

后硫化稳定剂HTS在带束层胶中的应用研究

陈立, 黄大业, 陆晓祺, 戴恺晨, 王丹灵

(中策橡胶集团有限公司, 浙江 杭州 310018)

摘要: 研究不同炼胶工艺条件下后硫化稳定剂HTS对带束层胶性能以及胶料与钢丝帘线粘合强度的影响。结果表明: 加入后硫化稳定剂HTS可以明显提高胶料的弹性模量; 混炼时的温度对后硫化稳定剂HTS的活性有较大影响, 在145℃活化温度下, 胶料老化前后的抗撕裂性能最佳, 与钢丝帘线的粘合强度也达到最大值。

关键词: 后硫化稳定剂HTS; 带束层胶; 弹性模量; 抗撕裂性能; 粘合强度

中图分类号: TQ330.38⁺5

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2021)09-0557-03

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2021.09.0557



OSID 开放科学标识码
(扫码与作者交流)

带束层胶配方一般采用天然橡胶(NR)和高硫低促硫化体系, 因此在硫化过程中硫黄交联键的返原不可避免的问题。采用有效或半有效硫化体系硫化, 可减少多硫键生成量, 增大具有更高稳定性的双硫键和单硫键生成量。该方法虽然可使胶料的抗硫化返原性得到提高, 但焦烧安全性、胶料的耐屈挠疲劳性能和强度会受到部分损害, 且由于硫化速度快, 总硫含量低, 故与金属的粘合性能较差^[1-4]。

在带束层胶料中使用后硫化稳定剂HTS($C_6H_{12}S_4O_6Na_2 \cdot 2H_2O$, 二水合六亚甲基-1,6-二硫代硫酸二钠盐)可提高硫化胶的耐热、耐老化、抗硫化返原和耐疲劳性能, 还可以提高胶料与钢丝帘线的粘合强度^[5-8]。其抗硫化返原的机理是通过分子直接参与硫化反应, 将分子中较长且具有柔性的六亚甲基嵌入橡胶分子间的硫原子交联键, 赋予硫化胶热作用下的良好耐屈挠性能。

本工作研究不同炼胶工艺条件下后硫化稳定剂HTS对胶料性能及其与钢丝帘线粘合强度的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 泰国产品; 炭黑N326, 上海卡博特化工有

作者简介: 陈立(1993—), 男, 安徽安庆人, 中策橡胶集团有限公司工程师, 硕士, 主要从事轮胎配方开发和技术管理工作。

E-mail: 1044217808@qq.com

限公司产品; 环保芳烃油(TDAE), 宁波汉圣化工有限公司产品; 后硫化稳定剂HTS, 凯润新材料科技有限公司产品。

1.2 配方

配方A: NR 100, 炭黑N326 60, 其他27.3。

配方B, C, D和E多加入0.7份后硫化稳定剂HTS, 其他组分及用量同配方A。

1.3 主要设备和仪器

PHM-2.2型密炼机, 璧宏机械工业股份有限公司产品; S(X)K-160型开炼机, 上海市拓林轻化机械厂产品; GT-M2000型硫化仪和GT-TS-2000-M型电子拉力机, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; RPA2000橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 混炼工艺

配方A, B, C, D和E胶料均采用3段混炼工艺, 在PHM-2.2型密炼机上进行, 填充因数为0.65, 转子转速为 $55 r \cdot min^{-1}$ 。其中配方B中的后硫化稳定剂HTS在三段(加硫)混炼时加入, 配方C, D和E中的后硫化稳定剂HTS均在一段混炼时加入且排胶温度分别为130, 145和160℃。

一段混炼工艺为: 加入NR塑炼30 s→加炭黑N326、TDAE、癸酸钴等→压压砣至110℃→提压砣清扫→压压砣至145℃→排胶, 在开炼机上出片后停放24 h。

二段混炼工艺为:加入一段混炼胶→压压砣至110℃→提压砣→压压砣至145℃→排胶,在开炼机上出片后停放24 h。

三段(加硫)混炼工艺为:加入二段混炼胶、硫黄、促进剂等→压压砣至80℃→提压砣清扫→压压砣至95℃→排胶,在开炼机上出片后停放24 h待用。

1.5 性能测试

胶料的弹性模量(G')采用RPA2000橡胶加工分析仪测试,条件为:温度 160℃,预热时间 0.2 min,应变 42%,1.67 Hz下进行0~26 min的时间扫描。

胶料其余各项性能均按照相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度和门尼焦烧时间

胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间如表1所示。

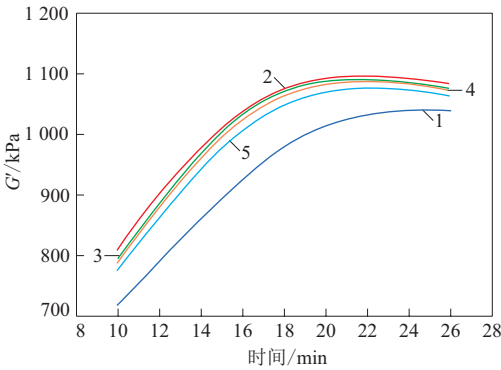
项 目	配方编号				
	A	B	C	D	E
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	89	90	91	99	99
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	10.8	11.4	11.1	12.0	11.7

从表1可以看出:后硫化稳定剂HTS在混炼时加入对胶料的流动性影响较大,其活性与温度有较大相关性;加入后硫化稳定剂HTS,胶料的门尼焦烧时间明显延长。

2.2 弹性模量

胶料在时间扫描下的 G' 变化曲线如图1所示。

从图1可以看出:随着时间的延长,配方A—E胶料的 G' 均呈上升趋势;配方A胶料的 G' 最低,后硫化稳定剂HTS的加入可以明显提高胶料的 G' ;在加硫段加入后硫化稳定剂HTS对 G' 的提高效果最突出;在混炼段加入后硫化稳定剂HTS也可提高胶料的 G' ,但混炼温度对后硫化稳定剂HTS的活性有较大影响。后硫化稳定剂HTS被活化后,与橡胶中共轭二烯或三烯发生反应,生成热稳定性好、柔性好的长C—C交联键,补偿硫化返原造成的硫交联键损失。



1—配方A;2—配方B;3—配方C;4—配方D;5—配方E。

图1 胶料在时间扫描下的 G' 变化曲线

2.3 物理性能

胶料的物理性能测试结果如表2所示。

表2 胶料的物理性能

项 目	配方编号				
	A	B	C	D	E
邵尔A型硬度/度	75	76	77	76	76
100%定伸应力/MPa	4.20	4.60	4.53	4.53	4.20
300%定伸应力/MPa	14.61	15.47	15.28	15.95	14.98
拉伸强度/MPa	22.04	21.76	21.52	22.33	22.21
拉断伸长率/%	448	458	480	437	508
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	86	78	79	92	78
100℃×48 h热老化后					
邵尔A型硬度/度	83	84	84	84	85
100%定伸应力/MPa	8.80	9.53	8.93	9.84	8.83
拉伸强度/MPa	12.83	11.63	12.06	11.04	11.30
拉断伸长率/%	142	124	132	113	126
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	25	26	26	33	30

注:硫化条件为160℃×15 min。

从表2可以看出:对比配方A与B胶料,加入后硫化稳定剂HTS对胶料的物理性能影响很小;在一段混炼时加入后硫化稳定剂HTS的配方D(活化温度为145℃)胶料的撕裂强度有较大提高。

2.4 钢丝粘合力

胶料的钢丝3915175W粘合力测试结果如表3所示。

从表3可以看出:配方A与B胶料相比,加入后硫化稳定剂HTS胶料的热老化后的粘合力从527.87 N提高至624.04 N,提高18.22%;配方D胶料老化前、热老化后和盐水老化后的粘合力最大。这说明145℃下后硫化稳定剂HTS的活性最佳,可在胶料中发挥提高胶料与钢丝帘线粘强度的作用。

表3 钢丝3915175W粘合力测试结果

N

项 目	配方编号				
	A	B	C	D	E
第1次	729.81	718.66	754.60	755.60	674.71
第2次	650.88	734.89	753.15	732.34	792.42
第3次	517.48	521.68	524.97	647.70	559.13
第4次	529.69	538.21	588.97	584.56	518.20
第5次	580.39	550.03	503.27	553.62	538.95
平均值	601.65	612.69	624.99	654.76	616.68
100℃×48 h热老化后					
第1次	605.85	644.82	607.49	605.21	540.94
第2次	604.21	686.35	665.24	714.56	677.37
第3次	459.15	561.90	530.20	622.26	551.01
第4次	496.90	602.38	536.72	591.38	514.45
第5次	473.22	604.74	539.95	584.87	560.87
平均值	527.87	620.04	575.92	623.66	568.93
168 h盐水老化后 ¹⁾					
第1次	750.33	699.17	628.50	670.67	659.08
第2次	676.44	669.74	708.54	787.17	738.66
第3次	482.81	526.05	260.56	647.98	522.66
第4次	491.90	499.71	280.75	591.57	484.24
第5次	538.82	554.27	336.10	652.32	504.59
平均值	588.06	589.79	442.89	669.94	581.85

注:硫化条件为160℃×15 min;1)氯化钠溶液质量分数为0.05。

3 结论

(1)在带束层胶中加入后硫化稳定剂HTS,胶料的门尼粘度增大,门尼烧焦时间延长,但在一段混炼时加入后硫化稳定剂HTS,需注意混炼工艺条件,排胶温度设置过高会对后硫化稳定剂HTS

的活性产生影响,导致其提前分解和活化,对胶料的流动性和压延生产时的工艺安全性产生不利影响。

(2)加入后硫化稳定剂HTS后,胶料的 G' 提升;在145℃下后硫化稳定剂HTS活性最佳,胶料老化前后的抗撕裂性能最佳,与钢丝帘线的粘合强度也达到最大值,其他物理性能变化不大。

参考文献:

- [1] 郭金,赵国利,杨卫亚,等.聚苯胺的用量对氯丁橡胶的硫化与力学性能的影响[J].塑料科技,2020,48(6):65-68.
- [2] 刘永强,姜斌,慈婷楠,等.抗硫化返原剂在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用[J].轮胎工业,2019,39(8):95-98.
- [3] 田安平.天然橡胶硫化返原性能的研究及改善[D].青岛:青岛科技大学,2017.
- [4] 季成官.三种抗硫化返原剂对NR胶料性能的影响[J].内蒙古石油化工,2017,43(9):45-46.
- [5] 程永悦.后硫化稳定剂DURALINK HTS[C].第二届全国橡胶助剂生产及应用技术交流会论文集.北京:全国橡胶工业信息总站,2003:222-231.
- [6] 徐世传.抗硫化返原性能评价方法的研究[J].橡胶科技,2015,13(6):14-18.
- [7] 潘弋人,刘华侨,张萌,等.硫化体系对胶料耐屈挠性能的影响[J].橡胶工业,2019,66(11):835-838.
- [8] 叶剑雄.抗硫化返原剂AT-FZ在轮胎胎面胶中的应用[C].第八届全国橡胶工业新材料技术论坛暨2008年橡胶助剂专业委员会会员大会论文集.北京:中国橡胶工业协会,2008:179-182.

收稿日期:2021-04-01

Application of Post-vulcanization Stabilizer HTS in Belt Compound

CHEN Li, HUANG Daye, LU Xiaoqi, DAI Kaichen, WANG Danling

(Zhongce Rubber Group Co., Ltd., Hangzhou 310018, China)

Abstract: The effects of the post-vulcanization stabilizer HTS on the properties of the belt compound and the adhesive strength between the compound and the steel cord under different mixing process conditions were studied. The results showed that the addition of the post-vulcanization stabilizer HTS could significantly increase the elastic modulus of the compound, and the temperature during mixing had a greater influence on the activity of the post-vulcanization stabilizer HTS. At the activation temperature of 145℃, the tear resistance of the compound before and after aging was the best, and the adhesive strength with the steel cord also reached the maximum.

Key words: post-vulcanization stabilizer HTS; belt compound; elastic modulus; tear resistance; adhesive strength