

促进剂 DZ 在子午线轮胎中的应用性能研究

王宇翔, 罗之祥

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

摘要 对国内 4 家助剂厂生产的促进剂 DZ 在子午线轮胎中的应用性能进行对比。促进剂 DZ 具有焦烧时间长、加工安全性高、硫化胶物理性能和动态性能较好、可改善橡胶与镀黄铜钢丝的粘合性能等特点。国内促进剂 DZ 产品的综合应用性能基本相当, 均可应用于高性能子午线轮胎。

关键词 促进剂; 子午线轮胎; 粘合性能

中图分类号: TQ330.38*5; U463.341*.6 文献标识码: B 文章编号: 1006-8171(2005)01-0027-03

在子午线轮胎硫化过程中, 胶料首先要经过充分流动充满模腔, 从而润湿钢丝表面并向帘线缝隙渗透达到与骨架材料最佳接触, 然后在正硫化温度下同步实现硫化与粘合两个反应。在这个意义上, 粘合胶料中配用迟效性促进剂被认为是该技术的关键。早在 20 世纪 60 年代, 具有迟效性的次磺酰胺类促进剂在欧美国家的促进剂构成中已占到 60% 以上。

促进剂 DZ(化学名称为 N,N'-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺)是 NR、BR、SBR 和 IR 的延迟性促进剂。在次磺酰胺类促进剂中, DZ 的焦烧时间最长, 故操作安全性更高; 其硫化胶物理性能和动态性能较好, 有利于改善橡胶与镀黄铜钢丝帘线的粘合性能。因此, 促进剂 DZ 被广泛应用于子午线轮胎的胎体帘布胶和胎圈补强带附胶等配方中。

近几年, 随着子午线轮胎的飞速发展, 促进剂 DZ 的产量和用量也随之增大。目前全国促进剂生产厂有 10 多家, 据中国橡胶工业协会的统计数据, 2003 年国内促进剂的产量和用量约为 2 000 t。

本工作对国内 4 家助剂厂生产的促进剂 DZ 在子午线轮胎中的应用性能进行对比, 以期寻找它们之间存在的差距, 提高促进剂 DZ 产品的质量水平。

作者简介: 王宇翔(1972-), 男, 黑龙江泰来人, 北京橡胶工业研究设计院工程师, 学士, 从事橡胶助剂的研发工作。

1 实验

1.1 原材料

NR 牌号 SMR 10[#], 马来西亚产品; 改性间苯二酚-甲醛树脂(牌号 GLR-20)、粘合剂 RA-65, 宜兴市国立助剂厂产品; 促进剂 DZ, 鞍山市凯田化工有限公司产品(以下代号 A); 钢丝帘线, 结构为 3×4×0.22HE, 镀层中铜质量分数为 0.625±0.025, 中国贝卡尔特钢帘线有限公司产品; 其它材料均为橡胶工业用原材料。

1.2 基本配方

NR 100 炭黑 N375 47, 白炭黑 8, 氧化锌 8, 改性间苯二酚-甲醛树脂 1.8, 粘合剂 RA-65 3.85, 防老剂 4020 2, 促进剂 DZ(变产地) 1.6, 不溶性硫黄 IS7020 6, 防焦剂 CTP 0.2。

1.3 设备与仪器

1.57 L 本伯里密炼机, 英国 Farrel Brigde 公司产品; XK-160A 型开炼机, 上海橡胶机械厂产品; 100 t 框式平板硫化机, 浙江湖州市和孚橡胶机械厂产品; P3555B 型盘式硫化仪, 北京环峰化工机械实验厂产品; T2000E 型电子拉力机, 北京友深电子仪器有限公司产品; 邵氏硬度计, 上海六菱仪器厂产品; 钢丝拉力机, 日本岛津公司产品。

1.4 混炼工艺

采用两段混炼工艺。各组分用量按基本配方的 6 倍进行混合。先在密炼机中混炼, 密炼机预热至 80 °C, 转子转速为 80 r·min⁻¹, 加料顺序为: NR $\xrightarrow{1 \text{ min}}$ 氧化锌、防老剂、改性间苯二酚-甲醛

树脂和白炭黑 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 炭黑 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 排胶。然后将密炼机排出的混炼胶立即转入开炼机上终炼,冷却后加入硫黄、促进剂、粘合剂和防焦剂,左右 $3/4$ 割刀各4次,薄通6次,下片。

1.5 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

国内不同厂家生产的促进剂 DZ 的理化分析结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出,4 家企业生产的促进剂 DZ 的各项理化分析结果均符合指标要求。

表 1 促进剂 DZ 的理化分析结果

项 目	实 测				指 标
	A	B	C	D	
外观	微黄色粒状	微黄色粒状	微红色粒状	微黄色粒状	微黄色或微红色粉末
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	100.4	101.2	100.8	101.3	≥ 90
灰分质量分数 $\times 10^2$	0.04	0.07	0.03	0.06	≤ 0.3
加热减量(65 $^{\circ}\text{C}$)/%	0.02	0.04	0.05	0.07	≤ 0.3
环己烷不溶物质量分数 $\times 10^2$	0.06	0.09	0.06	0.08	≤ 0.20

注: B、C 和 D 分别代表国内不同厂家生产的促进剂 DZ。

2.2 硫化特性

采用国内不同厂家生产的促进剂 DZ 的胶料硫化特性对比结果如表 2 所示。

表 2 含不同产地促进剂 DZ 的胶料硫化特性对比

项 目	配 方 编 号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼焦烧时间(120 $^{\circ}\text{C}$)/min				
t_5	22	25	23	25
t_{35}	31	34	32	35
硫化仪数据(151 $^{\circ}\text{C}$)				
M_L /(dN \cdot m)	15.86	15.78	15.54	16.30
M_H /(dN \cdot m)	35.34	34.33	34.48	34.75
t_{10} /min	5.28	5.48	5.22	5.80
t_{90} /min	17.13	16.65	16.73	17.23

注: 1[#]~4[#]配方胶料中分别加入代号 A~D 的促进剂 DZ。

从表 2 可以看出,1[#]和 3[#]、2[#]和 4[#]配方胶料的门尼焦烧时间和 t_{10} 相近,4 个配方胶料的硫化速度基本保持一致。

在子午线轮胎生产中,控制好胶料的门尼粘度十分重要,它会影响到胶料的压延、挤出等生产过程。在硫化温度下,硫化仪测定的 M_L 值与胶料的门尼粘度有很好的相关性,且呈线性关系。也就是说, M_L 值越小,门尼粘度越低,胶料的流动性越好。从表 2 的 M_L 值可以看出,1[#]、2[#]和 3[#]配方胶料的加工性能相近,略优于 4[#]配方胶料。1[#]配方胶料的 M_H 值明显高于其它 3 个配方。1[#]和 4[#]、2[#]和 3[#]配方胶料的 t_{90} 相近,且 1[#]和 4[#]配方胶

料的 t_{90} 略长于 2[#]和 3[#]配方胶料。从硫化特性上看,4 个配方胶料基本保持一致,相差不大。

对促进剂 DZ 本身而言,同类产品之间进行对比,缩短焦烧时间,可以提高生产效率,降低能耗,从而降低轮胎的生产成本。

2.3 物理性能

采用国内不同厂家生产的促进剂 DZ 的硫化胶物理性能对比结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出,1[#]、2[#]和 3[#]配方胶料的硬度相同,4[#]配方胶料的硬度略高,这与 4[#]配方胶料的拉伸强度最大相吻合。促进剂可以增大硫化

表 3 含不同产地促进剂 DZ 的硫化胶物理性能对比

项 目	配 方 编 号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
邵尔 A 型硬度/度	73	73	73	74
100% 定伸应力/MPa	5.51	4.58	4.93	5.18
300% 定伸应力/MPa	21.34	19.45	20.06	20.45
拉伸强度/MPa	26.67	25.93	25.62	26.81
拉断伸长率/%	391.2	420.0	408.8	424.0
拉断永久变形/%	30	30	27	30
H 抽出力 ¹⁾ /N				
老化前	973.8	1 003.3	893.1	1 009.3
热老化(100 $^{\circ}\text{C}$ \times 72 h)	977.6	937.2	950.2	957.9
盐水老化(盐水质量分数 0.10, 72 h)	953.2	933.5	875.8	884.3

注: 1) 钢丝抽出试样的埋胶深度为 25 mm。硫化条件为 151 $^{\circ}\text{C}$ \times 30 min。

胶的交联密度,提高硫化胶的强度。交联密度越大,即交联键间链段的平均相对分子质量越小,定伸应力也越大。从表 3 可以看出,1[#]配方胶料的 100% 和 300% 定伸应力均大于、拉断伸长率小于其它 3 个配方。胶料的拉断伸长率随交联密度的增大而减小,因此,1[#]配方硫化胶的交联密度大于其它 3 个配方。

从表 3 还可以看出,虽然 2[#]和 4[#]配方胶料老化前的 H 抽出力大于 1[#]和 3[#]配方胶料,但经热老化后 2[#]和 4[#]配方胶料的 H 抽出力有很大程度上下降,而 1[#]和 3[#]配方胶料的 H 抽出力却略有提

高。2[#]和 4[#]配方胶料的 H 抽出力受老化条件的影响较大,无论是热老化还是盐水老化,H 抽出力下降较为明显。相对而言,1[#]配方胶料受老化条件的影响较小,粘合力保持率较高。

3 结语

通过对比国内 4 家企业生产的促进剂 DZ 的综合应用性能,可以看出国内促进剂 DZ 产品的水平相当,均可应用于高性能子午线轮胎。

收稿日期 2004-10-22

库珀欲在 5 年内执中国轮胎制造业之牛耳

中图分类号:TQ336.1 文献标识码:D

美国《橡胶与塑料新闻》2004 年 10 月 4 日 9 页报道:

库珀轮胎橡胶公司宣布,它将在 5 年内以超过 10 亿美元的年销售额成为中国第一大轮胎公司。库珀的目标是通过兼并其它企业和扩大现有工厂生产能力,将其在中国市场的份额增至 15%~17%。

库珀 2004 年 9 月 17 日宣布,将库珀标准汽车配件分公司转手获得近 12 亿美元,库珀不久将有更多现钞用于实现其宏伟目标。

目前,库珀在中国市场的份额微不足道。2003 年,该公司完成了在中国制造轮胎到欧美销售的 3 笔交易,但迄今它尚未公开宣布要在中国销售轮胎的计划。

中国现在最大的三家轮胎公司是三角集团有限公司、佳通轮胎公司和山东成山轮胎股份有限公司,他们每家的年销售额都超过了 5 亿美元。

此外,世界大多数跨国轮胎公司都已在中国生产和销售轮胎,其中包括米其林、普利司通、固特异、住友、横滨、韩泰、锦湖、东洋和正新等。

过去两年中,库珀与杭州中策橡胶有限公司签订了两个协议。杭州中策公司除生产所有库珀的全钢子午线轮胎外,每年还生产 100 万条轿车子午线轮胎。2003 年,杭州中策公司的销售额约为 3.25 亿美元。

库珀还与中国台湾建大橡胶公司合作,投资 2 亿美元建立一个轿车和轻型载重子午线轮胎生产厂,该厂最终的年产量将达到 1 000 万条。

(涂学忠摘译)

锦湖争当中国轮胎市场第一

中图分类号:TQ336.1 文献标识码:D

英国《欧洲橡胶杂志》2004 年 186 卷 11 期 3 页报道:

锦湖轮胎公司希望成为中国最大的轿车轮胎生产商,力争到 2007 年将其轿车轮胎生产能力提高到 1 800 万条。为实现这一目标,它将在天津经济开发区(TEDA)的新厂投入 1.85 亿美元。

天津新厂占地 30 万 m²,年产能将达到 500 万条,预定于 2007 年年初投产。新厂的投资由锦湖和 TEDA 共同分担。正式合同将在 2005 年 3 月签订。

锦湖轮胎公司的总年产能约为 4 000 万条,其各地工厂的年产能为:韩国光洲 1 600 万条,韩国 Gokseong 1 500 万条,韩国 Pycong Taek 200 万条,中国南京 680 万条。

锦湖公司 1996 年在南京建立了一个年产能为 680 万条的轿车轮胎厂。到 2005 年南京锦湖的年产量几乎可翻一番,达到 1 260 万条。

锦湖的目标是到 2008 年,其生产的 45% 的轮胎为超高性能轮胎,而目前其高性能轮胎已占欧美高端轮胎市场的 10%。

为开发支持这一战略所必须的技术,该公司正积极介入汽车赛事。它赞助了万宝路大师 F3 汽车赛,还通过开发 F1 赛车轮胎与米其林和普利司通展开竞争。

锦湖启动了一个投资 2 500 万美元的计划,使其研发和生产设施适应赛车轮胎的研制要求。F1 轮胎的室内试验计划在 2005 年进行,车队试验计划在 2006 和 2007 年进行。

(涂学忠摘译)