

清洁工艺不溶性硫黄在轮胎带束层胶中的应用

李 辉, 陈新民, 何有圣

(江苏圣奥化学科技有限公司, 上海 201204)

摘要: 采用全钢载重子午线轮胎带束层胶配方, 考察清洁工艺不溶性硫黄与普通工艺不溶性硫黄的性能。结果表明: 与普通工艺不溶性硫黄相比, 清洁工艺不溶性硫黄高热稳定性好, 在胶料中的分散性好, 抗喷霜效果好; 胶料的加工性能和加工安全性能略好, 撕裂强度稍大, 耐热空气老化性能略好, 老化前后与钢丝粘合性能较好, 可以部分或全部替代国外同类产品使用。。

关键词: 不溶性硫黄; 带束层; 清洁工艺; 热稳定性; 粘合性能; 分散性

不溶性硫黄是硫黄深加工出的一种线形长链高分子聚合物, 具有聚合物的粘弹性和相对分子量分布特点, 不溶于二硫化碳。不溶性硫黄广泛用于轮胎胎体胶、缓冲层胶、白胎侧胶, 也可用于胶管、胶带、电缆、胶辊、油封、胶鞋和浅色橡胶制品胶料。不溶性硫黄能使钢丝与橡胶粘合性能更好, 防止胶料喷霜, 提高胶料的耐热性能和耐磨性能, 是子午线轮胎生产中必不可少的原材料。

本工作采用全钢载重子午线轮胎带束层胶配方, 考察清洁工艺不溶性硫黄与普通工艺不溶性硫黄的性能。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), 牌号SMR10, 马来西亚产品; 1#不溶性硫黄(清洁工艺), 江苏圣奥化学科技有限公司产品; 2#不溶性硫黄(普通工艺), 国内某公司产品; 3#不溶性硫黄(普通工艺), 国外某公司产品; 新癸酸钴CN20.5, 美国Shepherd公司产品; 镀铜钢丝, 结构3+9+15×0.175, 江苏兴达钢帘线股份有限公司产品。

1.2 配方

全钢载重子午线轮胎带束层胶配方: NR,

100; 炭黑N375, 43; 氧化锌, 8; 新癸酸钴, 1.2; 不溶性硫黄(变品种), 5; 白炭黑, 10; 粘合剂RA65, 5; 间苯二酚甲醛树脂GLR-20, 2; 其它, 4.8; 合计, 179。

1.3 主要设备与仪器

BR1.57 L型密炼机, 英国法雷尔公司产品; LN4/6型开炼机, 利拿机械(东莞)实业有限公司产品; 63TDF-DSM型平板硫化机, 湖州宏侨橡胶机械有限公司产品; UR-2010SD型硫化仪、UM-2050型门尼粘度仪和UT-2080型拉力试验机, 优肯科技股份有限公司产品; CLM-QLH-150型老化试验箱, 无锡科来姆环境科技有限公司产品。

1.4 混炼工艺

胶料混炼分2段进行。一段混炼在密炼机中进行, 密炼室温度80℃, 转子转速80 r·min⁻¹。混炼工艺为: 生胶 $\xrightarrow{1\text{min}}$ 白炭黑和小料 $\xrightarrow{1.5\text{min}}$ 炭黑 $\xrightarrow{3\text{min}}$ 排胶(150~170℃)。二段混炼在开炼机上进行, 混炼工艺为: 一段混炼胶→不溶性硫黄、促进剂和粘合剂RA65→薄通5次→下片。

1.5 性能测试

不溶性硫黄热稳定性(加热冷却后不溶性硫占元素硫的质量分数)测试按照HG/T 2525—2011进行, 胶料性能测试按照相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 不溶性硫黄热稳定性

不溶性硫黄是亚稳定状态,在硫化温度下会部分还原为普通硫黄。根据HG/T 2525—2011,将不溶性硫黄在105℃下加热15 min后迅速冷却,然后将其溶解在二硫化碳中,计算不溶性硫占元素硫

的质量分数,以表征不溶性硫黄的热稳定性。随着对不溶性硫黄高热稳定性要求的提高,不溶性硫黄在120℃×15 min加热条件下的热稳定性也越来越受到重视。本工作测试了3种不溶性硫黄在105℃×15 min和125℃×15 min两个加热条件下的热稳定性,见表1。

表1 不溶性硫黄的热稳定性

加热条件	不溶性硫占元素硫的质量分数/%			HG/T 2525—2011
	1#不溶性硫黄	2#不溶性硫黄	3#不溶性硫黄	
105℃×15 min	86.46	83.73	88.88	>75
120℃×15 min	56.62	49.83	53.26	

从表1可以看出:3种不溶性硫黄在105℃×15 min条件下加热再冷却后的不溶性硫占元素硫的质量分数均大于75%,满足HG/T 2525—2011指标要求;1#不溶性硫黄在120℃×15 min加热条件下的热稳定性优于2#和3#不溶性硫黄,说明其高热稳定

性较好。

2.2 不溶性硫黄胶料性能

不溶性硫黄胶料性能见表2。

从表2可以看出:与2#和3#不溶性硫黄胶料相比,1#不溶性硫黄胶料的门尼粘度较小,门尼焦烧

表2 不溶性硫黄胶料性能

项 目	1#不溶性 硫黄胶料	2#不溶性 硫黄胶料	3#不溶性 硫黄胶料	项 目	1#不溶性 硫黄胶料	2#不溶性 硫黄胶料	3#不溶性 硫黄胶料
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	74	79	75	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	62	59	60
门尼焦烧时间(120℃)				100℃×24 h热空气老化后			
<i>t₅</i> /min	55.00	50.57	52.27	邵尔A型硬度变化/度	+7	+7	+7
<i>t₃₅</i> /min	64.22	61.32	62.05	拉伸强度变化率/%	-33	-37	-30
硫化特性(151℃)				拉断伸长率变化率/%	-58	-63	-60
<i>M_I</i> /(dN·m)	3.72	3.26	3.51	撕裂强度变化率/%	-5	-8	-20
<i>M_H</i> /(dN·m)	46.11	45.94	46.30	钢丝粘合强度/(N·mm ⁻¹)			
<i>t₁₀</i> /min	2.72	2.93	2.80	老化前	70.6	60.2	70.6
<i>t₅₀</i> /min	8.73	8.83	8.55	100℃×48 h热老化后	61.3	55.2	62.6
<i>t₉₀</i> /min	16.77	16.82	16.92	70℃×48 h湿热(湿度85%)老化后	67.9	62.4	65.1
硫化胶性能(151℃×30 min)				室温×48 h盐水 ¹⁾ 老化后	60.5	53.4	55.2
邵尔A型硬度/度	79	79	80	覆胶率等级 ²⁾			
300%定伸应力/MPa	20.5	20.4	20.1	老化前	甲	甲	甲
拉伸强度/MPa	25.2	25.9	24.2	热老化后(100℃×48 h)	甲	甲	甲
拉断伸长率/%	389	391	370	70℃×48 h湿热(湿度85%)老化后	甲	甲	甲
拉断永久变形/%	24	24	19	室温×48 h盐水 ¹⁾ 老化后	甲	甲	甲

注:1)氯化钠水溶液质量分数17%;2)覆胶率等级按甲、乙、丙顺序依次递减,其中甲级覆胶率≥75%,50%≤乙级覆胶率<75%,25%≤丙级覆胶率<50%。

时间较长,说明1#不溶性硫黄胶料的加工性能和加工安全性能略好;3种胶料 M_L , M_H 和 t_{90} 相当;1#不溶性硫黄胶料撕裂强度稍大,耐热空气老化性能较好;老化前、湿热老化后和盐水老化后,1#不溶性硫黄胶料的钢丝粘合强度最大,热老化后,1#不溶性硫黄胶料钢丝粘合强度略小于3#不溶性硫黄胶料,但差别不大;3种胶料的覆胶率均较大。

2.3 不溶性硫黄分散性

在3种不溶性硫黄混炼胶的12个不同部位取样,测试其硫化曲线。硫化曲线重合性好,说明不溶性硫黄在胶料中的分散性好;硫化曲线重合性差,说明不溶性硫黄在胶料中的分散性不好。3种不溶性硫黄胶料的硫化曲线见图1~3。

从图1~3可以看出:1#不溶性硫黄胶料的硫化曲线重合性较好,2#不溶性硫黄胶料的硫化曲线重合性较差,3#不溶性硫黄胶料的硫化曲线重合性居

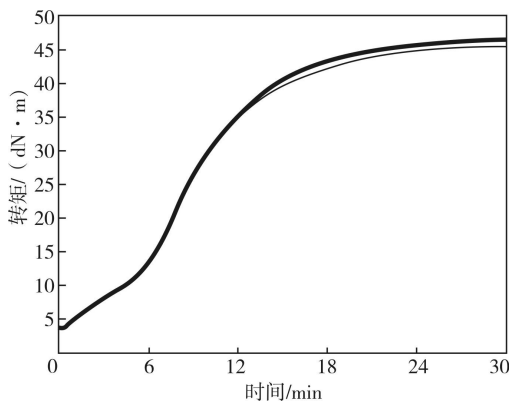


图1 1#不溶性硫黄胶料硫化曲线

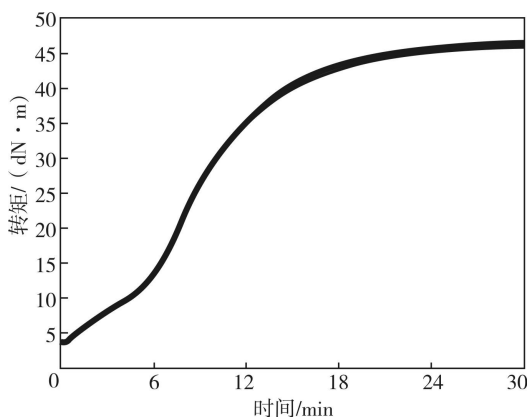


图2 2#不溶性硫黄胶料硫化曲线

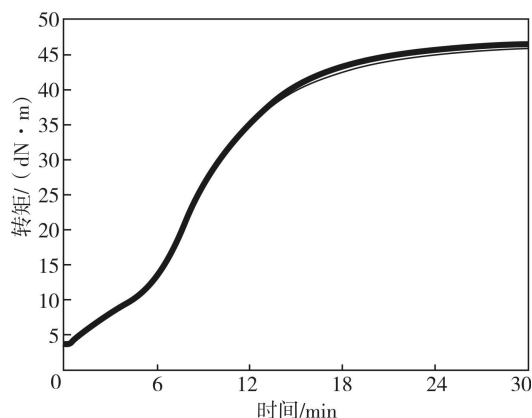


图3 3#不溶性硫黄胶料硫化曲线

中。说明1#不溶性硫黄在胶料中的分散性最好。

为了对以上结论进行量化表征,采用与交联密度相关的 M_H 的相对标准偏差(RSD)来比较不溶性硫黄在胶料中的分散性。12个1#不溶性硫黄胶料的 M_H 的RSD为0.28%,12个2#不溶性硫黄胶料的 M_H 的RSD为0.93%,12个3#不溶性硫黄胶料的 M_H 的RSD为0.62%。可以看出,1#不溶性硫黄胶料的 M_H 的RSD最小,说明其 M_H 值分布最集中,即1#不溶性硫黄在胶料中的分散性最好。

用光学显微镜直接观察3种不溶性硫黄胶料的分散性。在NR中分别加入3种不溶性硫黄(不添加其他配合剂),混炼均匀后,在100倍光学显微镜下观察3种不溶性硫黄胶料的断面,见图4~6。

从图4~6可以看出:3#不溶性硫黄颗粒较小,1#和2#不溶性硫黄颗粒相对较大,这可能与生产工艺有关;1#和3#不溶性硫黄比2#不溶性硫黄在胶料中的分散性更好。

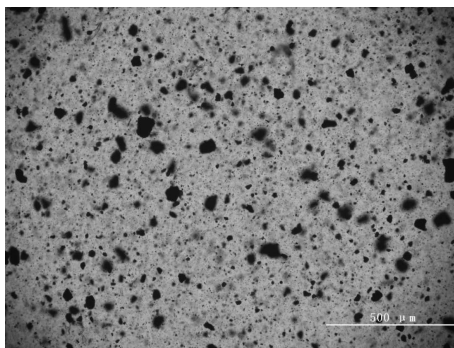


图4 1#不溶性硫黄胶料断面显微镜照片

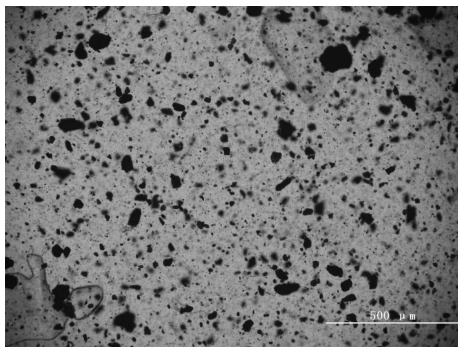


图5 2#不溶性硫黄胶料断面显微镜照片

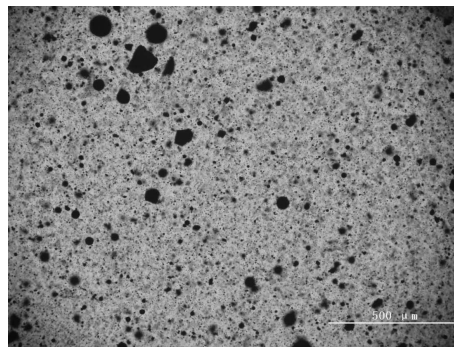


图6 3#不溶性硫黄胶料断面显微镜照片

2.4 不溶性硫黄胶料喷霜

采用5份及10份不溶性硫黄制作混炼胶，再分别在室温及50℃环境中放置15 d，每天观察，各样品均未出现喷霜情况，可见不溶性硫黄相对普通硫黄来说，改善胶料的抗喷霜效果明显。

3 结论

清洁工艺生产不溶性硫黄三废排放量小，产品

的热稳定性和在胶料中的分散性好，胶料的物理性能、与钢丝的粘合性能已达到或超过国外普通工艺不溶性硫黄胶料水平。说明我国清洁工艺不溶性硫黄生产技术已经达到了一定水平，可以部分或全部替代国外同类产品使用。我国不溶性硫黄依赖进口的局面正在逐渐改变，生产工艺向绿色化和清洁化方向发展。

Application of Clean Technology Insoluble Sulfur in the Tire Belt Compound

Li Hui, Chen Xinmin, He Yousheng

(Jiangsu Sinorgchem Technology Co., Ltd., Shanghai 201204, China)

Abstract: The properties of clean technology insoluble sulfur were studied using the belt layer compound of all-steel truck and bus radial tire, and were compared with the insoluble sulfur from regular process. The experimental test results showed that clean technology insoluble sulfur possessed the better thermal stability, better dispersion in rubber compound and better blooming resistance. The processing properties and safety of the compounds with the new insoluble sulfur were better, the tear strength of the vulcanizates was higher, hot air aging resistance increased, and the adhesion properties of the compounds with steel cords were better before and after aging. It could partially or completely replace the use of similar foreign products.

Keywords: insoluble sulfur; belt; clean technology; thermal stability; adhesion property; dispersion; blooming

欢迎参加
第十期全国轮胎结构设计技术高级培训班