

无亚硝胺硫黄给予体TB710在轮胎气密层胶中的应用

王才朋, 李云峰, 李 卉, 赵红霞, 杜孟成

(山东阳谷华泰化工股份有限公司, 山东 阳谷 252300)

摘要:研究国产无亚硝胺的硫黄给予体TB710(硫化剂TB710, 主要成分为对叔丁基苯酚二硫化物)在轮胎气密层胶中的应用, 并与进口同类产品硫化剂Vultac TB710(烷基苯酚二硫化物)进行对比。结果表明:采用硫黄/硫化剂TB710/促进剂DOTG/促进剂MBTS硫化体系替代硫黄/促进剂TMTD/促进剂MBTS硫化体系, 胶料的焦烧时间缩短, 自粘性提高, 交联密度增大, 抗硫化返原性能提高;硫化胶的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度增大, 耐热老化性能改善, 气密性提高;国产硫化剂TB710与进口硫化剂Vultac TB710性能相当。

关键词:硫黄给予体;硫化剂;亚硝胺;环保型硫化剂;气密层胶

中图分类号:TQ330.38⁺5;TQ336.1⁺1 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2016)12-28-03

随着人们生活水平的提高,对环境及健康的要求也不断提升,但经济发展对生态环境的破坏却日趋严重,在橡胶工业中仍然存在使用有毒、有害橡胶助剂的情况。虽然含亚硝胺的毒性次磺酰胺类促进剂、含萘胺类毒性防老剂和五氯硫酚类塑解剂等的替代品研究工作已经取得预期成果,但是需要继续开展其他有毒、有害橡胶助剂替代品的研究工作。

目前我国橡胶助剂行业集中研发有毒、有害的硫化剂DTDM和秋兰姆类产品(如促进剂TMTD)的替代品。硫化剂DTDM和促进剂TMTD因含有仲胺结构,可反应生成致癌性亚硝胺物质,其生产和应用在欧美国家受到限制和警告。2003年5月欧盟发表的《未来化学品政策战略》白皮书将硫化剂DTDM和秋兰姆类产品列入限期淘汰的有致癌作用化学品^[1]。山东阳谷华泰化工股份有限公司成功研发出无亚硝胺硫黄给予体TB710(硫化剂TB710)和硫化剂DTDC,在半有效和有效硫化体系中可完全替代硫黄、硫化剂DTDM和秋兰姆类产品。

硫化剂TB710是90%对叔丁基苯酚二硫化物与10%硬脂酸的复合物,结合硫质量分数为0.264~0.284。其作用机理是在加工过程中受热释放活性硫,活性硫产生硫化作用^[2]。国外轮胎

气密层胶普遍采用烷基苯酚二硫化物与秋兰姆-噻唑并用的硫化体系^[3]。烷基苯酚二硫化物用于无内胎轮胎丁基橡胶或卤化丁基橡胶/天然橡胶(NR)气密层胶时,可以使气密层胶的拉伸强度较高,耐热老化性能较好。

本工作研究国产硫化剂TB710在轮胎气密层胶中的应用,并与进口硫化剂Vultac TB710(烷基苯酚二硫化物)进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, SMR20, 马来西亚产品;溴化丁基橡胶(BIIR), 牌号222, 美国埃克森美孚公司产品;炭黑N660, 卡博特化工(天津)有限公司产品;硫化剂TB710和均匀剂H40MSF, 山东阳谷华泰化工股份有限公司产品;硫化剂Vultac TB710, 进口产品。

1.2 配方

胶料配方如表1所示。试验配方(1[#]和2[#]配方)采用硫黄/硫化剂TB710(Vultac TB710)/促进剂DOTG/促进剂MBTS硫化体系替代对比配方(3[#]配方)的硫黄/促进剂TMTD/促进剂MBTS硫化体系。

1.3 主要设备与仪器

X(S)M-1.5X(0-100)型智能实验密炼机, 青岛科高橡塑机械有限公司产品;XK-160型开炼机, 大连诚信橡塑机械有限公司产品;MV2000型门尼粘度仪和MDR2000型无转子硫化仪, 美国

作者简介:王才朋(1986—),男,山东聊城人,山东阳谷华泰化工股份有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶助剂应用研究工作。

表1 胶料配方 份

组 分	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
BIIR	70	70	70
NR	30	30	30
硫黄	0.5	0.5	0.5
硫化剂TB710	1	0	0
Vultac TB710	0	1	0
促进剂DOTG	1	1	0
促进剂MBTS	1	1	1
促进剂TMTD	0	0	1.25

注:其他组分及用量为炭黑N660 60,均匀剂H40MSF 7,氧化锌 5,硬脂酸 1。

阿尔法科技有限公司产品;RZN-II型橡胶自粘性试验机,北京万汇一方科技发展有限公司产品;HS-100T-RTMO型平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;Instron3365型电子万能材料试验机,美国英斯特朗公司产品;GT-7017-NM型热老化试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 混炼工艺

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 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶 $\xrightarrow{120\text{ s}}$ 压压砣 $\xrightarrow{10\text{ s}}$ 小料和炭黑 $\xrightarrow{60\text{ s}}$ 压压砣 $\xrightarrow{10\text{ s}}$ 清扫 $\xrightarrow{60\text{ s}}$ 压压砣 $\xrightarrow{10\text{ s}}$ 清扫 $\xrightarrow{50\text{ s}}$ 压压砣 $\xrightarrow{10\text{ s}}$ 提压砣 $\xrightarrow{50\text{ s}}$ 排胶 $[(135\pm 5)\text{ }^{\circ}\text{C}]$;二段混炼在开炼机上进行,因硫化剂TB710呈树脂状,软化点约为 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$,将开炼机辊筒温度提升至 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$,混炼工艺为:一段混炼胶 $\rightarrow$ 硫黄、促进剂TMTD、促进剂MBTS、促进剂DOTG和硫化剂TB710(Vultac TB710) $\rightarrow$ 薄通 $\rightarrow$ 下片。

1.5 性能测试

胶料性能按相应国家标准或企业标准测试。

2 结果与讨论

2.1 理化性能

硫化剂TB710和Vultac TB710的理化性能如表2所示。从表2可以看出,硫化剂TB710和Vultac TB710的理化性能符合指标要求。

2.2 硫化特性

胶料的硫化特性如表3所示。从表3可以看出:与3[#]配方胶料相比,1[#]和2[#]配方胶料的门尼焦烧时间 t_5 大幅缩短, $F_{\max}$ (交联密度)增大,正硫化时间 t_{90} 延长,硫化返原率明显降低;1[#]与2[#]配方胶料的

表2 硫化剂TB710和Vultac TB710的理化性能

项 目	实测值		指标
	硫化剂TB710	硫化剂Vultac TB710	
外观 ¹⁾	棕色粒状	棕色粒状	浅棕至深棕色粒状
软化点 ²⁾ / $^{\circ}\text{C}$	86.4	87.2	75.0~95.0
硫质量分数 ³⁾ $\times 10^2$	27.6	27.7	26.4~28.4

注:1)目测;2)按GB/T 11409—2008《橡胶防老剂、硫化促进剂 试验方法》测试;3)按Q/1500SYH 016—2016测试。

表3 胶料的硫化特性

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	59	60	58
门尼焦烧时间 t_5 (127 $^{\circ}\text{C}$)/min	5.64	5.67	9.59
硫化仪数据(160 $^{\circ}\text{C}$)			
F_L /(N $\cdot$ m)	1.54	1.53	1.40
$F_{\max}$ /(N $\cdot$ m)	9.04	9.07	8.66
t_{s1} /min	1.34	1.33	2.00
t_{s2} /min	2.17	2.18	2.47
t_{10} /min	1.05	1.06	1.75
t_{50} /min	3.29	3.30	3.01
t_{90} /min	8.43	8.38	7.26
t_{100} /min	20.68	20.31	13.35
硫化返原率(185 $^{\circ}\text{C}\times 10\text{ min}$)/%	1.32	1.35	7.23

注:硫化返原率 $= (F_{\max} - F_L) / (F_{\max} - F_L) \times 100\%$,其中 F_L 是 t 时刻的转矩。

硫化特性相当。

2.3 物理性能

胶料的物理性能如表4所示。从表4可以看

表4 胶料的物理性能

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
混炼胶粘合强度/(kN $\cdot$ m $^{-1}$)	1.24	1.23	1.12
硫化胶性能(160 $^{\circ}\text{C}\times 10\text{ min}$)			
邵尔A型硬度/度	60	60	58
100%定伸应力/MPa	2.3	2.3	2.0
300%定伸应力/MPa	7.4	7.5	5.8
拉伸强度/MPa	11.6	11.4	9.8
拉伸伸长率/%	489	467	518
撕裂强度/(kN $\cdot$ m $^{-1}$)	37	37	35
透气率/ (cm $^3\cdot$ cm $\cdot$ cm $^{-2}\cdot$ s $^{-1}\cdot$ Pa $^{-1}$)	1.31	1.32	1.52
屈挠40万次后龟裂等级	0	0	0
100 $^{\circ}\text{C}\times 48\text{ h}$ 热老化后			
100%定伸应力/MPa	2.8	2.8	2.5
300%定伸应力/MPa	8.3	8.5	6.8
拉伸强度保持率/%	98.3	99.1	94.9
拉伸伸长率保持率/%	89.8	95.1	87.5

出,与3[#]配方混炼胶相比,1[#]和2[#]配方混炼胶的自粘性较好。与3[#]配方硫化胶相比,1[#]和2[#]配方硫化胶的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度较高,说明交联密度较大;拉断伸长率较低;透气率较小,气密性提高;老化后拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率较高,耐老化性能较好。1[#]与2[#]配方胶料的物理性能相当。

3 结论

在轮胎气密层胶中采用硫黄/硫化剂TB710/促进剂DOTG/促进剂MBTS硫化体系替代硫黄/促进剂TMTD/促进剂MBTS硫化体系,混炼胶的门尼焦烧时间缩短,自粘性提高,交联密度增大,

抗硫化返原性能提高;硫化胶的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度提高,耐热老化性能改善,气密性提高;国产硫化剂TB710与进口硫化剂Vultac TB710性能相当。

参考文献:

- [1] 顾铭权. 现代硫黄硫化剂技术前沿——高分散、热稳定、不喷硫、不产生亚硝胺的硫化剂[J]. 轮胎工业, 2004, 51(4): 222-223.
- [2] 杨建高, 祁世宇, 孙富强, 等. 烷基苯酚二硫化物——不产生亚硝胺的硫黄给予体[J]. 橡胶科技市场, 2011, 9(5): 20-23.
- [3] 周伊云, 王明东, 李影兵. 无内胎轮胎气密层胶料硫化体系的优化设计[J]. 轮胎工业, 1995, 15(7): 400-405.

收稿日期: 2016-09-29

Application of Nitrosamine-Free Sulfur Donor TB710 in Tire Inner Liner Compound

WANG Caipeng, LI Yunfeng, LI Hui, ZHAO Hongxia, DU Mengcheng

(Shandong Yanggu Huatai Chemical Industry Co., Ltd., Yanggu 252300, China)

Abstract: The application of domestic nitrosamine-free vulcanizing agent TB710 (p-tert-butylphenol disulfide) in the tire inner liner compound was investigated and compared with imported vulcanizing agent Vultac TB710 (alkyl phenol disulfide). The results showed that with sulfur/domestic vulcanizing agent TB710/accelerator DOTG/accelerator MBTS vulcanizing system replacing sulfur/accelerator TMTD/accelerator MBTS vulcanizing system in the compound, the scorch time was shortened, tackiness was improved, crosslinking density increased, anti-reversion property was improved, the tensile modulus, tensile strength and tear strength of the vulcanizates increased, and heat aging resistance and air tightness were enhanced. It was found that domestic vulcanizing agent TB710 possessed similar performance as the imported vulcanizing agent Vultac TB710.

Key words: sulfur donor; vulcanizing agent; nitrosamine; environment-friendly vulcanizing agent; inner liner compound

Falken公司推出新型冬季载重轮胎

中图分类号: TQ336.1; U463.341⁺.3 文献标志码: D

Falken轮胎欧洲公司推出两款新型冬季载重轮胎,一款新为SI011轮胎,用于转向轮轴;另一款为SI021轮胎,用于驱动轮轴。这两款新型冬季载重轮胎具有使用寿命长、牵引力大、稳定性能和安全性能好的特点。Falken公司强调,这两款轮胎的胎面宽度均较大,同时采用住友橡胶工业公司的专利4D-Nano胶料技术。

SI011转向轮胎具有半实心中央块状花纹,提高了轮胎在冰雪路面上的驱动稳定性和牵引性

能;咬合花纹沟和刀槽花纹结构改善了轮胎在加速和制动时的牵引性能,保证了轮胎驱动安全性能;胎肩的J形刀槽花纹可以防止轮胎肩部不规则磨损,提高轮胎在不平坦路面上抵抗平行条状障碍物挫伤的能力。

SI021驱动轮胎有很深的刀槽花纹,可以确保轮胎在使用寿命期间具有很好的抓着性能;较大的接地印痕提高了轮胎的耐磨性能和通过性能;较大的断面高宽比改善了轮胎的牵引性能和驾乘舒适性能。

(谢立)