

不同硫载体对轮胎用 NR 胶料性能的影响

苟辉刚¹, 范汝良², 张青凯¹, Aihara T¹, 纪奎江¹

[1. 莱茵化学(青岛)有限公司, 山东 青岛 266043; 2. 上海交通大学 高分子材料研究所, 上海 200240]

摘要:研究了添加不同硫载体化合物二辛基多硫代磷酸酯(SDT/S)、二丁基二硫代磷酸锌(TP/S)、二硫代己内酰胺(S/G)、二硫代二吗啡啉(M/G)以及SDT/S的用量对轮胎用NR胶料的加工性能、硫化特性、拉伸性能、动态生热和压缩永久变形等性能的影响规律,并与传统硫磺硫化体系进行了比较。结果表明,加入SDT/S和TP/S会缩短门尼焦烧时间,但能提高硫化平坦模量和改善抗硫化返原能力;较低硫化温度(145℃)下,传统硫化体系赋予NR硫化胶较低的拉伸强度和300%定伸应力,提高硫化温度(175℃),会使加入硫载体的NR硫化胶具有较高的拉伸性能保持率;加入SDT/S和提高其用量,可提高NR胶料的抗硫化返原性能,降低硫化胶的动态生热和改善压缩永久变形性能。

关键词:轮胎;NR;硫载体化合物;胶料性能

中图分类号: TQ330.38⁺; TQ331.2; TQ336.1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-8171(2001)06-0342-05

人们在研究NR传统硫化时发现,在高温或长时间下硫化,不仅NR很容易发生返原现象,而且NR/BR和NR/SBR并用胶也会出现硫化返原^[1]。研究^[2]表明,这种返原程度与硫化期间释放的胺类化合物有关,即用某些能够释放胺类物质的硫化助剂会加深硫化返原程度,反之,如果使用某些无胺类硫化助剂,则会减少硫化返原现象,于是研究了二硫代磷酸酯类硫化助剂对NR硫化的抗返原作用。结果^[1,3]表明,使用这类化合物在硫化NR厚制品时可获得一定程度的抗返原效果。本工作在传统硫化体系的基础上,研究了添加硫载体无胺基化合物,如二辛基多硫代磷酸酯(SDT/S)、二丁基二硫代磷酸锌(TP/S)和含胺基化合物,如二硫代己内酰胺(S/G)、二硫代二吗啡啉(M/G)以及增大SDT/S的用量对NR胶料性能的影响,以期寻求NR硫化抗返原的途径,为轮胎生产提供可靠的依据。

1 实验

1.1 原材料及基本配方

NR, SMR 20, 马来西亚产品。硫载体

作者简介:苟辉刚(1964-),男,山东文登人,莱茵化学(青岛)有限公司技术代表,工学硕士,主要从事橡胶助剂在轮胎等橡胶制品中应用的技术支持工作。

SDT/S, TP/S, S/G和M/G为莱茵化学(青岛)有限公司产品,其特征如表1所示。炭黑N234和硬脂酸、氧化锌、防老剂4020、莱茵蜡、硫磺和促进剂等配合剂均为橡胶工业用品级产品。

表1 不同硫载体化合物的组成

商品名称	化学名称	活性物质 量分数	摩尔质量/ (g·mol ⁻¹)	硫质量分 数
莱茵 SDT/S	多硫代磷酸酯	0.70	770	0.157
莱茵 TP/S	二丁基二硫代磷酸锌	0.70	547	0.144
莱茵 S/G	二硫代己内酰胺	0.80	288	0.178
莱茵 M/G	二硫代二吗啡啉	0.80	236	0.216

注:摩尔质量为活性物质的。

试验所用6种硫化体系胶料的基本配方如表2所示。

1.2 试验设备及方法

混炼采用1.57 L本伯里密炼机,转速为40 r·min⁻¹,排胶温度在153℃以下,冷却后,在54 mm开炼机上加入硫磺和硫载体,左右割刀各4次,薄通6次,厚度达到2 mm下片,停放24 h。用日本东洋精密仪器厂生产的门尼粘度计测定混炼胶的门尼粘度[ML(1+4)130]和门尼焦烧时间(130℃);胶料的硫化特性

表 2 6 种硫化体系的 NR 胶料配方

配合剂	CV1	CV2	CV1 + SDT/ S	CV1 + TP/ S	CV1 + M/ G	CV1 + S/ G
NR	100	0	0	0	0	0
炭黑 N234	41	0	0	0	0	0
硬脂酸	2	0	0	0	0	0
氧化锌	3.5	0	0	0	0	0
防老剂 Vulc. 4020	1	0	0	0	0	0
微晶蜡	1.5	0	0	0	0	0
促进剂 CBS	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
硫黄	1.3	1.6	1.3	1.3	1.3	1.3
莱茵 SDT/ S	0	0	1.5	0	0	0
莱茵 TP/ S	0	0	0	1.5	0	0
莱茵 M/ G	0	0	0	0	1.5	0
莱茵 S/ G	0	0	0	0	0	1.5

采用孟山都 ODR2000 硫化仪,参照 ASTM D 2084—95 测定。拉伸性能用 Instron 4465 电子拉力机按照 ASTM D 412 测定,拉伸速率为 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$;热空气老化在鼓风式老化箱中进行,条件为 $100 \times 24 \text{ h}$;硫化胶的动态生热试验用日本产 Goodrich Flexometer 进行测试,条件为 $100 \times 25 \text{ min}$,冲程为 5.5 mm ,负荷为 107 N 。

胶料的硫化返原率 (R) 按下式计算:

$$R(\%) = \frac{M_H - M_{30}}{M_H - M_L} \times 100$$

式中 M_H, M_L 和 M_{30} 分别为硫化曲线上所对应的最大、最小和时间为 30 min 时的转矩。

2 结果与讨论

2.1 胶料的门尼粘度与焦烧性能

6 种硫化体系胶料的门尼粘度和焦烧性能如图 1 所示。除了含有 SDT/ S 的胶料具有稍高的门尼粘度外,其它 5 种硫化体系的混炼胶

具有相同的门尼粘度,说明 4 种硫载体的加入不会影响胶料的混炼加工特性。但是,与传统硫化体系相比,加入磷酸酯(盐)类如 SDT/ S 和 TP/ S 的硫化体系胶料具有较短的门尼焦烧时间,从而会降低加工安全性;而加入 M/ G 的胶料,由于具有较长的门尼焦烧时间,其加工安全性最好。

2.2 胶料的硫化特性

传统硫化体系和添加 4 种硫载体硫化剂的 NR 混炼胶的硫化特性曲线如图 2 所示。6 种混炼胶的硫化特性参数如表 3 所示。可以看出,添加 M/ G 和 S/ G 的 NR 混炼胶,同增大硫磺用量一样,不影响 t_{10}, t_{90} 和 R ,但硫化平坦转矩依 $CV1 < CV2 < CV1 + S/ G < CV1 + M/ G$ 的顺序增大。而加入 SDT/ S 和 TP/ S 的两种 NR 混炼胶都使 t_{10} 和 t_{90} 减小,同时 R 降低,增加了硫化体系的抗返原能力。这是因为 SDT/ S 和 TP/ S 为无胺类硫化助剂,在硫化期间不释放亚胺类化合物,因而不会加深 NR 硫

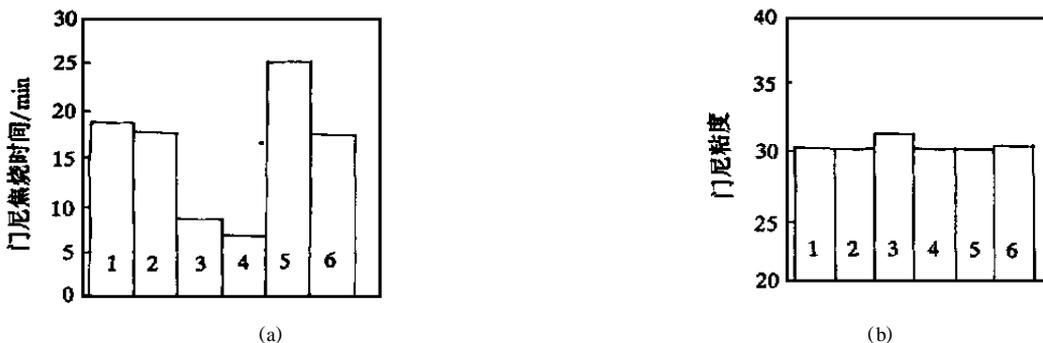


图 1 6 种混炼胶料的门尼粘度和焦烧行为

1—CV1; 2—CV2; 3—CV1 + SDT/ S; 4—CV1 + TP/ S; 5—CV1 + M/ G; 6—CV1 + S/ G

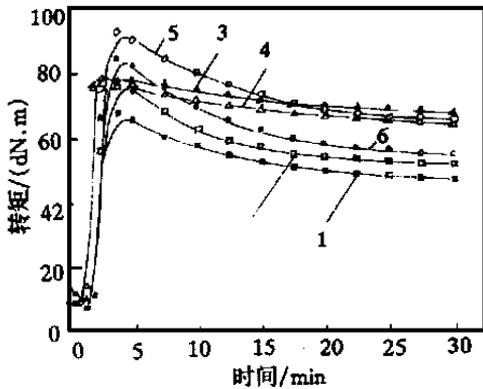


图2 175 下不同硫化体系的硫化特性曲线
注同图1

表3 硫化特征参数

项目	CV1	CV2	CV1 + SDT/S	CV1 + TP/S	CV1 + M/G	CV1 + S/G
M_H / (dN·m)	40.6	46.1	47.2	46.9	55.8	49.3
M_L / (dN·m)	4.8	4.8	6.0	6.0	4.8	4.8
M_{30} / (dN·m)	27.8	30.7	40.1	38.3	38.9	32.4
R / %	35.5	37.3	17.2	21.0	33.1	38.0
t_{10} / min	2.1	2.1	1.5	1.5	2.1	2.1
t_{90} / min	3.3	3.3	2.0	2.0	3.3	3.3

化返原程度。

2.3 硫化胶的性能

2.3.1 硫化胶的拉伸性能

6种NR在145和175 下的硫化胶热空气老化前后的拉伸强度和300%定伸应力及其变化情况见表4所示。

表4 不同硫化温度下老化前后NR硫化胶的性能变化

项目	CV1	CV2	CV1 + SDT/S	CV1 + TP/S	CV1 + M/G	CV1 + S/G
硫化时间(145) / min	25.2	25.2	17.1	17.1	25.2	25.2
拉伸强度 / MPa	28.0	27.7	25.6	26.4	30.4	29.3
300%定伸应力 / MPa	9.7	9.9	10.0	10.0	11.8	10.1
压缩永久变形 / %	6.4	6.2	1.7	1.5	3.9	4.8
动态温升 /	10.5	10.5	9.2	12.5	9.8	10.4
老化后性能(100 ×24 h)						
拉伸强度 / MPa	23.4	22.5	20.8	19.8	23.1	21.1
300%定伸应力 / MPa	11.4	12.4	12.1	12.1	15.1	12.9
硫化时间(175) / min	3.3	3.3	2.0	2.0	3.3	3.3
拉伸强度 / MPa	16.5	16.5	21.8	21.8	20.4	16.6
300%定伸应力 / MPa	4.8	5.0	6.9	6.9	6.8	6.0
压缩永久变形 / %	9.6	4.5	2.0	2.2	5.7	6.4
动态温升 /	26.8	21.2	13.5	13.5	10.2	11.2
老化后性能(100 ×24 h)						
拉伸强度 / MPa	10.3	10.7	10.7	10.7	12.5	12.0
300%定伸应力 / MPa	5.1	4.9	5.7	6.2	6.7	5.7

从表4可以看出,在145 硫化温度下,添加M/G和S/G的两种硫化体系的NR硫化胶具有较高的拉伸强度,且前者具有最高的定伸应力。提高硫化温度,6种硫化体系的拉伸性能都降低,所不同的是:传统硫化体系CV1和CV2的硫化胶拉伸强度和300%定伸应力降低程度最大;添加SDT/S和TP/S的两种硫化胶的拉伸性能降低程度最小;而添加M/G和S/G的两种体系的拉伸性能保持率居中。这是由于添加SDT/S和TP/S后提高了抗硫化返原能力的缘故。还可以看出,热空气老化24h后,6种硫化体系硫化胶的拉伸强度都降低,而300%定伸应力则有所增加。

2.3.2 硫化胶的动态生热和压缩永久变形

分别添加6种硫化体系的NR硫化胶在145和175 硫化温度下的动态生热和压缩永久变形见表4。从表4可以看出,较低硫化温度(145)下,添加SDT/S的硫化胶具有最低动态生热,其它体系居中。提高硫化温度(175)后,传统硫化体系CV1和CV2的动态生热最高,添加SDT/S后,动态生热增加,而含有TP/S的体系动态生热保持不变。说明传统硫化体系的抗硫化返原性能较差,而添加硫载体后,由于提高了抗硫化返原能力,因此即使提高硫化温度,硫化胶的动态生热仍较低。另外,无论是145 硫化,还是175 硫化,含有

SDT/S 和 TP/S 的两种硫化体系具有最低的压缩永久变形。

2.4 SDT/S 用量对 NR 胶料性能的影响

从上述的研究结果可知,含有多硫代磷酸酯 SDT/S 的硫化体系的 NR 胶料具有优异的综合性能。在此基础上,研究 SDT/S 不同用量(具体配方见表 5)对 NR 胶料各种性能的影响规律,以便合理选择 SDT/S 的用量。

在传统硫化体系的基础上,增大 SDT/S 用量对 NR 胶料的硫化特性、拉伸强度、动态生热和压缩永久变形的影响见图 3 和表 6。可以看出,随 SDT/S 用量增大,硫化诱导期和正硫化

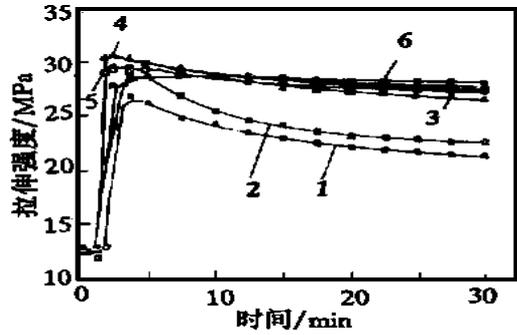


图 3 SDT/S 用量对 NR 混炼胶硫化特性的影响
1—CV1;2—CV2;3—SDT/S(1.5 份);4—SDT/S(2.0 份);
5—SDT/S(2.5 份);6—SDT/S(8.0 份)

表 5 多硫代磷酸酯 SDT/S 用量配方

硫化体系	CV1	CV2	SDT/S(1.5 份)	SDT/S(2.0 份)	SDT/S(2.5 份)	SDT/S(8.0 份)
硫黄	1.3	1.6	1.3	1.3	1.0	0
莱茵 SDT/S	0	0	1.5	2.0	2.5	8.0

表 6 不同硫化温度下老化前后 NR 胶的性能变化

项 目	CV1	CV2	CV1+SDT/S	CV1+TP/S	CV1+M/G	CV1+S/G
硫化时间(145)/min	25.2	25.2	17.1	14.5	14.5	25.6
拉伸强度/MPa	28.3	29.5	27.3	27.3	26.8	26.4
压缩永久变形/%	6.4	6.2	1.8	1.8	1.8	1.8
动态温升/	10.5	10.5	12.5	12.5	12.0	11.8
老化后性能(100 ×24 h)						
拉伸强度/MPa	23.0	22.5	21.0	19.6	22.0	23.0
硫化时间(175)/min	3.3	3.3	2.0	1.8	1.8	3.3
拉伸强度/MPa	16.5	16.5	22.0	21.5	23.5	23.0
压缩永久变形/%	9.4	4.5	2.0	1.5	1.6	1.2
动态温升/	26.5	21.5	13.0	13.5	12.0	12.0
老化后性能(100 ×24 h)						
拉伸强度/MPa	10.5	10.5	11.6	12.5	14.0	19.0

时间缩短,过硫化平衡模量增加,抗硫化返原能力提高,当 SDT/S 用量增加到 8.0 份,且不含硫黄硫化时, NR 胶料无硫化返原现象,说明在传统硫化体系中适量加入 SDT/S,可提高 NR 胶料的抗硫化返原性能。在 145 硫化温度下,SDT/S 用量增大将降低 NR 硫化胶的拉伸强度,但在 175 的较高硫化温度下,传统硫化体系拉伸强度最低,增大 SDT/S 用量,可提高 NR 硫化胶的高温硫化性能保持率;100 下老化 24 h 后,含硫黄硫化体系的两种 NR 硫化胶拉伸强度几乎以同等程度降低,而不含有硫黄的 NR 硫化胶具有较高的拉伸强度保持率。在

较低硫化温度(145)下,增大 SDT/S 用量,会使 NR 硫化胶动态生热稍稍增加,但较高硫化温度(175)下,传统硫化体系的 NR 硫化胶的动态生热值提高程度很大,而增大 SDT/S 用量的体系几乎没有提高动态生热,说明在高温快速硫化体系中,添加 SDT/S 比传统硫化体系更好。另外,增大 SDT/S 用量,无论在较低(145)还是在较高(175)的硫化温度下, NR 硫化胶均具有最低的压缩永久变形。

3 结论

在传统硫化体系基础上,添加莱茵系列硫

载体化合物,如 SDT/S, TP/S, M/G 和 S/G 以及增大 SDT/S 的用量对 NR 胶料的性能具有不同程度的影响:

(1) 加入 STD/S 和 TP/S 会缩短门尼焦烧时间,但能提高硫化平坦模量和抗硫化返原能力。

(2) 较低硫化温度(145)下,传统硫化体系赋予 NR 硫化胶较低的拉伸强度和 300% 定伸应力,提高硫化温度(175),会使加入硫载体的 NR 硫化胶具有较高的拉伸性能保持率。

(3) 加入 SDT/S 和提高其用量,可提高 NR 胶料的抗硫化返原性能,降低硫化胶的动态生热和改善压缩永久变形性能。

参考文献:

- [1] Graf H J, Johansson A H. Discussion on the resistance to reversion of natural rubber with the help of thiophosphate cure systems[A]. IRC '96 [C]. Manchester: Society of International Rubber Conference, 1996. 17-20.
- [2] To B H. Effects of amines on reversion of NR compounds [J]. Plastic Rubber Processing and Application, 1989, 12 (2): 89.
- [3] Fruth T, Issel H M, Dinges U. Using dithiophosphate vulcanization systems to achieve reversion resistance in thick section moulded parts based on NR [A]. IRC '97 [C]. Kuala Lumpur: Rubber Research Institute of Malaysia and Society of International Rubber Conference, 1997. 7-11.

收稿日期:2000-12-22

Effects of different sulfur donors on properties of NR compound for tire

MAN Hui-gang¹, FAN Ru-liang², ZHANG Qing-kai¹, Aihara T¹, JI Kui-jiang¹

[1. Rhein Chemistry (Qingdao) Co., Ltd., Qingdao 266043, China; 2. Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China]

Abstract: The effects of the different sulfur donors, such as dioctyl polythiophosphate (SDT/S), zinc dibutyl dithiophosphate (TP/S), dithiocaprolactam (S/G) and dithiomorpholine (M/G), and the addition level of SDT/S on the processibility, curing behaviour, tensile strength, dynamic heat build-up and compression set of NR compound for tire were investigated by using the sulfur curing system as reference. The results showed that the Mooney scorch time was reduced, and the plateau modulus and the reversion resistance was improved by adding SDT/S and TP/S; the conventional curing system gave lower tensile strength and modulus at 300% to NR vulcanizate cured at lower temperature (145), and the sulfur donors gave higher tensile strength and retention to NR vulcanizate cured at higher temperature (175); and the reversion resistance, dynamic heat build-up and compression set improved by increasing the addition level of SDT/S.

Key words: tire; NR; sulfur donor; compound properties

鱼脊型弹力轮胎

中图分类号:TQ336.1 文献标识码:D

由胡新斋申请的专利(专利号 99220677, 公布日期 2000-04-05)“鱼脊型弹力轮胎”,其特点是由胎体和胎面条构成,胎面条突出设置在胎体的表面中间。与现有技术相比,鱼脊型弹力轮胎的设计合理、结构简单、易加工、使用方便,可有效地减小轮胎与路面之间的摩擦,提高行驶速度,降低燃料消耗,延长轮胎使用寿命,并减少轮胎的维修费用。

内胎

中图分类号:TQ336.1+2 文献标识码:D

由慕建富申请的专利(专利号 99220716, 公布日期 2000-03-29)“内胎”涉及车用充气内胎。由于胎体为两只端头封闭的环形囊状胎体,在胎体封闭端头内侧 1~5 cm 处安装了气门嘴总成,更换内胎时无需拆下车轮;而修补内胎时,可将内胎直接取下修补,具有操作简便、省时省力的优点,特别适用于摩托车或自行车等轻便车辆。