

包覆硫黄在全钢轮胎粘合胶中的应用

董凌波, 李 威, 韩 菁, 刘 谦

(三角轮胎股份有限公司, 山东 威海 264200)

摘要:研究包覆硫黄在全钢轮胎粘合胶中的应用。结果表明:包覆硫黄的表面形貌与普通硫黄不同,包覆膜可能含有C、H、O和Si等元素;包覆硫黄胶料的硫化特性、分散性、物理性能、老化前和盐水老化后粘合性能以及耐喷霜性能均与不溶性硫黄胶料相当,但热空气老化后胶料的钢丝抽出力略有下降。

关键词:包覆硫黄;喷霜;全钢轮胎;粘合胶;粘合性能

中图分类号:TQ330.38⁺5;U463.341⁺.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2016)06-0345-04

橡胶工业中使用的硫化剂要求具有硫化效率高、分散性好、硫化交联点均匀、耐喷霜等特点。硫黄是橡胶制品使用的主要硫化剂,但是由于它在橡胶中的溶解度随温度升高而增大,致使其用量较大时,随着温度的降低,硫黄溶解度减小,部分硫黄以结晶形式在胶料表面析出,造成喷霜^[1-2]。硫黄喷霜不仅影响半成品的表面粘性,还会影响橡胶制品的外观。目前防止硫黄喷霜主要有两条途径:一是使硫分子发生开环聚合,制造出具有不同尺寸的长链聚合硫,即不溶性硫黄;二是在普通硫黄表面包覆一层高分子或小分子膜,当达到一定温度时包覆膜发生熔化释放出硫黄,释放的硫黄在橡胶中继续发挥硫化作用^[2-4]。

本工作主要研究包覆硫黄在全钢轮胎粘合胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),STR20,泰国产品;炭黑N375,山东贝斯特化工有限公司产品;白炭黑,山东振兴化工有限公司产品;不溶性硫黄,牌号HDOT20,美国富莱克斯公司产品;包覆硫黄,有效成分质量分数为0.80,安徽瑞邦橡塑有限公司产品;硫黄粉,荣成新庄化工厂产品。

1.2 试验配方

基本配方:NR 100,炭黑和白炭黑 65,氧

化锌 5,硬脂酸 2,防老剂 2.5,葵酸钴 0.5,促进剂NS 0.7,其他 7.1。

1[#]配方中加入5.2份不溶性硫黄;2[#]配方中加入5.2份包覆硫黄;3[#]配方中加入4.2份硫黄粉。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,沈阳橡胶机械有限公司产品;GK320型密炼机,德国克虏伯公司产品;MDR2000型硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;TS-2000M型电子拉力机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;JSM7610F型场发射扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料分两段混炼,一段混炼工艺为:生胶→压压砣(20 s)→炭黑、白炭黑、其他小料→压压砣(30 s)→提压砣→压压砣→排胶(160℃);二段混炼工艺为:一段混炼胶包辊,加硫黄、促进剂,开炼机混炼3 min,薄通5次下片。

大配合试验胶料分两段混炼,一段混炼工艺同小配合试验胶料;二段混炼工艺为:一段混炼胶、硫黄、促进剂→压压砣(40 s)→提压砣→压压砣(30 s)→压压砣→排胶(105℃)→开炼机下片。

1.5 测试分析

(1)物理性能:按相应的国家标准进行测试。

(2)粘合性能:选用3+9+15×0.175+0.15钢丝帘线,按GB/T 3513—2001《硫化橡胶与单根钢丝粘合力的测定》进行测试。

(3)SEM分析:取极少量硫黄粉和包覆硫黄进行表面喷金处理,然后进行SEM分析。

作者简介:董凌波(1984—),男,山东威海人,三角轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎配方研究工作。

2 结果与讨论

2.1 包覆硫黄的表面形貌

硫黄粉和包覆硫黄的SEM照片如图1所示。

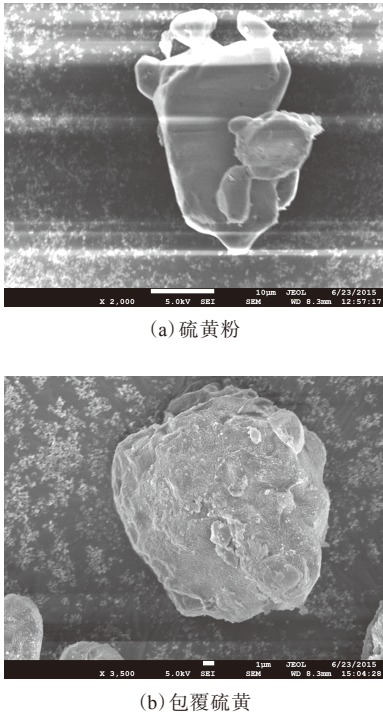


图1 两种硫黄的SEM照片

从图1可以看出:普通硫黄表面较光滑,为无定形;包覆硫黄表面较粗糙,近似球形颗粒,这主要是由于包覆硫黄是在包覆过程中形成的。另外,通过能谱分析发现包覆硫黄表面含有H,C,O和Si等元素,这可能是包覆膜的主要组成元素。

2.2 小配合试验

2.2.1 硫化特性

小配合试验胶料的硫化特性如表1所示。

表1 小配合试验胶料的硫化特性(150℃)

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
$M_L/(dN \cdot m)$	2.5	2.5	2.5
$M_H/(dN \cdot m)$	21.5	22.1	21.9
t_{10}/min	4.4	4.0	4.9
t_{90}/min	16.9	17.2	17.3

从表1可以看出:与1[#]配方胶料相比,2[#]配方胶料的 M_H 略高, t_{10} 略短, t_{90} 相当,说明包覆硫黄的表面包覆膜并不影响胶料的硫化。

2.2.2 物理性能

小配合试验硫化胶的物理性能如表2所示。

从表2可以看出:与1[#]配方胶料相比,2[#]配方胶料的300%定伸应力和拉伸强度有所提高,拉断伸

表2 小配合试验硫化胶的物理性能

项 目	配方编号								
	1 [#]			2 [#]			3 [#]		
硫化时间(150℃)/min	20	30	60	20	30	60	20	30	60
邵尔A型硬度/度	67	71	69	67	71	70	68	71	69
100%定伸应力/MPa	3.5	4.2	4.1	3.8	4.5	4.0	3.9	4.3	4.2
300%定伸应力/MPa	15.6	17.3	16.6	16.4	18.0	17.9	16.4	17.6	16.9
拉伸强度/MPa	23.8	22.9	20.9	24.8	23.8	21.2	24.4	23.8	21.0
拉断伸长率/%	451	397	370	453	388	388	450	403	366
拉断永久变形/%	24	24	22	24	24	20	26	24	22
回弹值/%		53			53			54	
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		54			54			61	
100℃×48h热空气老化后									
100%定伸应力/MPa		9.8			12.0			11.0	
拉伸强度/MPa		11.7			12.2			13.4	
拉断伸长率/%		118			104			129	

长率、回弹值和撕裂强度等性能基本相当,热空气老化前后性能变化趋势基本一致;3[#]配方胶料热空气老化后的拉伸强度和拉断伸长率明显提高。

总体而言,采用硫黄粉的胶料物理性能较佳,采用包覆硫黄与不溶性硫黄的胶料物理性能相当。

2.2.3 粘合性能

老化前后3种硫黄胶料的单根钢丝抽出力测试结果如图2所示。

从图2可以看出:老化前2[#]配方胶料的抽出力最大,1[#]配方胶料较小;热空气老化后2[#]配方胶料的抽出力较小,这可能与表面包覆膜有关。

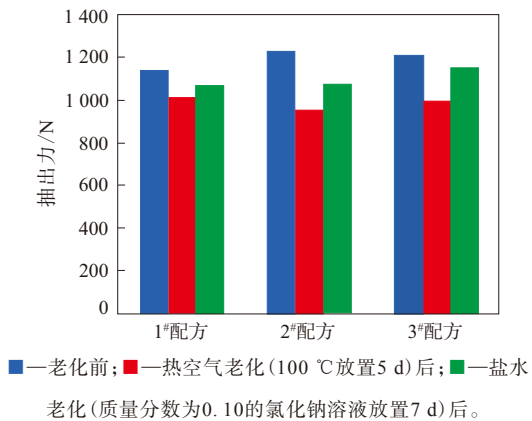


图2 老化前后3种硫黄胶料的粘合性能

2.2.4 耐喷霜性能

3种混炼胶在室温下停放7 d后的电子照片如图3所示。



图3 胶料表面喷霜情况

从图3可以看出,3#配方胶料表面已经明显可见喷霜,1#和2#配方胶料暂未出现喷霜现象。

2.3 大配合试验

选择1#和2#配方进行大配合试验。

2.3.1 硫化特性和硫黄分散性

从1#和2#配方胶料中分别任取10个试样进行硫化特性测试,试验结果分别如表3和4所示。

表3 1#配方胶料的硫化特性(185 °C)					
项 目	$M_L/(dN \cdot m)$	$M_H/(dN \cdot m)$	t_{10}/s	t_{60}/s	t_{90}/s
试样编号					
1	2.48	23.37	36	65	101
2	2.56	22.61	37	66	103
3	2.55	22.56	37	67	103
4	2.58	23.24	37	66	103
5	2.50	23.26	36	66	102
6	2.57	23.14	36	65	100
7	2.46	23.04	36	66	102
8	2.52	23.11	37	66	102
9	2.54	23.58	36	65	101
10	2.51	23.06	35	65	101
标准偏差	0.039 7	0.313 9	0.674 9	0.674 9	1.032 7

表4 2#配方胶料的硫化特性(185 °C)					
项 目	$M_L/(dN \cdot m)$	$M_H/(dN \cdot m)$	t_{10}/s	t_{60}/s	t_{90}/s
试样编号					
1	2.46	24.96	37	67	106
2	2.54	24.34	38	68	108
3	2.56	24.45	38	68	107
4	2.57	23.86	38	68	108
5	2.54	24.37	38	68	106
6	2.60	25.02	38	67	105
7	2.55	23.98	38	68	108
8	2.57	24.32	38	68	107
9	2.57	24.77	38	68	105
10	2.58	24.75	38	68	107
标准偏差	0.037 8	0.390 4	0.316 2	0.421 6	1.159 5

从表3和4可以看出:两种配方胶料的硫化特性数据稳定性都很高,表明两种硫黄的分散性都很好;包覆硫黄胶料的 M_H 均较高,这与小配合试验结果一致,说明包覆硫黄的交联密度相比不溶性硫黄更高。

2.3.2 物理性能

大配合试验硫化胶的物理性能如表5所示。

从表5可以看出,与1#配方胶料相比,2#配方胶料的100%和300%定伸应力稍高,拉伸强度、拉伸伸长率、回弹值和撕裂强度等性能基本相当,热空

表5 大配合试验硫化胶的物理性能

项 目	配方编号					
	1 [#]			2 [#]		
硫化时间(150 ℃)/min	20	30	60	20	30	60
邵尔A型硬度/度	69	71	71	71	72	72
100%定伸应力/MPa	4.5	4.8	4.5	4.7	5.2	4.9
300%定伸应力/MPa	18.5	19.3	18.2	19.2	20.2	18.8
拉伸强度/MPa	25.1	23.0	22.4	24.4	24.0	21.0
拉断伸长率/%	413	358	364	383	357	337
拉断永久变形/%	28	24	24	28	24	20
回弹值/%	53			52		
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	47			46		
100 ℃×48 h热空气老化后						
100%定伸应力/MPa	8.3			9.3		
拉伸强度/MPa	13.1			12.7		
拉断伸长率/%	146			126		

气老化前后性能变化趋势基本一致。

2.3.3 粘合性能

老化前后两种硫黄胶料的单根钢丝抽出力测试结果如图4所示。

从图4可以看出:老化前和盐水老化后,两种胶料的钢丝抽出力相当;热空气老化后,包覆硫黄胶料的抽出力明显下降,这与小配合试验结果基本一致。

3 结论

(1) 包覆硫黄的表面形貌与普通硫黄不同,包覆膜可能含有C、H、O和Si等元素。

(2) 包覆硫黄胶料的硫化特性、分散性、物理性

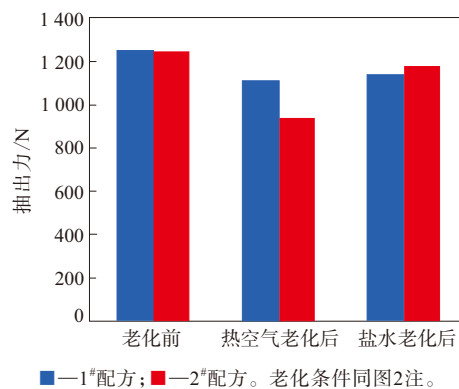


图4 老化前后两种硫黄胶料的粘合性能

能、老化前和盐水老化后粘合性能以及耐喷霜性能均与不溶性硫黄胶料相当。

(3) 包覆硫黄的表面包覆膜可能影响热空气老化后的钢丝抽出力,如果能将其改善,包覆硫黄将是不溶性硫黄的极佳替代品。

参考文献:

- [1] 江碧清,邵永春,李娜.不溶性硫黄生产工艺的研究[J].江苏化工,2005,33(6):28.
- [2] 李和平,岳敏.不溶性硫黄的研究现状及微胶囊硫黄的研究构想[J].橡胶工业,2008,55(1):59-63.
- [3] 李正西.不溶性硫黄[J].硫黄设计与粉体工程,2001(1):15-16.
- [4] 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,2004,24(5):288.

收稿日期:2016-01-10

Application of Coated Sulfur in Adhesion Compound of All Steel Tire

DONG Lingbo, LI Wei, HAN Jing, LIU Qian

(Triangle Tire Co., Ltd, Weihai 264200, China)

Abstract: The application of coated sulfur in the adhesion compound of all steel tire was investigated. The results showed that, the surface morphology of coated sulfur was different from normal sulfur, and the coated layer might contain elements such as Si, H, O and C. The curing behavior, dispersion property, physical properties, adhesive property before aging and after salt water aging, and blooming resistance of coated sulfur filled compound were similar to insoluble sulfur filled compound. However, the pulling out force of steel cord after hot air aging decreased slightly.

Key words: coated sulfur; blooming; all steel tire; adhesion compound; adhesive property

欢迎订阅《轮胎工业》《橡胶工业》《橡胶科技》杂志