

烷基二硫代磷酸盐促进剂在 NR 胎面胶中的应用

俞华英, 罗 映

(中橡集团 曙光橡胶工业研究设计院, 广西 桂林 541004)

摘要:研究烷基二硫代磷酸盐促进剂在 NR 胎面胶中的应用。应用烷基二硫代磷酸盐促进剂,可明显提高硫化胶的抗硫化返原性能,增大 300%定伸应力,用量适宜时可降低脆性温度;通过调整硫化体系,使用 0.5 份烷基二硫代磷酸盐促进剂,可使胶料保持良好的焦烧安全性和耐屈挠龟裂性能。

关键词:烷基二硫代磷酸盐促进剂;NR;胎面胶;抗硫化返原性能

中图分类号:TQ330.38⁺5;TQ336.1 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8171(2004)03-0156-04

NR 胶料在高温或低温下长时间硫化及高温下使用时会出现硫化返原现象,硫化胶的交联密度减小,物理性能下降,为此通常采用有效、半有效硫化体系或用硫化剂 TMTD 和 DTDM 替代硫磺等方法来加以改善。这些方法虽能减轻胶料的硫化返原程度,但是硫化胶的动态性能下降,仍不能满足高性能轮胎胶料的使用要求。烷基二硫代磷酸盐促进剂不产生亚硝胺,可提高 NR 硫化胶的抗硫化返原性能,在热氧老化和高温硫化条件下具有良好的物理性能保持率。本工作研究了烷基二硫代磷酸盐促进剂在 NR 胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 原材料

NR,印度尼西亚产品;烷基二硫代磷酸盐促进剂,牌号为卡欧 AC-P84,有效成分(烷基二硫代磷酸盐)质量分数为 0.70,宜兴市卡欧化工有限公司产品;其它原材料均为橡胶工业常用原材料。

1.2 试验配方

试验配方见表 1。

1.3 主要仪器与设备

孟山都 R-100S 型硫化仪,Φ160 mm×320 mm 开炼机,45 t 平板硫化机,孟山都 T-10 型电子拉力机,YS-25 型压缩试验机,PL-140 型疲劳

作者简介:俞华英(1956-),女,浙江嘉兴人,中橡集团曙光橡胶工业研究设计院高级工程师,主要从事轮胎配方设计及生产工艺管理工作。

表 1 试验配方特征 份

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
硫黄	1.2	1.6	1.6
促进剂 DZ	1.2	1.2	1.4
烷基二硫代磷酸盐促进剂	1.2	0.5	0
防焦剂 CTP	0.3	0.3	0.1

基本配方为:NR 100,炭黑 53,活性剂 7,防老剂 3.5,软化剂 5。

试验机。

1.4 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

烷基二硫代磷酸盐促进剂的理化分析结果见表 2。

表 2 烷基二硫代磷酸盐促进剂的理化分析结果

项 目	实测值	企业指标
外观	乳白色圆柱状颗粒	乳白色圆柱状颗粒
加热减量(105℃)/%	2.2	≤3.0
丙酮不溶物质量分数	0.285	0.28~0.32

2.2 硫化特性

1[#]~3[#] 配方胶料在 120℃下的门尼焦烧时间分别为 37,52 和 54 min。可以看出,与 3[#] 配方胶料相比,1[#] 配方胶料的焦烧时间明显缩短,焦烧安全性能下降;2[#] 配方胶料则保持了良好的焦烧安全性。

在孟山都硫化仪上分别测定 3 种配方胶料的硫化曲线。硫化曲线的平坦期越长,转矩下降越慢,说明胶料的抗硫化返原性能越好。

3 种配方胶料在 $153\text{ }^{\circ}\text{C} \times 70\text{ min}$ 试验条件下的硫化曲线见图 1。

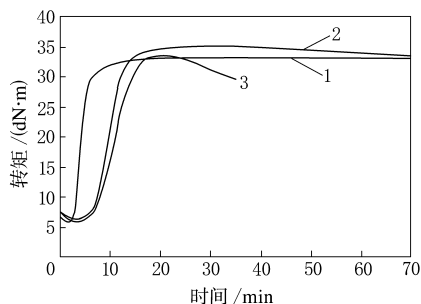


图 1 3 种配方胶料在 $153\text{ }^{\circ}\text{C} \times 70\text{ min}$ 的试验条件下的硫化曲线

1—1[#] 配方;2—2[#] 配方;3—3[#] 配方。

由图 1 可见,1[#] 配方胶料的硫化速度快,硫化平坦期长,转矩没有下降。2[#] 配方胶料在硫化至 40 min 时,转矩开始下降,但下降速度缓慢;硫化至 70 min 时,转矩只下降 4%。3[#] 配方胶料的硫化平坦期很短,只 10 min 左右转矩即开始下降;硫化至 35 min 时,转矩已下降 10%。

为了进一步研究胶料在更高温度下的抗硫化返原性能,又在 $170\text{ }^{\circ}\text{C} \times 120\text{ min}$ 的试验条件下测定 3 种配方胶料的硫化曲线,结果见图 2。

由图 2 可见,1[#] 配方胶料的硫化平坦期约为 25 min,硫化至 35 min 时,转矩开始下降,但下降速度缓慢;硫化至 120 min 时,转矩只下降 15%。

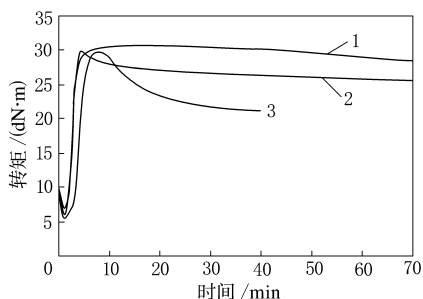


图 2 3 种配方胶料在 $170\text{ }^{\circ}\text{C} \times 120\text{ min}$ 的试验条件下的硫化曲线

注同图 1。

2[#] 配方胶料的硫化平坦期很短,达到最大转矩后即开始下降,但下降速度很慢,硫化至 120 min 时,转矩下降 19%。3[#] 配方胶料的硫化平坦期也较短,达到最大转矩后曲线下下降较快,硫化至 40 min 时,转矩已下降 30%。可见随着硫化时间的延长,3[#] 配方胶料的硫化返原现象最为严重。

由图 1 和 2 可以看出,在 NR 胎面胶中加入烷基二硫代磷酸盐促进剂,可以明显提高胶料的抗硫化返原性能,其中加入 1.2 份烷基二硫代磷酸盐促进剂的改善效果更为明显。

2.3 物理性能

3 种配方硫化胶在 $138\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的物理性能测试结果见表 3。

对于在北方地区使用的轮胎或其它在低温环境下使用的橡胶制品,脆性温度是一项很重要的物理性能指标。胶料的脆性温度越低,说明其耐寒性能越好。通常希望胶料有较低的脆性温度,在低温下仍能保持高弹性。

从表 3 可以看出,与 3[#] 配方硫化胶相比,1[#] 配方硫化胶的 300% 定伸应力增大,邵尔 A 型硬度略有减小,脆性温度和耐屈挠龟裂性能下降;2[#] 配方硫化胶的 300% 定伸应力和拉伸强度增大,邵尔 A 型硬度和耐屈挠龟裂性能基本相当。可见通过调整硫化体系,可使胶料保持良好的耐屈挠龟裂性能。

为进一步研究烷基二硫代磷酸盐促进剂对 NR 硫化胶物理性能的影响,又在 $153\text{ }^{\circ}\text{C}$ 硫化温度下进行了测定,结果见表 4。

从表 4 可以看出,与 3[#] 配方硫化胶相比,1[#] 和 2[#] 配方硫化胶的 300% 定伸应力增大,拉断永久变形减小,其它性能基本相当。

3 结论

在 NR 胎面胶中加入烷基二硫代磷酸盐促进剂,可以提高胶料的抗硫化返原性能,增大硫化胶的 300% 定伸应力,用量适宜时可降低胶料的脆性温度。通过调整硫化体系,加入 0.5 份烷基二硫代磷酸盐促进剂,可使胶料保持良好的焦烧安

表 3 138 ℃ 下 3 种配方硫化胶的物理性能

项 目	配 方 编 号								
	1 [#]			2 [#]			3 [#]		
硫化仪数据(138 ℃)									
t_{10}/min		9.5			12.0			14.5	
t_{90}/min		26.0			25.5			35.0	
硫化时间(138 ℃)/min	40	80	100	40	80	100	40	80	100
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)		1.130			1.130			1.130	
邵尔 A 型硬度/度	68	70	70	70	71	72	69	71	71
300%定伸应力/MPa	13.3	16.0	16.2	13.4	15.2	15.0	12.5	14.3	14.3
拉伸强度/MPa	27.3	26.9	25.5	27.6	27.5	27.2	26.7	26.7	26.0
拉断伸长率/%	540	480	460	540	500	490	540	520	500
拉断永久变形/%	22	20	14	28	20	20	32	28	24
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)		131			136			136	
阿克隆磨耗量/ cm^3		0.149			0.137			0.140	
脆性温度/℃		—52			—50			—50	
回弹值/%		40			40			39	
疲劳温升(25 min)/℃		23			24			23	
屈挠次数 $\times 10^{-4}$		15			30			30	
屈挠龟裂等级		6,6,6			5,5,5			5,5,5	
100 ℃ $\times$ 24 h 热空气老化后									
邵尔 A 型硬度/度		73			74			76	
300%定伸应力/MPa		15.8			17.4			17.3	
拉伸强度/MPa		22.4			23.6			23.8	
拉断伸长率/%		420			420			430	
拉断永久变形/%		20			28			26	

表 4 153 ℃ 下 3 种配方硫化胶的物理性能

项 目	配 方 编 号					
	1 [#]		2 [#]		3 [#]	
硫化时间(153 ℃)/min	15	30	15	30	15	30
邵尔 A 型硬度/度	68	69	69	70	68	69
300%定伸应力/MPa	11.5	12.9	11.4	12.2	10.9	10.6
拉伸强度/MPa	24.6	25.7	25.6	24.9	25.2	24.9
拉断伸长率/%	540	520	540	510	550	560
拉断永久变形/%	24	24	28	24	36	32
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	132		140		134	

全性和耐屈挠龟裂性能。

收稿日期:2003-10-24

Application of alkyl dithiophosphate accelerator
in NR based tread compound

YU Hua-ying, LUO Ying

(Shuguang Research and Design Institute of Rubber Industry, Guilin 541004, China)

Abstract: The application of alkyl dithiophosphate accelerator in NR based tread compound was investigated. The results showed that the anti-reversion of vulcanizate improved and the modulus at 300% also increased by using alkyl dithiophosphate accelerator, and the brittle temperature decreased

by using the proper level of alkyl dithiophosphate accelerator; and the rubber compound with better scorch safety and flex crack resistance was obtained by using 0.5 phr of alkyl dithiophosphate accelerator and adjusting the curing system.

Keywords: alkyl dithiophosphate accelerator; NR; tread compound; anti-reversion

贵轮召开 2004 年经营工作会议

中图分类号:F27 文献标识码:D

2003年12月27日,贵州轮胎股份有限公司召开了2004年经营工作会议,马世春总经理在会上做了题为“以人为本,转变观念和作风,全面完成2004年经营目标”的报告。报告回顾了2003年的工作,提出了2004年的经营指导思想和经营目标,还谈到了企业进一步改革的方向。

贵轮公司坚持多年的产品结构调整在2003年取得了根本性的进展,全钢载重子午线轮胎在其中发挥了重要作用。2003年公司主要经济技术指标完成情况约为:轮胎产量297.5万条,比上年增长8.7%;产值24.2亿元,同比增长12.0%;销售轮胎320万条,同比增长10.1%;资金回笼20.78亿元,同比增长13.99%;进出口总额9780万美元,同比增长8.9%;出口创汇4430万美元,同比增长31.6%。

2004年的经营指导思想为:转变经营观念,把经营工作的重心从主要重视数量增长转移到重视质量增长,全力提高利润水平,增加现金流量,增强偿债和融资能力,改善公司经营质量,提高抗风险能力;树立“管理也是生产力”的思想,转变工作作风,提高管理标准,改进管理方法,以工作效率、生产效率和经济技术指标的高低来衡量管理水平和效果;坚持科学技术是第一生产力;坚持技术改造,加快产品结构调整,采取有效措施提高公司的科技开发能力、产品技术含量和使用质量水平;树立新的营销理念,紧紧围绕提高销售利润,增加现金流量,调整销售结构,改造和优化市场网络,严格市场管理和监控,强化销售队伍素质和作风建设,提高售后服务能力和水平,为公司发展创造稳定的市场基础;坚持“以人为本”的理念,加强党组织的建设和对员工的思想政治工作,开展人力资源管理,采取各种有效措施,提高全体员工素质,充分发挥全体员工的聪明才智和工作热情,创

造能体现员工个人价值的舞台和环境,推动公司和员工的共同发展。

报告提出2004年的经营目标为:总产量360万条,总产值28.6亿元,争取销售、利润、质量、安全和职工福利等指标均比上年有所提高。

谈到企业改革时,报告指出,要充分利用企业优势,抓住选择优质合作伙伴的主动权实现强强联合;坚持通过改制把轮胎主业做大做强。

(本刊讯)

山东玲珑技术改造推动企业规模化 和产品多元化

中图分类号:F270 文献标识码:D

壮大发展轮胎主业,调整产品结构,实现规模化、多元化经营是山东玲珑橡胶有限责任公司现阶段发展的首要任务。为实现产品结构的优化升级,公司先后投资3.7亿元进行年产100万套全钢子午线轮胎扩建,扩建项目被国家经贸委列入第三批“双高一优”导向计划;投资4.8亿元实施年产300万套半钢子午线轮胎项目改造工程,该项目被列为2003年招远市66个重点技改项目和“翻番再造”重点调度工程,2004年第1季度形成生产能力。子午线轮胎项目的成功实施使公司成为橡胶行业熟练掌握子午线轮胎技术并拥有较大生产规模的优势企业。

为保证能源供应,实施了热电联产二期工程,充分利用炭黑尾气并以低热值煤矸石为燃料,对资源进行综合利用,减轻了环境污染,被国家经贸委确定为“资源综合利用电厂”,给予相关优惠政策。2003年下半年,为回收利用电厂煤灰,投资1000万元动工建设了年产20万t水泥项目,2004年投产。随着项目建设的逐步完善,公司走出了一条经济效益好、环境污染少、资源优势大、科技含量高的新型现代化工业之路。

(山东玲珑橡胶有限责任公司 刘纯宝供稿)