

促进剂 NS 在斜交轮胎中的应用

邹明清, 高 扬, 李永炽, 彭跃斌, 赵婉媚

(广州珠江轮胎有限公司, 广东 广州 510828)

摘要:研究以促进剂 NS 替代促进剂 NOBS 在斜交轮胎胎面胶和帘布胶中的应用效果。试验结果表明, 以促进剂 NS 替代促进剂 NOBS, 在胶料硫化速度基本接近的情况下, 胶料的焦烧时间略有缩短, 硫化胶的物理性能和成品轮胎的耐久性能基本一致; 不仅可以改善生产环境、减少污染, 还能降低材料成本, 具有较好的经济效益和社会效益。

关键词:促进剂; 斜交轮胎; 胎面胶; 帘布胶

中图分类号: TQ330.38⁺5; U463.341⁺.3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-8171(2004)11-0665-05

国外橡胶助剂正向着高性能、无毒、无环境污染的方向发展。轮胎企业自觉顺应环保趋势, 尽量不使用有毒的助剂。我国对致癌性橡胶助剂所引发的健康和环境问题至今尚未引起高度重视, 如被欧美发达国家早已定论并停用的致癌性防老剂 D, 在我国其产销量仍占防老剂总量的 18%, 可见与发达国家差距之明显。在促进剂方面, 由于亚硝酸对健康的潜在危害, 传统的次磺酰胺类促进剂 NOBS 已在欧美、日本等国家被限制使用, 而环保型促进剂 NS 和 CZ 等品种日益受到重视, 用量不断增大, 这在我国情况却刚好相反。为了改善生产环境, 减少污染, 本工作研究以促进剂 NS 替代促进剂 NOBS 在斜交轮胎中的应用效果。

1 实验

1.1 原材料

促进剂 NS, 浅白色粒状, 江苏群发化工有限公司产品; 其它原材料均为我公司正常生产用原材料。

1.2 配方

(1) 胎面胶

试验配方: 生胶 100, 炭黑 53, 操作油 7, 活性剂 7, 防老剂 4.5, 硫化剂 2.2, 促进剂 NS 0.6, 其它 12.5。

正常生产配方促进剂采用 0.9 份 NOBS, 硫

化剂用量为 2.5 份, 其它均同试验配方。

(2) 帘布胶

试验配方: 生胶 100, 炭黑 45, 操作油 7.5, 活性剂 6.5, 防老剂 3, 硫化剂 2.85, 促进剂 NS 0.85, 其它 7。

正常生产配方促进剂采用 1.4 份 NOBS, 硫化剂用量为 3.2 份, 其它均同试验配方。

1.3 设备和仪器

XK-160 型开炼机, 广东湛江机械厂产品; XM-270 型密炼机, 大连冰山橡塑股份有限公司产品; GK-270 型密炼机, 益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品; 140 t 平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; MDR2000 型硫化仪, 美国埃迹法公司产品; XQ-250 型橡胶强力试验机, 上海液压泵厂产品; MH-74 型磨耗机和 ZND-1 型自动门尼粘度计, 上海化工机械四厂产品; 固特里奇压缩疲劳试验机, 北京中橡科达橡胶材料有限公司产品; 橡胶拉力疲劳试验机, 北京化工机械实验厂产品; 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。

1.4 试样制备

(1) 小配合试验胶料在开炼机中进行混炼。

(2) 大配合试验胶料分两段混炼, 一段混炼在 XM-270 型密炼机中进行, 转子转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 加料顺序为: 生胶、小料 → 炭黑 → 油 → 清扫 → 排胶; 二段加硫黄在 GK-270 型密炼机中进行, 转子转速为 $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 加料顺序为: 一段母炼胶、硫黄、促进剂 → 清扫 → 排胶。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

促进剂 NS 的理化分析结果见表 1。

表 1 促进剂 NS 的理化分析结果

项 目	实测值	企业标准
外观	浅白色粒状	浅白色粒状
加热减量(70 ℃×2 h)/%	0.1	≤0.5
熔点/℃	112	105.5~113.5
灰分质量分数	0.001	≤0.005

从表 1 可以看出,促进剂 NS 的各项理化分析结果均符合企业标准要求。

2.2 小配合试验

2.2.1 胎面胶

胎面胶小配合试验结果见表 2。

从表 2 可以看出,与正常生产配方胶料相比,试验配方胶料的硫化速度基本不变,但焦烧时间略有缩短;硫化胶的邵尔 A 型硬度略有减小,其它性能基本相当。

2.2.2 帘布胶

帘布胶小配合试验结果见表 3。

从表 3 可以看出,与正常生产配方胶料相比,试验配方胶料的硫化速度加快,焦烧时间略有缩短;硫化胶的回弹值、H 抽出力和粘合强度均有所提高,其它性能基本一致。经热空气老化后,试验配方胶料的拉断伸长率保持率和 H 抽出力提高。

2.3 大配合试验

2.3.1 胎面胶

胎面胶大配合试验结果见表 4。

从表 4 可以看出,与正常生产配方胶料相比,试验配方胶料的焦烧时间明显缩短,硫化速度加快,其它性能均与小配合试验结果相吻合。

2.3.2 帘布胶

帘布胶大配合试验结果见表 5。

从表 5 可以看出,与正常生产配方胶料相比,试验配方胶料的硫化速度基本接近,焦烧时间稍有缩短;硫化胶的回弹值略有增大。经热空气老化后,试验配方胶料的拉断伸长率保持率和 H 抽出力提高,这与小配合试验结果非常吻合。

2.4 工艺性能

(1)试验配方胶料的混炼工艺与正常生产配方胶料完全相同,且一切正常。

(2)在胎面复合挤出工艺中胶料的热炼、供胶

表 2 胎面胶小配合试验结果

项 目	试验配方				正常生产配方	
门尼焦烧时间(120 ℃)/min	32.2				39.1	
硫化仪数据(140 ℃)						
t ₁₀ /min	9.5				10.8	
t ₉₀ /min	25.5				25.7	
硫化时间(140 ℃)/min	30	40	70	30	40	70
邵尔 A 型硬度/度	63	63	64	64	64	65
300%定伸应力/MPa	8.5	9.1	8.8	8.8	9.2	9.1
拉伸强度/MPa	19.4	20.4	20.2	19.4	20.2	19.8
拉断伸长率/%	552	562	520	536	544	510
拉断永久变形/%	23	21	20	23	19	19
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		134	131		134	130
阿克隆磨耗量/cm ³		0.11	0.13		0.11	0.12
屈挠龟裂等级(100 万次)		1,2			1,2	
100 ℃×48 h 热空气老化后						
拉伸强度变化率/%		-27.5	-30.2		-28.2	-30.3
拉断伸长率变化率/%		-29.5	-28.1		-30.9	-27.8
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		110	103		110	100
阿克隆磨耗量/cm ³		0.20	0.21		0.20	0.22

表 3 帘布胶小配合试验结果

项 目		试验配方				正常生产配方			
门尼焦烧时间(120 ℃)/min		21.00				24.25			
硫化仪数据(140 ℃)									
t_{10} /min		6.3				7.1			
t_{90} /min		17.7				18.4			
硫化时间(140 ℃)/min	20	30	40	60	20	30	40	60	
邵尔 A 型硬度/度	65	66	66	66	67	67	66	67	
300%定伸应力/MPa	12.1	12.5	12.7	12.9	11.7	13.0	13.0	12.9	
拉伸强度/MPa	25.9	26.4	26.3	24.8	26.7	25.8	26.3	25.4	
拉断伸长率/%	532	548	528	500	560	528	528	512	
拉断永久变形/%	26	32	26	22	30	28	32	26	
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		154		146		157		142	
回弹值/%		54				52			
H 抽出力/N		271.9				268.9			
粘合强度/(kN·m ⁻¹)		13.4				12.4			
100 ℃×48 h 热空气老化后									
拉伸强度变化率/%		-17.8				-14.7			
拉断伸长率变化率/%		-24.8				-28.8			
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		128				140			
H 抽出力/N		253.8				241.3			
粘合强度/(kN·m ⁻¹)		10.4				10.2			

表 4 胎面胶大配合试验结果

项 目		试验配方				正常生产配方			
门尼焦烧时间(120 ℃)/min		34.2				42.2			
硫化仪数据(140 ℃)									
M_L /(N·m)		2.32				2.24			
M_H /(N·m)		13.91				13.76			
t_{10} /min		9.8				11.2			
t_{90} /min		24.7				25.8			
硫化时间(140 ℃)/min	30	40	70	30	40	70			
邵尔 A 型硬度/度	63	64	64	64	65	65			
300%定伸应力/MPa	9.1	9.2	9.7	9.2	9.5	9.8			
拉伸强度/MPa	19.4	20.6	20.1	19.6	20.4	20.4			
拉断伸长率/%	552	572	556	544	560	548			
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		134	131		134	135			
阿克隆磨耗量/cm ³		0.11	0.12		0.10	0.11			
回弹值/%		39			39				
屈挠龟裂等级(100 万次)		1,2			1,2				
压缩疲劳试验 ¹⁾									
温升/℃		46.1				47.8			
永久变形/%		10.6				10.9			
100 ℃×48 h 热空气老化后									
拉伸强度变化率/%		-18.4				-18.6			
拉断伸长率变化率/%		-37.8				-38.6			
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		113				115			
阿克隆磨耗量/cm ³		0.18				0.19			

注:1)试验条件为负荷 1.0 MPa,冲程 5.71 mm,温度 55 ℃。

表 5 帘布胶大配合试验结果

项 目		试验配方					正常生产配方		
门尼焦烧时间(120 ℃)/min		18.1					19.7		
硫化仪数据(140 ℃)									
$M_L/(N \cdot m)$		1.77					1.69		
$M_H/(N \cdot m)$		13.72					14.07		
t_{10}/min		4.6					5.0		
t_{90}/min		15.7					15.6		
硫化时间(140 ℃)/min	20	30	40	60	20	30	40	60	
邵尔 A 型硬度/度	63	64	64	64	64	63	64	64	
300%定伸应力/MPa	11.4	12.9	13.8	13.5	12.8	12.7	14.5	12.9	
拉伸强度/MPa	25.1	25.2	25.1	24.8	25.4	25.9	25.8	24.5	
拉断伸长率/%	544	534	504	498	528	540	508	572	
拉断永久变形/%	26	24	22	20	26	26	24	22	
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		140		142		146		142	
回弹值/%		56				54			
H 抽出力/N		234.0				237.7			
粘合强度/(kN·m ⁻¹)		10.2				10.8			
100 ℃×48 h 热空气老化后									
拉伸强度变化率/%		-18.7					-18.5		
拉断伸长率变化率/%		-28.1					-29.6		
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		123					126		
H 抽出力/N		212.8					204.5		
粘合强度/(kN·m ⁻¹)		8.8					8.6		

正常。在冬季或气温不太高的时候挤出胎面正常;但在气温最高的 6~8 月份,由于试验配方胶料的焦烧时间较正常生产配方胶料有所缩短,因此掺用返回胶时会出现焦烧现象,但通过采取适当措施,如增大防焦剂 CTP 用量,严格控制胎面胶的加硫黄、排胶温度和返回胶掺用量等可以解决。

(3)帘布胶压延工艺正常,未见胶料焦烧现象。

2.5 成品试验

以试验配方生产 10.00—20 16PR 轮胎,对其胎面胶的物理性能进行测试,结果见表 6。

从表 6 可以看出,试验配方胎面胶与正常生产配方胎面胶相比,老化前的物理性能及老化后拉伸强度和拉断伸长率变化率基本一致,老化后的撕裂强度稍有提高。

对 10.00—20 16PR 成品轮胎各帘布层间的粘合强度进行测试,结果见表 7。从表 7 可以看出,试验轮胎各帘布层间的粘合强度与正常生产轮胎基本接近。

10.00—20 16PR 成品轮胎的耐久性试验(速

表 6 成品轮胎胎面胶的物理性能

项 目	试验配方		正常生产配方	
	中层	下层	中层	下层
邵尔 A 型硬度/度	62	62	60	62
300%定伸应力/MPa	10.9	10.9	10.8	10.4
拉伸强度/MPa	20.9	20.6	20.9	20.7
拉断伸长率/%	510	508	504	516
拉断永久变形/%	16	16	16	18
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	133	134	128	133
阿克隆磨耗量/cm ³	0.13		0.12	
100 ℃×48 h 热空气老化后				
拉伸强度变化率/%	-12.4	-12.1	-11.5	-11.1
拉断伸长率变化率/%	-23.1	-23.2	-21.4	-24.0
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	128	127	120	121

表 7 成品轮胎各帘布层间

的粘合强度		kN · m ⁻¹
部 位	试验轮胎	正常生产轮胎
帘布层间		
2-3 层	8.3	8.4
3-4 层	9.8	10.1
4-5 层	10.0	10.2
5-6 层	9.2	8.8
6-7 层	11.0	10.6
7-8 层	13.1	13.2
帘布层-缓冲层	12.8	12.4
缓冲层-缓冲层	不开	不开
缓冲层-胎面	不开	不开
帘布层-胎侧	14.8	15.2

度为 $50 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$, 47 h 后每 10 h 负荷增大 10%) 结果为: 试验轮胎的累计行驶时间为 112.1 h, 正常生产轮胎的累计行驶时间为 112.3 h, 二者基本一致。

3 结论

(1) 以促进剂 NS 替代促进剂 NOBS 用于斜交轮胎胎面胶和帘布胶中, 在胶料硫化速度基本接近的情况下, 胶料的焦烧时间有所缩短; 在炎热

的季节里, 胎面胶的加工安全性有所下降, 但通过采取适当措施可以得到解决。

(2) 以促进剂 NS 替代促进剂 NOBS 用于斜交轮胎胎面胶和帘布胶中, 硫化胶的物理性能和成品轮胎的耐久性能基本无变化。

(3) 以促进剂 NS 替代促进剂 NOBS, 不仅可以改善生产环境、减少污染, 还能降低材料成本, 具有较好的经济效益和社会效益。

第 13 届全国轮胎技术研讨会论文

Application of accelerator NS in bias ply tire

ZOU Ming-qing, GAO Yang, LI Yong-zhi, PENG Yue-bin, ZHAO Wan-mei

(Guangzhou Pear River Tire Co., Ltd, Guangzhou 510828, China)

Abstract: The application of accelerator NS instead of NOBS in the tread and carcass ply compounds of bias ply tire was investigated. The results showed that the similar curing rate was obtained by using NS in the tread and carcass ply compounds instead of NOBS, but the scorch time reduce somewhat; the physical properties of vulcanizate and the endurance of finished tire changed little; and the pollution of production environment improved significantly and the material cost reduced, thus the better economic and social benefits were obtained.

Keywords: accelerator; bias ply tier; tread compound; carcass ply compound

印度轮胎市场分析

中图分类号: TQ336.1 文献标识码: D

英国《国际轮胎技术》2004 年第 1 期 40 页报道:

印度轮胎年销售量为 5 110 万条, 销售额为 27 亿美元, 约占世界轮胎总销售额的 4%。一些印度轮胎公司已跨入世界轮胎公司 20 强。

2003 年印度生产载重轮胎 1 060 万条, 以价值和重量计算, 占轮胎总产量的 62%。但是, 以数量计算, 摩托车轮胎产量最大, 为 1 620 万条, 加上小型摩托车轮胎 923 万条和机器脚踏车轮胎 16 万条, 印度两轮车轮胎产量约占该国轮胎总产量的 1/2。与之相比, 轿车轮胎产量为 934 万条, 占轮胎总产量的 17.5%。轻载轮胎、吉普车轮胎和农业拖拉机轮胎分别为 314 万、143 万和 190 万条, 共计约占轮胎总产量的 12%。

印度轮胎工业雇员有 15 万人, 2003 年消耗

该国生产的一半 NR——35.5 万 t。2003 年印度轮胎工业消耗 SR 113.5 万 t, 它们主要来自韩国、中国台湾、日本和土耳其。

印度轮胎工业使用的钢丝和聚酯帘线都是国产的, 但是 2004 年 2 月初, 贝卡尔特在印度建立了其第 1 家钢帘线厂, 年产能力为 5 000 t, 而且随着市场需求的增大还可以扩建。

印度轿车销量在迅猛增长, 载重车和轿车轮胎正由斜交结构向子午线结构转变。轿车轮胎子午化率已由 1999 年的 51% 增长到 75%, 而原配胎的子午化率已达到 100%。轻载轮胎的子午化率为 10%, 但载重轮胎的子午化进程较慢, 目前只有 2%。随着新国道的建设和公路网的重大改善、新一代载重车的面市以及限制超载法规的出台, 子午线轮胎的比例有望进一步增大。

(涂学忠摘译)