

硫化剂 DTDM 在斜交轮胎内外层胶料配方中的应用

金玉龙,王子平

(杭州中策橡胶有限公司 新安江分厂,浙江 建德 311607)

摘要:研究了硫化剂 DTDM 在载重斜交轮胎内外层胶料配方中的应用。结果表明,通过采用半有效硫化体系(硫化剂为 DTDM),调整原配方的生胶和炭黑等用量,能有效地提高轮胎内外层胶料的定伸应力和胎体刚性,使轮胎各部件的定伸应力配置更加合理,既可降低配方的设计成本,又可有效地减少轮胎肩空病疵的发生,取得显著的经济效益和社会效益。

关键词:载重斜交轮胎;半有效硫化体系;内层;外层;硫化剂;定伸应力

中图分类号:TQ336.1⁺1;TQ330.38⁺5 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8171(2002)05-0284-05

目前普遍存在的高速和超载的汽车运行状况对载重斜交轮胎的内在质量提出了更高的要求,特别是要避免其在长时间行驶过程中由于疲劳变形而产生的热量使胶料界面及胶料与帘线结合面产生破坏所导致的肩空现象。我厂生产的斜交轮胎各部件的定伸应力由内层到胎冠依次增加(呈“阶梯形”),但由于原来内、外层胶料的定伸应力较低(内层胶料在 4~5 MPa,外层胶料在 6 MPa 左右),与缓冲层胶料定伸应力(10 MPa 左右)相差较大,使轮胎在行驶中极易因刚性不足而产生过度变形。因此有必要对轮胎的内、外层胶料配方进行重新设计,适当提高胶料的定伸应力。

原来轮胎的内、外层胶料配方采用普通硫化体系,其正硫化时的交联结构以多硫键为主,而多硫键键能小、不稳定、易发生变化,故其耐热老化性能较差,在轮胎使用过程中容易出现硫化返原现象,从而影响轮胎的实际使用寿命。为此,我们决定在轮胎内、外层胶料配方中采用半有效硫化体系,其交联键以单硫键和双硫键为主,从而降低胶料的生热,改善胶料的热稳定性和抗硫化返原性;同时提高了胶料的定伸应力,故在不增大炭黑用量的前提下能使内、外层胶料的定伸应力有所

提高,达到设计要求。在选择半有效硫化体系时选用了硫化剂 DTDM 与促进剂 NOBS 并用。硫化剂 DTDM 硫质量分数约为 0.27,在硫化温度下能分解出活性硫,且操作安全,与某些常用硫化剂并用时可提高硫化速度。

1 实验

1.1 原材料

NR,牌号 SIR20[#],印度尼西亚进口产品;BR,北京燕山石油化工公司产品;SBR,牌号 1500,吉林化学工业有限公司产品;SBR,牌号 1712,兰州化学工业公司产品;硫化剂 DTDM,上海京海化工有限公司产品;促进剂 NOBS,浙江永嘉化工厂产品;60 目精细胶粉,建德丰华橡塑再生有限公司产品;其它原材料为橡胶工业常用材料。

1.2 基本配方

1.2.1 外层胶料配方

(1) 配方 A(原配方):NR 90;SBR1500 10;硫黄及促进剂(M+DM+TMTD) 3.7;炭黑(N330+半补强+N660) 40;软化剂 5;防老剂 2.5;其它 7.7,合计 158.9。

(2) 配方 B:NR 90;SBR1500 10;硫黄、硫化剂 DTDM 及促进剂(NOBS+M) 3.37;炭黑(N330+半补强+N660) 及白炭黑 41;软化剂

5;防老剂 2.5;其它 7.7,合计 159.57。

(3)配方C:NR 90;SBR1500 10;硫黄、硫化剂DTDM及促进剂(NOBS+M) 3.37;炭黑(N330+半补强+N660) 40;软化剂 5;防老剂 2.5;其它 7.7,合计 158.57。

(4)配方D:NR 90;SBR1500 10;硫黄、硫化剂DTDM及促进剂(NOBS+M) 3.37;炭黑(N326+半补强+N660)及白炭黑 41;软化剂 5;防老剂 2.5;其它 7.7,合计 159.57。

(5)配方E:NR 90;SBR1500 10;硫黄、硫化剂DTDM及促进剂(NOBS+M) 3.37;炭黑(N326+半补强+N660) 40;软化剂 5;防老剂 2.5;其它 7.7,合计 158.57。

1.2.2 内层胶料配方

(1)配方A'(原配方):NR 80;BR 10;SBR1500 10;硫黄及硫化剂(M+DM+TMTD) 3.46;炭黑(N330+N660+半补强+MT) 43;软化剂 7;防老剂 2.8;其它 7.25,合计 163.51。

(2)配方B':NR 80;BR 10;SBR1500 10;硫黄、硫化剂DTDM及促进剂(NOBS+M) 3.14;炭黑(N330+N660+半补强+MT) 43;软化剂 5;防老剂 2.8;其它 7.7,合计 161.64。

(3)配方C':NR 80;BR 10;SBR1500 10;硫黄、硫化剂DTDM及促进剂(NOBS+M) 3.14;炭黑(N326+N660+半补强) 38;胶粉 5;软化剂 5;防老剂 2.8;其它 7.7,合计 161.64。

(4)配方D':NR 80;BR 10;SBR1712 10;硫黄、硫化剂DTDM及促进剂(NOBS+M) 3.34;炭黑(N326+N660+半补强+MT) 43;胶粉 5;软化剂 5;防老剂 2.8;其它 7.7,合计 166.84。

1.3 主要设备和仪器

150 mm×320 mm开炼机,无锡市橡胶塑料机械厂产品;XM-140密炼机,大连冰山橡塑股份有限公司产品;50 t液压平板硫化机,浙江平湖和孚橡胶厂产品;R100E硫化仪,北京市友深电子仪器厂产品;WGI-2500B微机控制光跟踪拉力试验机,广西师范大学秀峰电器厂产品;TWC-2-T/

B(Y)轮胎耐久性试验机,天津久荣车轮技术有限公司产品。

1.4 胶料制备

(1)室内小配合试验胶料采用开炼机进行混炼。加料顺序为:生胶—防老剂、细料—炭黑—油—促进剂、硫化剂、硫黄。薄通3次后放宽辊距下片备用。

(2)车间大配合试验胶料采用密炼机进行一段混炼,其混炼工艺为:生胶 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 细料、1/2炭黑 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 1/2炭黑、油 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 促进剂、硫化剂 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 排胶。

硫黄在压片机上加入。

1.5 性能测试

胶料物理性能按相应国家标准测定。

2 结果与讨论

2.1 外层胶料试验

2.1.1 小配合试验

配方B、C、D和E均为采用硫化剂DTDM和促进剂NOBS的半有效硫化体系,硫黄用量大大减小。为降低胶料的生热,配方B和D中还加入了少量沉淀法白炭黑;为适当降低生热,配方D和E中将N330炭黑换成N326炭黑。外层胶料小配合试验结果见表1。

从表1可以看出,与原配方相比,4个试验配方胶料的300%定伸应力均有较大幅度的提高,基本达到9 MPa的设计要求。并且由于采用DTDM半有效硫化体系,延长了焦烧时间,改善了胶料的加工性能。

2.1.2 车间大配合试验

通过小配合试验,选取配方A、D和E进行车间大配合试验,帘布胶料在四辊压延机上压延时,试验配方工艺性能比原配方胶料有所改善,在同等工艺条件下,帘布压延温度有所降低,且过去时有的熟皮现象也基本消失。试验结果见表2。

从表2可以看出,胶料的物理性能基本与小配合试验相同,且胶料与帘线的粘合强度均比原配方有所提高,焦烧时间也延长了。配方D与E相比,两者物理性能相差不大,考虑配料工艺的操作方便,确定将配方E进行扩大试验,经过1个

表 1 外层胶料小配合试验结果

项 目	配方编号									
	A		B		C		D		E	
硫化仪数据(143 °Q)										
M_L / (N·m)	1.120		1.290		1.330		1.510		1.490	
M_H / (N·m)	3.310		3.510		3.650		3.600		3.590	
t_{∞} / min	3.95		5.65		6.62		6.00		5.97	
t_{90} / min	12.85		12.95		13.35		14.98		14.78	
硫化时间(143 °Q)/ min	20	30	20	30	20	30	20	30	20	30
邵尔 A 型硬度/ 度	54	55	59	59	59	60	58	58	57	58
300 %定伸应力/ MPa	6.7	6.9	9.1	9.3	9.2	10.0	8.7	9.2	8.9	9.4
拉伸强度/ MPa	24.5	24.8	24.9	24.7	26.0	26.0	26.2	26.4	26.6	25.4
扯断伸长率/ %	617	630	560	540	554	544	571	568	563	582
扯断永久变形/ %	28	29	30	40	27	26	27	25	25	24
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	37	38	49	45	38	36	42	43	44	36

表 2 外层胶料大配合试验结果

项 目	配方编号					
	A		D		E	
硫化仪数据(143 °Q)						
M_L / (N ·m)	1. 460		1. 620		1. 600	
M_H / (N ·m)	3. 320		3. 770		3. 760	
t_{∞} / min	3. 85		5. 55		5. 48	
t_{90} / min	12. 48		14. 52		14. 48	
硫化时间(143 °Q/ min	20	30	20	30	20	30
邵尔 A 型硬度/ 度	55	55	57	58	58	58
300 %定伸应力/ MPa	6. 4	6. 7	8. 3	9. 4	9. 0	9. 3
拉伸强度/ MPa	23. 5	24. 2	26. 5	26. 5	26. 9	23. 9
扯断伸长率/ %	630	634	585	586	575	551
扯断永久变形/ %	29	29	28	24	25	23
撕裂强度/ (kN ·m ⁻¹)	38	39	39	44	41	42
H 抽出力/ N	—	157. 2	—	168. 1	—	179. 2
老化后性能(100 °C×24 h)						
邵尔 A 型硬度/ 度	58	59	60	61	61	61
300 %定伸应力/ MPa	9. 2	9. 1	11. 4	12. 3	12. 0	12. 1
拉伸强度/ MPa	18. 9	19. 8	22. 8	22. 9	22. 7	21. 3
扯断伸长率/ %	463	449	431	417	428	421

月的试验反映效果颇佳,最后该配方在 1999 年年底正式投入生产。

2.2 内层胶料试验

2.2.1 小配合试验

按外层配方的设计思路,对内层配方也进行了调整,其小配合试验结果见表 3。由于硫化剂 DTDM 较贵,为了获取较佳的经济效益,进行 SBR、胶粉和 MT 的对比试验,其中配方 D 成本最低,且从表 3 可以看出,配方 D 胶料的物理性能满足要求。

2.2.2 车间大配合试验

通过小配合试验确定配方 D 进行车间大配合试验,试验结果见表 4。从表 4 可以看出,配方 D 胶料的各项物理性能均符合要求。配方 D 在 2000 年 4 月正式投入生产。

3 成品性能

配方变动后成品轮胎性能试验结果分别见表 5 和 6。从表 5 和 6 可以看出,采用配方 D 的成品轮胎的机床运行时间比原配方提高近 20 h;9.00 - 20 16PR 规格成品轮胎的帘布层间的粘合强度

表 3 内层胶料小配合试验结果

项 目	配方编号							
	A		B		C		D	
硫化仪数据(143 °Q)								
M_L / (N·m)	1.380		1.230		1.450		1.380	
M_H / (N·m)	3.160		3.220		3.600		3.400	
t_{92} / min	5.75		6.18		6.58		7.75	
t_{90} / min	13.43		10.82		15.38		14.52	
硫化时间(143 °Q)/ min	20	30	20	30	20	30	20	30
邵尔 A 型硬度/ 度	55	56	57	56	56	57	57	57
300 %定伸应力/ MPa	4.9	5.5	6.4	6.7	8.1	8.2	7.7	8.4
拉伸强度/ MPa	18.5	19.2	21.8	21.0	22.7	21.7	18.6	16.5
扯断伸长率/ %	635	610	605	585	574	551	506	466
扯断永久变形/ %	24	24	24	20	20	18	16	14
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	36	35	46	34	38	36	37	35

表 4 内层胶料大配合试验结果

项 目	配方编号			
	A		D	
硫化仪数据(143 °Q)				
M _L / (N ·m)	1. 123		1. 450	
M _H / (N ·m)	3. 110		3. 600	
t ₉₂ / min	5. 18		6. 58	
t ₉₀ / min	12. 82		15. 38	
硫化时间(143 °Q/ min				
邵尔 A 型硬度/ 度	20	30	20	30
邵尔 A 型硬度/ 度	56	57	58	58
300 %定伸应力/ MPa	56	57	58	58
300 %定伸应力/ MPa	4. 6	4. 9	8. 1	8. 5
拉伸强度/ MPa	4. 6	4. 9	8. 1	8. 5
拉伸强度/ MPa	21. 8	20. 2	18. 5	19. 2
扯断伸长率/ %	21. 8	20. 2	18. 5	19. 2
扯断伸长率/ %	680	660	522	512
扯断永久变形/ %	680	660	522	512
扯断永久变形/ %	28	25	16	14
撕裂强度/ (kN ·m ⁻¹)	28	25	16	14
撕裂强度/ (kN ·m ⁻¹)	35	34	36	36
H 抽出力/ N	35	34	36	36
H 抽出力/ N	—	185	—	193
老化后性能(100 °C×24 h)				
邵尔 A 型硬度/ 度	59		60	
邵尔 A 型硬度/ 度	59	59	60	60
300 %定伸应力/ MPa	59	59	60	60
300 %定伸应力/ MPa	6. 7	7. 1	10. 5	10. 7
拉伸强度/ MPa	6. 7	7. 1	10. 5	10. 7
拉伸强度/ MPa	17. 3	16. 7	14. 6	14. 1
扯断伸长率/ %	17. 3	16. 7	14. 6	14. 1
扯断伸长率/ %	483	471	392	365

表 5 1999 与 2000 年 4 月后机床
耐久性试验结果对比^h

规 格	1999 年平均	2000 年 4 月后
	时间	平均时间
9.00 - 20 16PR (CL928)	81.1	102.8
10.00 - 20 16PR	98.0	119.0

基本上也比原配方略有提高。

4 经济效益

调整配方后,我厂2000年的退赔金额比上年

表 6 9.00 - 20 16PR成品轮胎帘布层间
的粘合强度 kN·m⁻¹

项 目	新配方	原配方
帘布层间		
2-3	7.8	7.5
3-4	8.0	7.3
4-5	7.8	7.6
5-6	9.0	7.1
6-7	7.4	6.7
7-8	12.2	11.5
8-缓冲层	11.0	11.2

降低了 1 000 多万元,其中因配方变动而减少的退赔金额在 200 万元以上,可见采用新配方有着良好的经济效益和社会效益。

5 结论

(1)内外层胶料配方采用 DTDM 半有效硫化体系,提高胶料的定伸应力,使整个轮胎定伸应力配置更加合理。由于适当提高了胎体的刚性,减小肩部的应变,降低生热,有效降低肩空病疵,全年由此减少退赔额在 200 万元以上。

(2)由于采用新的硫化体系和低生热炭黑,延长了胶料的焦烧时间,改善生产过程中的加工工艺,减少消耗,降低生产成本。

致谢:本工作得到骆光祥工程师的大力协助,特此表示衷心感谢。

收稿日期:2001-11-25

Application of curative DTDM to ply compound of bias truck tire

JIN Yu-long, WANG Zi-ping

(Xin'anjiang Factory, Hangzhou China Strategy Rubber Co., Ltd., Jiande 311607, China)

Abstract : The application of curative DTDM to the ply compound of bias truck tire was investigated. The results showed that the modulus of inner ply and outer ply compounds and the rigidity of carcass were increased by using SE curing system (DTDM used as curative) and adjusting the addition levels of polymers, carbon black and so on, thus the more reasonable match of modulus in different tire components were obtained, the formulation cost and the separation in shoulder were decreased significantly.

Keywords : bias truck tire; SE curing system; inner ply; outer ply; curative; modulus

2001 年川橡子午线轮胎产销两旺

中图分类号:F27;TQ336.1 文献标识码:D

2001 年,四川川橡集团有限公司(以下简称川橡)子午线轮胎产量同比增长 36.5%,达到 48 万套,创历史最高水平,企业经济效益和市场竞争能力大幅度提高。这些业绩得益于川橡采取的以下主要措施。

(1) 保持市场开拓能力

在积极筹措资金扩大子午线轮胎技改投资规模的同时,注重发挥已经建成项目的作用。虽然川橡已经建成了年产 60 万套子午线轮胎的生产规模,但其日产量一直徘徊在 1 000 套左右,为此川橡对子午线轮胎生产线进行了全面、系统的调查研究,将出现问题的各种可能原因进行仔细分析,并相应采取了有效措施,使子午线轮胎的日产量提高到了 1 700 套以上。

(2) 提高产品质量

产品质量是企业的生命。川橡在生产中严格执行 ISO 9001 质量体系,实施“自检、互检、专检”三道保险防范机制,推行质量责任制、质量监察制和质量追溯制,并设置了质量奖励工资和总经理质量奖励基金,同时严格检验程序,强化检验手段,以保证产品质量。

(3) 增强产品开发能力

坚持以质量为中心、以市场为导向,根据市场

反馈及时调整产品结构并组织技术创新,做到构思一代、设计一代、生产一代、投放一代、储备一代,使子午线轮胎实现了无内胎化和扁平化,产品档次提高,速度级别也由 S 级上升到了 V 级,现已形成三大系列 20 多个规格的产品结构,满足了市场多方面的需求。

(4) 加强设备管理

为保证子午线轮胎生产设备的安全、稳定、长期、优质运行,川橡全面调整设备管理制度,落实个人责任,并实施达标上岗,以确保设备正确使用和精心维护,同时加强进口设备的国产化改造。

(5) 调动员工的生产积极性

重新修订班组的生产定额,引导职工苦练技术本领,提高生产技术水平,另外对在设备管理、质量、成本消耗、工作效率、协调服务和精神文明建设等方面业绩突出的人员予以奖励。

(6) 加快技术创新成果的推广应用

与传统过热水硫化装置相比,新研制的高温蒸汽充氮硫化装置的能耗低、硫化时间短、操作简便、无污染,可满足高性能子午线轮胎采用高温硫化工艺的要求。2001 年,川橡投入资金对定型硫化机进行了技术改造,使子午线轮胎生产线全部采用高温蒸汽充氮快速硫化装置,取得了明显的经济效益。

(四川川橡集团有限公司 赵青贵供稿)