU Yan, PAN Enhua, JIAG Jie

(Shandong Fengyuan Tire Manufacturing Co., Ltd. Zaozhuang 277300, China)

Abstract: The application of new insoluble sulphur CURE PRO in the carcass compound of the steel-belted radial tire was introduced. The results show that, the mass fraction of the elemental sulfur in insoluble sulfur CURE PRO was 10% higher than that in insoluble sulfur HD OT20, and the thermal stability was improved. When insoluble sulphur CURE PRO was used instead of insoluble sulphur HD OT20 in the carcass compound of the steel-belted radial tire, its actual amount was smaller, the dispersion of the compound was improved, the scorch phenomenon was reduced during the mixing and storage, the physical properties increased, and the adhesion property with steel wire skeleton material was better.

Key words: insoluble sulphur; steel-belted radial tire; carcass compound