

聚合物包覆硫黄的制备及其在子午线轮胎胎面胶中的应用

王 婷¹, 陆 铭¹, 王永伟¹, 张建军², 李花婷¹

(1. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143; 2. 沈阳橡胶研究设计院有限公司, 辽宁 沈阳 110021)

摘要: 分别以乙烯基树脂和改性聚氨酯为包覆壁材制备4种聚合物包覆硫黄产品, 对其进行扫描电子显微镜分析, 并研究其在轮胎胎面胶中的应用。结果表明: 硫黄表面有明显的包覆层; 用于胎面胶配方时采用聚合物包覆硫黄的混炼胶的加工性能、硫化特性以及硫化胶的物理性能与采用不溶性硫黄IS-7020的胶料相当。

关键词: 聚合物; 包覆; 硫黄; 胎面胶; 子午线轮胎

中图分类号: U463.341⁺.6; TQ330.38⁺5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8171(2016)08-0463-04

普通硫黄和不溶性硫黄是轮胎和橡胶制品的常用硫化剂。普通硫黄在橡胶混炼过程中易出现喷霜现象, 会改变胶料或制品的表面状态和组成, 进而降低半成品的工艺性能; 而不溶性硫黄的化学稳定性和热稳定性较差, 易转化为普通硫黄, 且价格昂贵、生产工艺复杂。因此, 北京橡胶工业研究设计院采用微胶囊包覆技术自主开发了新型硫化剂——聚合物包覆硫黄。

聚合物包覆硫黄是以高分子聚合物为包覆壁材, 普通硫黄为芯材的具有高热稳定性、高分散、高含量的新型硫化剂。由于其壁材在混炼温度下仍能保持基本物理化学状态, 有效地保护芯材物质, 使其避免了过早硫化交联, 从而消除了混炼胶的喷霜现象, 并弥补了不溶性硫黄高温不稳定的缺点。而在硫化温度下, 聚合物包覆硫黄的壁材随温度的升高而破裂, 并释放出硫黄分子, 完成橡胶硫化。因此, 聚合物包覆硫黄具有良好的热稳定性和硫黄释放可控性, 不仅可消除混炼胶喷霜现象, 还可以降低成本、简化工艺, 有望替代不溶性硫黄。本工作分别以乙烯基树脂和改性聚氨酯为包覆壁材制备4种聚合物包覆硫黄产品, 对其进行扫描电子显微镜(SEM)分析, 并研究其在子午线轮胎胎面胶中的应用。

作者简介: 王婷(1981—), 女, 山西晋城人, 北京橡胶工业研究设计院工程师, 硕士, 主要从事橡胶助剂开发及应用评价工作。

1 实验

1.1 主要原材料

聚合物包覆硫黄, 实验室自制; 丁苯橡胶(SBR), 牌号1500, 中国石油兰州石油化工公司产品; 不溶性硫黄IS-7020, 上海京海化工有限公司产品; 普通硫黄, 国药集团化学试剂北京有限公司产品; 炭黑N375, 青岛德固赛化学有限公司产品; 硬脂酸, 印度尼西亚产品; 氧化锌, 石家庄龙力化工有限公司产品; 防老剂4020和RD, 中石化南京化学有限公司产品; 促进剂NS, 东北助剂化工有限公司产品。

1.2 配方

胎面胶配方为: SBR1500 100, 炭黑N375 50, 氧化锌 4, 硬脂酸 2, 芳烃油 5, 增粘树脂 5, 防老剂4020 2, 防老剂RD 1, 防护蜡 1, 促进剂NS 1.8, 硫黄(变品种) 1.875。

配方M0—M4中硫黄品种分别为: 不溶性硫黄IS-7020; 包覆硫黄1[#], 2[#], 3[#]和4[#]。

1.3 主要设备和仪器

Banbury密炼机, 英国法雷尔公司产品; XK-160A型开炼机, 上海橡胶机械厂产品; 框式平板硫化机, 浙江和孚橡胶机械厂产品; M200E型橡胶门尼粘度仪和C2000E橡胶无转子硫化仪, 北京市友深电子仪器有限公司产品; 电子式拉力机, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; LAT 100室内湿滑

磨耗机,荷兰VMI公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 聚合物包覆硫黄

以乙烯基树脂为壁材,分别采用复凝聚法、界面聚合法和原位聚合法^[1-3]制备壁材质量分数为0.20的聚合物包覆硫黄,记为包覆硫黄1[#]、2[#]和3[#];以改性聚氨酯为壁材,采用原位聚合法制备壁材质量分数为0.20的聚合物包覆硫黄,记为包覆硫黄4[#]。

1.4.2 硫化胶

在密炼机上塑炼生胶,依次加入氧化锌、硬脂酸和防老剂等小料,再加入炭黑N375,混炼均匀后排胶;在开炼机上加入硫黄和促进剂,薄通6次出片。胶料置于平板硫化机中硫化,硫化条件为150℃×25 min。

1.5 性能测试

(1) 聚合物壁材的软化点采用熔点测定仪进行测定^[4]。

(2) SEM分析。采用SEM观察普通硫黄、不溶性硫黄、聚合物包覆硫黄产品的外观形貌,通过表面形貌及颗粒尺寸的比较和分析来表明硫黄粒子包覆前后的变化^[5]。

(3) 混炼胶和硫化胶的性能测试按照相关国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 聚合物包覆硫黄产品分析

2.1.1 聚合物壁材软化点的测试

聚合物壁材软化点的测试结果为:乙烯基树脂壁材的软化点为125~128℃,改性聚氨酯壁材的软化点为127~130℃。根据工艺要求,聚合物包覆硫黄壁材的软化点需要在125~135℃间,乙烯基树脂和改性聚氨酯的软化点均在此区间。由此可见,在胶料的混炼、压延和挤出过程中,聚合物包覆硫黄产品能够保持稳定状态,使硫黄不至于过早释放,而当胶料进行硫化时,聚合物壁材可以迅速熔化破裂,能够保证硫黄与橡胶交联反应的正常进行。

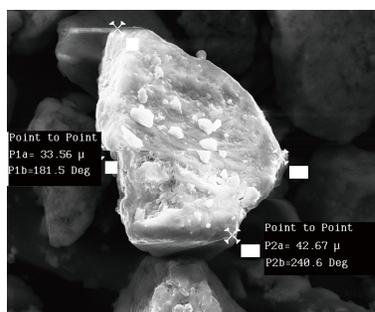
2.1.2 SEM分析

图1~3示出了普通硫黄、不溶性硫黄IS-7020和聚合物包覆硫黄的SEM照片。



放大1 500倍

图1 普通硫黄的SEM照片

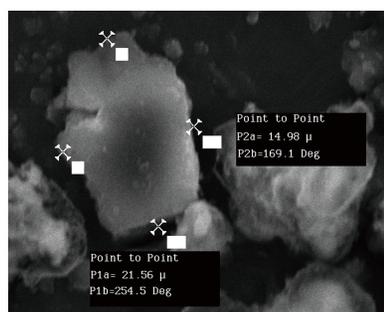


放大1 500倍

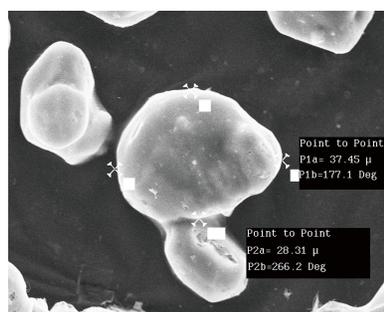
图2 不溶性硫黄IS-7020的SEM照片

从图1和2可以看出,普通硫黄表面有明显的棱角;不溶性硫黄IS-7020表面粗糙且呈不规则状。从图3(a)~(c)可以看出:乙烯基树脂做壁材时,包覆硫黄1[#]表面不够圆滑,大体上呈椭圆形,可以看到表面有包覆层;包覆硫黄2[#]呈椭圆形,表面有清晰的包覆层,且有结团现象;包覆硫黄3[#]表面有许多树脂结晶,呈不规则形,个别包覆层不完整。从图3(d)可以看出,改性聚氨酯作壁材时,包覆硫黄4[#]表面光滑,呈椭圆形,表面覆盖了均匀的包覆层,且团聚现象不明显。

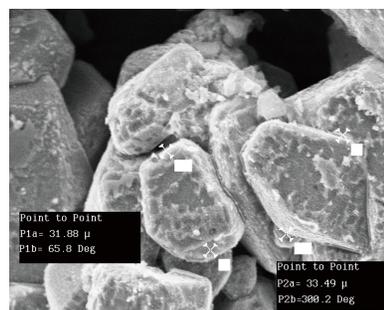
造成以上4种聚合物包覆硫黄产品包覆效果不同的原因可能是包覆方法不同。包覆硫黄1[#]采用复凝聚法制备,其微胶囊的形成主要是依靠沉降剂使乙烯基树脂乳液凝聚成囊,因此产品外观形状不够圆滑。包覆硫黄2[#]采用界面聚合法制备,通过乳化剂形成乙烯基树脂/水乳液,使硫黄乳化以及乙烯基树脂在液滴表面形成聚合物膜,故产品呈椭圆形,但由于在反应过程中影响分散状态的因素较多,较难控制,使得产品有结团现象。包覆硫黄3[#]和包覆硫黄4[#]均采用原位聚合法,其关键是在溶剂中单体可溶、聚合物不可溶,当硫黄加入



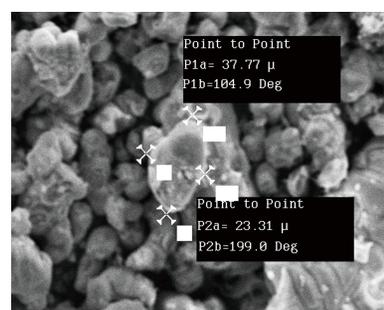
(a) 1#(放大1 500倍)



(b) 2#(放大1 500倍)



(c) 3#(放大1 000倍)



(d) 4#(放大500倍)

图3 包覆硫黄的SEM照片

含单体的溶剂中时,可以很好地分散,而后通过引发剂的作用使单体形成聚合物并包覆硫黄,因此这种方法制备的产品包覆层清晰,效果良好。

2.2 胎面胶性能

2.2.1 混炼胶性能

混炼胶的门尼粘度和硫化特性见表1。

表1 混炼胶的门尼粘度和硫化特性

项 目	M0	M1	M2	M3	M4
门尼粘度					
[ML(1+4) 100 °C]	52	55	54	54	56
硫化仪数据(150 °C)					
M_L /(dN·m)	7.92	8.20	8.23	8.23	8.18
M_H /(dN·m)	26.82	28.92	29.63	30.23	27.94
ΔM /(dN·m)	18.90	20.72	21.40	22.00	19.76
t_{10} /min	7.52	7.75	7.77	7.60	8.05
t_{90} /min	14.67	15.98	14.75	14.43	16.25

从表1可以看出:5个配方混炼胶的门尼粘度相差不大,加工性能相当;M0配方混炼胶的 ΔM 小于M1—M4配方,说明聚合物包覆硫黄提高了胶料的交联程度;M0配方的 t_{10} 值最小,M4配方的 t_{10} 值最大,表明与其他配方胶料相比,M4配方胶料具有较好的焦烧安全性。因此,相比不溶性硫黄IS-7020,采用聚合物包覆硫黄的胶料混炼胶加工性能相当,而焦烧安全性略好。

2.2.2 硫化胶性能

硫化胶物理性能测试结果见表2。

表2 硫化胶物理性能测试结果

项 目	M0	M1	M2	M3	M4
邵尔A型硬度/度	64	65	65	65	66
100%定伸应力/MPa	2.12	2.31	2.44	2.49	2.48
300%定伸应力/MPa	10.5	10.8	11.7	12.1	11.2
500%定伸应力/MPa	20.5	20.9	22.2	22.9	22.1
拉伸强度/MPa	20.2	23.6	23.4	21.5	23.7
拉断伸长率/%	504	554	561	508	550
拉断永久变形/%	20	14	16	18	16
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	51	54	52	52	54
回弹值/%	43	43	44	43	43
压缩疲劳试验 ¹⁾					
终动压缩率/%	10.9	10.3	9.0	9.5	11.2
压缩疲劳温升/°C	36.6	36.6	36.2	35.4	34.3
永久变形/%	4.1	3.7	3.4	1.3	4.5
6级屈挠次数×10 ⁻⁴	27.0	26.0	27.0	28.5	31.0
滚动损失/(J·r ⁻¹)	1.64	1.57	1.67	1.63	1.63
动态变形/mm	23.4	24.2	25	24.9	24.8
动态生热/°C	13.5	13.9	13.1	13.3	12.3
抗湿滑性指数(20 °C)	100	100.7	100.1	101.3	100.4
耐磨性能指数 ²⁾					
综合条件	100	106.3	106.3	110.2	106.1

续表2

项 目	M0	M1	M2	M3	M4
苛刻条件	100	99.7	100.2	114.0	101.6
100 °C × 48 h老化后					
邵尔A型硬度/度	74	73	74	75	73
100%定伸应力/MPa	3.25	3.33	3.73	4.06	3.85
300%定伸应力/MPa	13.9	14.1	15.6	17.0	16.4
拉伸强度/MPa	20.5	23.0	21.4	22.5	23.5
拉伸伸长率/%	424	466	405	386	401
拉断永久变形/%	10	10	12	12	16

注:1)试验条件为冲程 4.45 mm,负荷 1.00 MPa,室温 55 °C。2)综合条件为倾角 9°,速度 10 km · h⁻¹;苛刻条件为倾角 16°,速度 25 km · h⁻¹。

从表2可以看出,与不溶性硫黄IS-7020相比,采用聚合物包覆硫黄的胎面胶具有以下特点:

(1)老化前后的邵尔A型硬度相差不大;(2)老化前后的100%和300%定伸应力以及拉伸强度均略有提高;(3)撕裂强度和弹性相当;(4)以改性聚氨酯为壁材的包覆硫黄能够明显降低硫化胶的压缩疲劳温升;(5)耐屈挠龟裂性能相当或略优;(6)滚动损失和抗湿滑性能相当;(7)综合条件下的耐磨性能较好,苛刻条件下M3和M4配方硫化胶的耐磨性略优于其他胶料。

综上所述,在子午线轮胎胎面胶配方中采用聚合物包覆硫黄的硫化胶性能与采用不溶性硫黄

IS-7020的硫化胶性能大体相当,部分性能略优。

3 结论

(1)乙烯基树脂和改性聚氨酯壁材的软化点范围为125~135 °C,能够满足橡胶混炼、压延和挤出的加工工艺要求。

(2)SEM分析表明,乙烯基树脂和改性聚氨酯可以较好地包覆硫黄。

(3)胎面胶配方中采用聚合物包覆硫黄,混炼胶的加工性能和硫化特性以及硫化胶的物理性能与采用不溶性硫黄IS-7020的配方胶料相当。

参考文献:

- [1] 张泽江,梅秀娟,徐成华,等. 纳米Mg-Al层状双氢氧化物表面包覆SiO₂纳米膜的研究[J]. 中国科学B辑:化学,2004,34(6):454-459.
- [2] 冯薇,王申,王丽. 原位聚合法制备酞菁绿G 颜料微胶囊[J]. 精细化工,2002,19(9):538-540.
- [3] 吕建平,梁亚平. 微胶囊包覆改善阻燃剂六溴环十二烷的热稳定性[J]. 高分子材料科学与工程,2007,23(5):223-226.
- [4] 汪关才,胡小平,卢忠远,等. 微胶囊包覆磷酸铵盐的制备、表征及在UPR中的阻燃抑烟性能研究[J]. 精细化工,2007,24(2):109-113.
- [5] 韩路路,毕良武,赵振东,等. 微胶囊的应用与表征方法研究进展[J]. 化工新型材料,2013,41(9):178-180.

收稿日期:2016-03-17

Preparation of Polymer-encapsulated Sulfur and Its Application in Tread Compound of Radial Tire

WANG Ting¹, LU Ming¹, WANG Yongwei¹, ZHANG Jianjun², LI Huating¹

(1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China; 2. Shenyang Research and Design Institute of Rubber Co. Ltd, Shenyang 110021, China)

Abstract: In this article, 4 types of polymer-encapsulated sulfur product were prepared by vinyl ester resin and modified PU as the shell and analyzed by Scanning Electron Microscope (SEM). The encapsulated sulfur was then studied in the tread compound of radial tires. The SEM test results clearly showed coated layers on the surface of the polymer-encapsulated sulfur products. When these products were used in radial tire tread formula, the processability and curing characteristics of the mixed compound and physical properties of the vulcanizate were similar to the compound with insoluble sulfur IS-7020.

Key words: polymer; encapsulation; sulfur; tread compound; radial tire

启事 《中国橡胶工业百年》纪念册每本定价496元,同时赠送《中国橡胶工业百年》纪录片光盘,有需要者请与本刊编辑部联系。