

抗硫化返原剂在全钢子午线轮胎粘合胶中的应用

董瑞国,赵红霞*,马德龙,李云峰,俞正洲

(山东阳谷华泰化工股份有限公司,山东 阳谷 252300)

摘要:研究抗硫化返原剂HT918和HTS在全钢子午线轮胎粘合胶中的应用。结果表明:加入抗硫化返原剂后胶料的门尼粘度减小,门尼焦烧时间延长, t_{90} 缩短,抗硫化返原性能明显提高,硫化胶的物理性能变化不大,过硫化后的性能保持率明显增大,粘合性能和动态力学性能提高;其中抗硫化返原剂HT918与HTS并用后胶料的抗硫化返原效果最好,抗硫化返原剂HTS胶料的粘合性能最好,抗硫化返原剂HT918胶料的动态力学性能最好;采用抗硫化返原剂HT918制造成品轮胎的高速和耐久性能提高。

关键词:抗硫化返原剂;全钢子午线轮胎;粘合胶;抗硫化返原性能;粘合性能;动态力学性能

中图分类号:TQ330.38⁺7;U463.341⁺.6

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2022)09-0550-04

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2022.09.0550



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

传统粘合胶采用高硫低促硫化体系,对配方设计人员来说,硫化返原一直是棘手问题,特别是在大型轮胎制造过程中尤为明显。采用有效或半有效硫化体系硫化,可减少多硫键生成量,增大具有更好稳定性的双硫键和单硫键生成量,虽然胶料的抗硫化返原性能提高,但焦烧安全性、耐屈挠疲劳性能和强度受到损害。且由于硫化速度快,总硫含量低,故与金属或织物的粘合性能较差,从而限制了其在动态条件下的应用。采用过氧化物硫化,可产生键能较高的C—C交联键,胶料的热稳定性较好,但该硫化体系存在与有效硫化体系同样的问题,即胶料的物理性能及其与金属或织物的粘合性能较差,不适宜在动态条件下使用^[1-3]。

抗硫化返原剂HTS属于后硫化稳定剂,化学名称为二水合硫亚甲基-1,6-双硫代硫酸二钠盐,可生成稳定的混合交联键,由于混合交联键比普通单硫键具有更好的柔顺性,比多硫键具有更好的耐热性,使硫化胶的物理性能和动态屈挠性能提高,在镀铜钢丝粘合胶中具有较好的粘合性能。抗硫化返原剂HT918属于多功能橡胶助剂,既具有硫化促进剂的作用,又具有抗硫化返原剂的

作用,其形成的交联键可显著增大交联密度,使硫化胶具有较高的动态模量和良好的物理性能^[4-6]。

本工作研究抗硫化返原剂HT918和HTS在全钢子午线轮胎粘合胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SCR5,云南农垦集团有限责任公司产品;炭黑N330,天津亿博瑞化工有限公司产品;白炭黑,牌号LK975MP,山东联科科技股份有限公司产品;氧化锌(ZnO-80)、间苯二酚(R-80)、六羟甲基三聚氰胺六甲醚(HMMM-55)、抗硫化返原剂HT918和HTS及不溶性硫黄HDOT20,山东阳谷华泰化工股份有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方见表1。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160型开炼机,青岛光越橡胶机械制

表1 试验配方 份

抗硫化返原剂	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
HT918	0	1	0	0.5
HTS	0	0	1	1

注:配方其余组分及用量为NR 100,炭黑N330 45,白炭黑 10,氧化锌 10,间苯二酚 1.5,HMMM-55 5,钴盐粘合增进剂 1.05,不溶性硫黄 5,其他 4.6。

作者简介:董瑞国(1968—),男,山东阳谷人,山东阳谷华泰化工股份有限公司工程师,主要从事橡胶助剂的项目管理工作。

*通信联系人(zhaohongxia2017@163.com)

造有限公司产品;CF-2L型密炼机,东莞市昶丰机械科技有限公司产品;GK400型密炼机,大连华韩橡塑机械有限公司产品;GT-7014-H型平板硫化机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;6004型门尼粘度仪、EKT-2000S密闭型流变仪和Z250SN型拉力试验机,上海铸金分析仪器有限公司产品;FT-1260型动态压缩生热试验机和VR-7130型全自动粘弹性分析仪,日本上岛株式会社产品。

1.4 混炼工艺

1.4.1 小配合试验

胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在CF-2L型密炼机中进行,密炼室初始温度为80℃,转子转速为50 r·min⁻¹,加料顺序为:生胶(20 s)→压压砣(60 s)→提压砣(10 s)→加2/3炭黑、白炭黑→压压砣(90 s)→提压砣(10 s)→加剩余炭黑、小料→混炼(90 s)→清扫(10 s)→压压砣(60 s)→提压砣→排胶[(135±5)℃]。二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→加硫黄和促进剂→左右3/4割刀各2次,薄通6次→4 mm辊距下片。

1.4.2 大配合试验

胶料采用两段混炼工艺,均在GK400型密炼机中进行。一段混炼工艺同小配合试验一段混炼;二段混炼工艺为:一段混炼胶→加硫黄和促进剂→混炼翻转4个来回→排胶[(100±5)℃]。

1.5 性能测试

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见表2。

从表2可以看出,加入抗硫化返原剂后胶料的门尼粘度减小,门尼焦烧时间延长(其中抗硫化返原剂HT918胶料的门尼焦烧时间略长于抗硫化返原剂HTS胶料),交联密度($F_{\max}-F_L$)变化不大, t_{90} 缩短,硫化速度稍快,说明加入抗硫化返原剂可以改善胶料的加工性能。

在170℃硫化仪数据中,加入抗硫化返原剂后胶料的 $F_{\max}$ 下降幅度较小(以 $F_{100\%t}$ 表征),抗硫化返原效果显著,其中抗硫化返原剂HT918胶料的抗硫化返原效果优于抗硫化返原剂HTS胶料。此外,4[#]

表2 小配合试验胶料的硫化特性

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	60	57	58	58
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	15.31	17.75	16.27	17.36
151℃硫化仪数据				
F_L /(dN·m)	2.82	3.25	3.72	3.90
$F_{\max}$ /(dN·m)	28.83	31.33	30.37	30.83
$F_{\max}-F_L$ /(dN·m)	26.01	28.08	26.65	26.93
$F_{100\%t}^{(1)}$ /(dN·m)	24.77	25.66	26.93	24.33
t_{52} /min	2.38	2.79	2.53	2.68
t_{10} /min	3.12	2.87	2.46	2.52
t_{30} /min	3.26	2.94	2.57	2.64
t_{90} /min	15.74	14.86	14.26	14.77
$t_{90}-t_{10}$ /min	12.62	11.99	11.80	12.25
$R^{(2)}/\%$	15.58	10.17	12.89	9.68
170℃硫化仪数据				
F_L /(dN·m)	2.12	2.41	2.37	2.44
$F_{\max}$ /(dN·m)	27.33	29.84	28.21	28.88
$F_{\max}-F_L$ /(dN·m)	25.21	27.43	25.84	26.44
$F_{100\%t}^{(1)}$ /(dN·m)	23.92	27.47	25.25	26.72
$R^{(2)}/\%$	13.52	8.63	11.47	8.15

注:1)最后时间点的转矩;2)硫化返原率, $R=(F_{\max}-F_{100\%t})/(F_{\max}-F_L)\times 100\%$ 。

配方胶料的抗硫化返原效果优于2[#]和3[#]配方胶料,说明抗硫化返原剂HT918与HTS并用具有协同效果。

2.1.2 物理性能

小配合试验硫化胶的物理性能见表3。

从表3可以看出:加入抗硫化返原剂后胶料的100%定伸应力略有增大,抗硫化返原剂HTS胶料的拉伸强度无明显变化,而抗硫化返原剂HT918胶料的拉伸强度有所增大;过硫后各配方胶料的物理性能均有所下降,其中加入抗硫化返原剂后胶料的性能下降幅度较小,抗硫化返原剂HT918胶料的抗硫化返原效果稍好于抗硫化返原剂HTS胶料,抗硫化返原剂HT918与HTS并用后胶料的抗硫化返原效果显著提高,这与170℃的硫化返原率结果相吻合。

2.1.3 粘合性能

小配合试验胶料的粘合性能见表4。

从表4可以看出,加入抗硫化返原剂后胶料的粘合力有所增大,其中抗硫化返原剂HTS胶料的粘合力增幅最大,抗硫化返原剂HT918对胶料粘合力的影响较小,抗硫化返原剂HT918与HTS并用对胶料粘合性能的改善作用较明显。分析认为,抗硫化返原剂HTS是一种具有独特结构的化学助剂,在硫化反应中能够在连接大分子的硫-硫键嵌入

表3 小配合试验硫化胶的物理性能				
项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
硫化条件为151℃×30 min				
邵尔A型硬度/度	72	73	74	72
100%定伸应力/MPa	5.43	5.88	5.64	5.82
300%定伸应力/MPa	19.23	20.05	19.61	19.84
拉伸强度/MPa	22.11	22.62	22.08	22.42
拉伸伸长率/%	342	366	385	373
硫化条件为151℃×60 min				
100%定伸应力/MPa	4.74	5.26	4.86	5.17
拉伸强度/MPa	15.54	17.65	16.83	18.20
拉伸伸长率/%	288	333	342	355
硫化条件为170℃×10 min				
邵尔A型硬度/度	71	72	71	72
100%定伸应力/MPa	4.12	4.31	4.22	4.25
300%定伸应力/MPa	16.23	17.95	17.12	17.34
拉伸强度/MPa	17.56	18.43	17.74	17.21
拉伸伸长率/%	287	323	357	345
硫化条件为170℃×30 min				
100%定伸应力/MPa	3.75	3.94	3.76	3.81
拉伸强度/MPa	10.05	14.42	13.77	14.31
拉伸伸长率/%	211	265	274	297

表4 小配合试验胶料的粘合性能				
项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
初始粘合力/N	850	887	978	903
100℃×72 h老化后				
粘合力/N	551	697	722	684
粘合力保持率/%	64.8	78.6	73.8	75.7
动态疲劳 ¹⁾ 后				
粘合力/N	663	756	801	745
粘合力保持率/%	78.0	85.2	81.9	82.5

注:1)频率 30 Hz,振幅 2 mm,温度 80℃,时间 2 h。
柔顺的六亚甲基基团,形成“复合”交联结构,与通常的单硫键相比,这种复合交联键具有耐疲劳性能,且用于粘合胶中胶料的粘合性能明显改善;而抗硫化返原剂HTS并用后,融合了二者的优点,使胶料既具有较佳的抗硫化返原效果,又具有优异的钢丝粘合性能。

2.1.4 动态力学性能

小配合试验胶料的动态力学性能见表5,tanδ为损耗因子。
从表5可以看出,加入抗硫化返原剂后胶料的压缩永久变形减小,压缩温升降低,其中抗硫化返原剂HTS胶料的压缩永久变形最小,压缩温升最低。在温度扫描区域内,抗硫化返原剂HTS胶料的tanδ略有减小,抗硫化返原剂HTS胶料的tanδ呈

表5 小配合试验胶料的动态力学性能				
项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
压缩疲劳试验 ¹⁾				
永久变形/%	5.9	5.2	5.1	5.2
温升/℃	20.3	18.1	17.4	17.6
tanδ				
温度扫描				
60℃	0.087 6	0.086 2	0.088 1	0.087 3
70℃	0.085 7	0.084 8	0.087 2	0.085 6
80℃	0.083 5	0.083 1	0.085 3	0.084 0
90℃	0.083 2	0.081 8	0.084 4	0.082 8
100℃	0.082 7	0.082 2	0.083 3	0.083 1
应变扫描 ²⁾				
0.05°	0.062	0.050	0.055	0.053
0.1°	0.080	0.077	0.073	0.075
0.2°	0.115	0.113	0.110	0.111
0.5°	0.152	0.143	0.147	0.145
频率扫描 ³⁾				
100 r·min ⁻¹	0.139	0.135	0.138	0.136
200 r·min ⁻¹	0.142	0.143	0.147	0.145
500 r·min ⁻¹	0.152	0.148	0.154	0.150
900 r·min ⁻¹	0.158	0.155	0.159	0.156

注:1)恒温室温度 55℃,压缩频率 10 Hz,载荷 800 N,试样高度 25 mm,试验时间 25 min;2)温度 60℃,频率 900 r·min⁻¹;3)温度 60℃,应变 0.5°。

略增趋势,但差异不大;在应变扫描和频率扫描区域内,加入抗硫化返原剂后胶料的tanδ也均有小幅减小,其中抗硫化返原剂HTS胶料的动态力学性能表现最突出,效果最明显,说明加入抗硫化返原剂后胶料的动态生热明显降低。

2.2 大配合试验

大配合试验结果见表6。
从表6可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果一致。

2.3 成品试验

根据上述分析结果,选择2[#]配方作为试验配方制造一批205/55R16 91V轮胎,并与生产轮胎(采用1[#]配方)进行成品试验,试验结果见表7。
从表7可以看出,试验轮胎的高速和耐久性能均优于生产轮胎。分析认为,轮胎中添加抗硫化返原剂后,大大降低了轮胎在行驶过程中的生热和滚动阻力,从而提高了轮胎的高速和耐久性能。
3 结论
(1)在全钢子午线轮胎粘合胶中加入抗硫化返原剂HTS和HTS,胶料的门尼粘度减小,门尼

表6 大配合试验结果

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	62	59	60	60
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	18.25	20.34	19.02	20.15
硫化仪数据(151 ℃)				
F_L /(dN·m)	2.93	3.56	3.88	4.02
F_{max} /(dN·m)	30.43	33.43	32.54	32.77
$F_{100\%t}$ ¹⁾ /(dN·m)	26.51	30.58	29.38	30.34
t_{s2} /min	2.64	2.95	2.74	2.82
t_{10} /min	3.54	3.14	2.69	2.86
t_{90} /min	16.83	15.72	15.37	15.64
R^2 /%	14.23	9.53	11.02	8.43
邵尔A型硬度/度	70	71	71	70
100%定伸应力/MPa	5.12	5.43	5.25	5.38
300%定伸应力/MPa	17.88	28.68	17.86	17.95
拉伸强度/MPa	21.53	21.34	21.24	21.59
钢丝粘合力/N				
初始	721	739	856	801
100 ℃×72 h老化后	432	517	565	545
压缩疲劳温升 ³⁾ /℃	22.8	20.4	19.5	19.2
tan δ (60 ℃)	0.098	0.092	0.096	0.095

注:1)和2)同表2注;3)同表5注1)。硫化条件为151 ℃×25 min。

焦烧时间延长, t_{90} 缩短,抗硫化返原性能明显提高,硫化胶的物理性能变化不大,过硫化后的性能保持率增大,粘合性能和动态力学性能提高。

(2)抗硫化返原剂HT918与HTS并用后胶料的抗硫化返原效果最好,抗硫化返原剂HTS胶料的粘

表7 成品轮胎性能

项 目	试验轮胎	生产轮胎
高速性能试验		
最高行驶速度/(km·h ⁻¹)	250	200
累计行驶时间/min	146	125
试验结束时轮胎状况	破坏	破坏
耐久性能试验		
累计行驶时间/h	147.4	130.7
试验结束时轮胎状况	破坏	破坏

合性能最好,抗硫化返原剂HT918胶料的动态力学性能最佳。

(3)采用抗硫化返原剂HT918制造的成品轮胎的高速和耐久性能提高。

参考文献:

- [1] 庞松,徐新建,陈家辉,等. 硫化体系加料方式对天然橡胶/顺丁橡胶并用胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2020,67(2):135-141.
- [2] 周蓬,王迪珍,罗东山,等. MPBM在EPDM过氧化物硫化体系中的作用机理研究[J]. 高分子材料科学与工程,1999(5):83-86.
- [3] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京:中国石化出版社,2004.
- [4] 李代强. 抗硫化返原剂WY9188在不同硫化体系配方中的应用[J]. 轮胎工业,2021,41(1):36-39.
- [5] 郭巧静. 国内外抗硫化返原剂的研究现状与展望[J]. 聚合物与助剂,2021(2):1-4,9.
- [6] 李翔,张继伟,吴柏志. 抗硫化返原剂PK900在全地形轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶科技,2020,18(1):31-33.

收稿日期:2022-04-12

Application of Anti-reversion Agents in Bonding Compound of All-steel Radial Tire

DONG Ruiguo, ZHAO Hongxia, MA Delong, LI Yunfeng, YU Zhengzhou

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

Abstract: The application of anti-reversion agent HT918 and HTS in the bonding compound of all-steel radial tire was studied. The results showed that, after adding anti-reversion agents, the Mooney viscosity of the compound decreased, the Mooney scorch time was prolonged, t_{90} was shortened, the anti-reversion property was significantly improved, the physical properties of the vulcanizate changed little, the property retention rate increased significantly after over vulcanization, and the adhesion and dynamic mechanical properties were improved. The anti-reversion effect of the compound with the blend of anti-reversion agent HT918 and HTS was the best, the adhesive property of the compound with anti-reversion agent HTS was the best, and the dynamic mechanical properties of the compound with anti-reversion agent HT918 was the best. The high-speed performance and durability of the finished tire manufactured with anti-reversion agent HT918 were improved.

Key words: anti-reversion agent; all-steel radial tire; bonding compound; anti-reversion property; adhesive property; dynamic mechanical property