

多功能交联剂WY988在输送带覆盖胶中的应用

曲成东

(无锡宝通科技股份有限公司, 江苏 无锡 214112)

摘要:研究多功能交联剂WY988在输送带覆盖胶中的应用。结果表明:在天然橡胶(NR)胶料和NR/顺丁橡胶(BR)并用胶中添加多功能交联剂WY988,并减小促进剂和硫黄用量,可以达到等效的硫化促进效果;多功能交联剂WY988与炭黑N234配合使用的胶料耐磨性能与炭黑N115/N234并用的胶料相近;添加多功能交联剂WY988的NR胶料和NR/BR并用胶耐老化性能提高;NR胶料的多功能交联剂WY988硫化体系优化配合为多功能交联剂WY988 0.6,硫黄 0.26,促进剂 0.4,硫化剂DTDM 2;NR/BR并用胶的多功能交联剂WY988硫化体系优化配合为多功能交联剂WY988 0.6,硫黄 0.26,促进剂 0.8,硫化剂DTDM 1.6。

关键词:多功能交联剂;输送带;覆盖胶;天然橡胶;顺丁橡胶;并用胶

中图分类号:TQ330.38⁺5;TQ336.2 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)12-36-05

多功能交联剂WY988[1,6-双(N,N'-二苯并噻唑氨基甲酰二硫)-己烷]是一种新型的高效复合交联剂,其分子结构如图1所示。从分子结构上看,多功能交联剂WY988含有苯并噻唑基以及后硫化稳定性好的硫代己烷基团。多功能交联剂WY988因其特殊的结构能在胶料硫化过程中参与交联,与硫黄共同作用形成碳-硫杂链交联键(如图2所示)。碳-硫杂链交联键不仅具有单硫键和双硫键的稳定性,而且具有多硫键的柔顺性,有助于胶料形成稳定的交联网络,在改善胶料抗硫化返原性能的同时提高胶料的耐老化性能^[1]。使用多功能交联剂WY988还可以增加胶料中碳-碳交联键数量,由于碳-碳交联键的键能高于其他类型交联键(如表1^[2]所示),因此使用多功能交联剂WY988有助于提高胶料的热稳定性。

输送带覆盖胶的主要功能是保护带芯,承受输送物料带来的磨损、冲击、切割、腐蚀以及大气环境的作用。输送带覆盖胶的物理性能对输送带使用寿命影响很大,因此输送带覆盖胶应具有较高的拉伸强度以及较好的耐磨性能、耐老化性能、耐生物侵蚀性能等。

本工作主要研究多功能交联剂WY988在以天

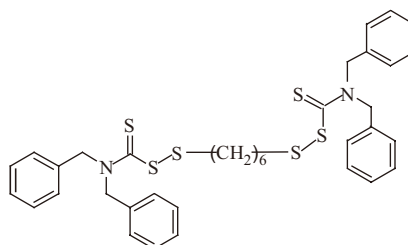


图1 多功能交联剂WY988的分子结构

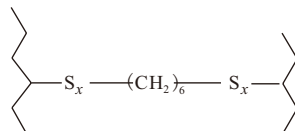


图2 多功能交联剂WY988形成的交联键

表1 交联键类型及其键能

交联键类型	键能/ (kJ·mol ⁻¹)	交联键类型	键能/ (kJ·mol ⁻¹)
—C—C—	351.7	—C—S ₂ —C—	267.9
—C—S—C—	284.7	—C—S _x —C—	<267.9

然橡胶(NR)或NR/顺丁橡胶(BR)并用胶为主体材料的输送带覆盖胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,SCR WF,马来西亚产品;BR,牌号9000,中国石化燕山石化公司产品;炭黑N234和N115,河北龙星化工股份有限公司产品;多功能交联剂WY-988,上海麒祥化工有限公司产品。

作者简介:曲成东(1970—),男,江苏无锡人,无锡宝通科技股份有限公司工程师,学士,主要从事橡胶制品开发和橡胶性能研究工作。

1.2 配方

试验配方如表2所示。

1.3 主要设备和仪器

XSM-1/10-120型密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;XK-160型开炼机,无锡市晨光橡塑机械厂产品;XLB-D350×350×2型电加热平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品;M3000A型无转子硫化仪,高特威尔检测仪器(青岛)有限公司产品;UA-2076型滚筒磨耗试验机,优肯科技股份有限公司产品;臭氧老化箱,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料混炼分两段进行。一段混炼在密炼机中进行,密炼机转子转速为 $80\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,加料顺序为:生胶→小料→炭黑→排胶($140\text{ }^{\circ}\text{C}$);二段混炼在开炼机上进行,加料顺序为:一段混炼胶→硫黄、促进剂和多功能交联剂WY988→下片。

胶料硫化条件为 $145\text{ }^{\circ}\text{C}/15\text{ MPa}\times 40\text{ min}$ 。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按照相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 小配合试验

2.1.1 硫化特性

小配合试验胶料的硫化特性如表3所示。从表3可以看出:在NR胶料或NR/BR并用胶中加入多功能交联剂WY988并减小促进剂和硫黄用量,可以达到与原配方胶料等效的硫化促进效果,这表明多功能交联剂WY988起到了促进剂的作用;多功能交联剂WY988用量增大,胶料的 t_{90} 略缩短, F_L 和 $F_{\max}$ 增大,这是因为多功能交联剂的加入使硫-硫交联键长度变小,交联密度增大。

2.1.2 物理性能

小配合试验胶料的物理性能如表4所示。从表4可以看出:多功能交联剂WY988用量增大,NR胶料的硬度略有增大,300%定伸应力和拉伸强度略有提高,拉断伸长率略降低;添加多功能交联剂WY988,NR/BR并用胶的硬度增大,300%定伸应力和拉伸强度提高,拉断伸长率略有降低,多功能交联剂WY988用量增大对NR/BR并用胶的拉伸强度和拉断伸长率影响不大;炭黑N234与多功能交联剂WY988配合使用,胶料的耐磨性能与炭黑

表2 试验配方

组 分	配方编号							
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
NR	100	100	100	100	90	90	90	90
BR	0	0	0	0	10	10	10	10
炭黑N234	25	50	50	50	25	50	50	50
炭黑N115	25	0	0	0	25	0	0	0
氧化锌	5	5	5	5	5	5	5	5
硬脂酸	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
防老剂	7	7	7	7	7	7	7	7
芳烃油	4	4	4	4	4	4	4	4
硫黄	0.5	0.5	0.25	0.25	0.5	0.5	0.25	0.25
促进剂	0.6	0.6	0.4	0.4	1	1	0.8	0.8
硫化剂DTDM	2	2	2	2	1.5	1.5	1.5	1.5
交联剂WY988	0	0	0.5	0.75	0	0	0.5	0.75

表3 小配合试验胶料的硫化特性($145\text{ }^{\circ}\text{C}$)

项 目	配方编号							
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.36	1.19	1.29	1.41	1.38	1.24	1.37	1.49
$F_{\max}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	13.32	12.90	13.58	14.29	14.19	13.26	14.57	14.81
t_{10}/min	4.92	4.75	4.87	4.77	5.73	5.62	5.45	5.37
t_{90}/min	13.00	13.07	12.92	12.77	14.98	14.68	14.45	14.03

表4 小配合试验胶料的物理性能

项 目	配方编号							
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
硫化胶性能(145℃×40 min)								
邵尔A型硬度/度	62	60	61	62	62	59	61	62
300%定伸应力/MPa	12.0	11.4	12.3	12.7	12.2	11.1	12.4	12.8
拉伸强度/MPa	29.1	28.5	29.2	29.6	27.0	26.2	28.9	28.7
拉伸伸长率/%	580	590	570	565	560	562	546	545
DIN磨耗量/mm ³	92	112	96	90	78	91	80	77
密度/(Mg·m ⁻³)	1.103	1.097	1.092	1.091	1.101	1.098	1.094	1.092
70℃×168 h老化后								
邵尔A型硬度/度	68	66	65	66	66	64	63	64
300%定伸应力/MPa	16.9	16.0	16.3	16.8	15.5	14.7	15.0	15.2
拉伸强度保持率/%	98	95	101	102	97	101	99	102
拉伸伸长率保持率/%	84	86	92	94	87	88	93	94

N115/N234并用的胶料相当,4[#]和8[#]配方胶料的磨耗量相对较小。

从表4还可以看出:NR胶料和NR/BR并用胶老化后的硬度均增大,300%定伸应力均提高;与未添加多功能交联剂WY988的胶料相比,添加多功能交联剂WY988的胶料老化后的拉伸伸长率保持率提高,4[#]和8[#]配方胶料的拉伸伸长率保持率较高;3[#],4[#]和8[#]配方胶料老化后的拉伸强度保持率提高,分析原因,可能是因为在恒定的温度条件下,橡胶分子链发生松弛、结构重排导致内部应力消失,同时老化过程中在热氧和硫化体系的共同作用下,橡胶分子链发生进一步的交联反应,胶料的交联程度增大,使胶料老化后的硬度和拉伸强度提高。可以看出,添加多功能交联剂WY988的胶料老化后性能保持率较高,这是因为多功能交联剂WY988在胶料硫化过程中与硫黄共同作用形成的碳-硫杂链交联键有助于胶料形成稳定的交联网络,同时形成更多键能更高的碳-碳交联键,提高了胶料的热稳定性。

综上所述,在NR胶料中4[#]配方胶料的拉伸强度最高,磨耗量最小,耐老化性能较好;在NR/BR并用胶中8[#]配方胶料的拉伸强度虽然比7[#]配方胶料略低,但是老化后的拉伸强度保持率和拉伸伸长率变保持率最大,磨耗量最小。因此以4[#]和8[#]配方为基础进行大配合试验。

2.2 大配合试验

根据小配合试验结果调整4[#]和8[#]配方(分别如表5的A和B配方所示)并进行大配合试验。

2.2.1 硫化特性

大配合试验胶料的硫化特性如表6所示。从表6可以看出,与小配合试验胶料相比,大配合试验胶料的 F_L 和 F_{max} 稍增大, t_{10} 和 t_{90} 略延长。分析原因,硫化时间延长可能是因为大配合试验混炼的胶料量大,促进剂分散性降低,影响了其硫化促进效果。

2.2.2 物理性能

大配合试验胶料的物理性能如表7所示。从表7可以看出:NR胶料的拉伸强度高达30.3 MPa,

表5 经调整的大配合试验配方 份

组 分	配方编号	
	A	B
NR	100	88
BR	0	12
炭黑N234	48	48
氧化锌	4.8	4.8
硬脂酸	1.6	1.6
防老剂	6.8	6.8
芳烃油	4	4
硫黄	0.26	0.26
促进剂	0.4	0.8
硫化剂DTDM	2	1.6
多功能交联剂WY988	0.6	0.6

表6 大配合试验胶料的硫化特性(145℃)

项 目	配方编号	
	A	B
$F_L/(dN \cdot m)$	2.03	2.07
$F_{max}/(dN \cdot m)$	14.67	15.08
t_{10}/min	5.40	6.60
t_{90}/min	16.72	17.80

表7 大配合试验胶料的物理性能

项 目	配方编号	
	A	B
硫化胶性能 (145 ℃×40 min)		
邵尔A型硬度/度	61	60
300%定伸应力/MPa	13.7	12.7
拉伸强度/MPa	30.3	28.1
拉断伸长率/%	549	536
DIN磨耗量/mm ³	101	89
密度/(Mg·m ⁻³)	1.110	1.103
70 ℃×168 h老化后		
邵尔A型硬度/度	65	64
300%定伸应力/MPa	16.2	15.4
拉伸强度/MPa	30.5	29.6
拉断伸长率/%	506	498

NR/BR并用胶的拉伸强度也保持在较高的水平,两种胶料的拉断伸长率均高于500%,符合输送带覆盖胶的基本性能要求;两种胶料老化后的硬度增大,300%定伸应力和拉伸强度提高,拉断伸长率保持率较高;与小配合试验胶料相比,大配合试验胶料的磨耗量增大,NR/BR并用胶的磨耗量明显小于NR胶料。

综合分析,大配合试验NR胶料和NR/BR并用胶的物理性能优异,大配合试验结果与小配合试验基本一致。

2.2.3 工艺性能

NR胶料和NR/BR并用胶的工艺性能较好,胶料混炼时吃粉较快,包辊性好,混炼胶的分散性较

好,门尼粘度较小,流动性和成型性能较好,硫化成品表面光洁、缺陷少。

3 结论

(1)多功能交联剂WY988可以起促进剂作用,添加多功能交联剂WY988,并减小促进剂和硫黄用量,可以达到等效的硫化促进效果。

(2)在NR胶料和NR/BR并用胶中多功能交联剂WY988与炭黑N234配合使用,胶料的耐磨性能与炭黑N115/N234并用胶料相近。

(3)添加多功能交联剂WY988的NR胶料和NR/BR并用胶的耐老化性能提高。

(4)NR胶料的多功能交联剂WY988硫化体系的优化配合为:多功能交联剂WY988 0.6,硫黄 0.26,促进剂 0.4,硫化剂DTDM 2;NR/BR并用胶的多功能交联剂WY988硫化体系的优化配合为:多功能交联剂WY988 0.6,硫黄 0.26,促进剂 0.8,硫化剂DTDM 1.6。

采用多功能交联剂WY988可以得到性能优异的输送带覆盖胶,为输送带优化生产提供借鉴。

参考文献:

[1] 董凌波,吕丹丹. 交联剂WY988在天然橡胶胶料中的应用研究[J]. 橡胶科技,2016,14(2):26-28.
[2] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,2005:72-73.

收稿日期:2017-08-10

Application of Multifunctional Crosslinking Agent WY988 in Cover Compound of Conveyor Belt

QU Chengdong

(Wuxi Boton Technology Co., Ltd, Wuxi 214112, China)

Abstract: The application of multifunctional crosslinking agent WY988 in the cover compound of conveyor belt was studied. The results showed that the addition of multifunctional crosslinking agent WY988 in NR compound and NR/BR compound could reduce the amount of accelerator and sulfur, and still achieve the equivalent accelerating vulcanization result. With combination of multifunctional crosslinking agent WY988 and carbon black N234, the abrasion resistance of the compound reached the similar level of carbon black N115/N234 filled compound. The aging resistance of NR and NR/BR compound was improved with the addition of multifunctional crosslinking agent WY988. The optimized multifunctional crosslinking agent WY988 vulcanization system for NR compound was as follows: multifunctional crosslinking agent

WY988 0.6, sulfur 0.26, accelerator 0.4, vulcanizing agent DTDM 2. For NR/BR blend, the optimized formulation was as follows: multifunctional crosslinking agent WY988 0.6, sulfur 0.26, accelerator 0.8, vulcanizing agent DTDM 1.6.

Key words: multifunctional crosslinking agent; conveyor belt; cover compound; natural rubber; butadiene rubber; blend

米其林新一代冬季轮胎冰驰3+上市

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

米其林新一代冬季轮胎——冰驰3+轮胎(见图1)日前全新上市,该款轮胎已在米其林授权经销商门店、京东及天猫官方旗舰店等渠道全面发售。



图1 米其林冰驰3+冬季轮胎

作为最早进入中国冬季轮胎市场的生产商,米其林凭借强大的品牌影响力和出色的产品性能一直处于该市场领导地位。米其林表示,随着北方地区汽车保有量的不断上升以及消费者购买力的提高,以黑龙江、吉林、新疆、辽宁及内蒙古东部为主的北方地区对冬季轮胎的需求增长强劲,米其林冰驰3+轮胎上市正是对市场需求的主动响应。米其林冰驰3+轮胎融合了米其林专业的创新科技实力以及多年对于冬季轮胎的研发经验,集出色的冰雪路面抓着性能和持久的安全性能于一身,将为消费者带来卓越的冬季驾乘体验,同时将进一步强化米其林在冬季轮胎细分市场的领先优势。

米其林冰驰3+轮胎采用了米其林卓越的第3代冰雪路面抓着技术,胎面花纹(见图2)设计采用了Z形细小沟槽并添加了储水孔,以全面加强胎面的排水能力;胎面花纹块及其边缘增加了15%,5

种方向的胎面沟槽设计带来更好的抓着性能。此外,米其林冰驰3+轮胎特别采用了创新的粉末融水科技,以成就更加持久的安全性能表现。即米其林冰驰3+轮胎胎面的白色粉末遇水溶化,使胎面产生细小的吸水孔,强化了其排水和储水功能,从而确保轮胎良好的冰面安全性能,并且在行驶里程超过万公里后抗湿冰滑性能依然出色。



图2 米其林冰驰3+冬季轮胎胎面花纹

经第三方专业机构测试,安装米其林冰驰3+轮胎(新胎)的车辆比安装其他公司4款冬季轮胎(新胎)的车辆平均制动距离缩短3.2 m,降幅为26.2%;在湿冰地面刹车测试中,安装米其林冰驰3+轮胎(磨损轮胎)的车辆比安装其他公司4款冬季轮胎(新胎)的车辆平均制动距离缩短2 m,降幅为16.4%。在同等测试条件下,米其林冰驰3+轮胎还展现出了更好的加速性能。全新米其林冰驰3+轮胎的湿冰地面加速时间比其他公司4款冬季轮胎的平均湿冰地面加速时间缩短32.7%;在预磨损轮胎测试中,经过1万km磨损的米其林冰驰3+轮胎湿冰地面加速时间依然比其他4款冬季轮胎平均湿冰地面加速时间缩短8%。权威机构的测试结果充分展示了米其林冰驰3+轮胎强大的性能。

米其林表示将长期投入冬季轮胎产品的研发,为处于严寒地区的消费者打造安全无忧、充满乐享的驾驭体验。

(本刊编辑部)