

不同硫化体系对轮胎胎肩垫胶抗硫化返原性能的影响

董凌波,于志勇,马海民,刘 谦
(三角轮胎股份有限公司,山东 威海 264200)

摘要:研究 3 种硫化体系对轮胎胎肩垫胶抗硫化返原性能的影响。结果表明:与普通硫黄硫化体系相比,采用半有效和平衡硫化体系的胶料抗硫化返原性能提高,硫化胶的物理性能变化不大;随着应变的增大,3 种硫化体系硫化胶的剪切储能模量减小,损耗因子增大,其中采用半有效和平衡硫化体系的硫化胶变化较小;随着温度的升高,硫化返原对胶料生热性能的影响逐渐减小。

关键词:硫化体系;胎肩垫胶;抗硫化返原性能;动态力学性能

中图分类号:TQ330.38⁺5;TQ332 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2013)04-0232-05

硫化返原是指胶料在硫化过程中因多硫键热降解而引起交联密度下降、交联键类型分布发生变化、主链改性的现象。对于天然橡胶(NR),硫键断裂导致 NR 分子链上 α -亚甲基减少和共轭多烯结构的产生^[1-2]。

硫化返原使硫化胶的交联密度减小、物理性能和动态性能下降、生热升高等。轮胎胶料的硫化返原主要发生在轮胎硫化和实际使用过程中。目前全钢载重子午线轮胎多数部件胶料配方中的生胶仍以 NR 为主,硫化体系大多为普通硫黄硫化体系。为保证硫化过程中轮胎内部达到正硫化,常常会导致轮胎外部产生不同程度的硫化返原。轮胎在实际使用过程中,由于高速、超载和路况复杂等因素的影响,轮胎肩部和胎圈等应力集中部位生热很高,从而产生硫化返原^[3-6]。

近年来,随着市场竞争日益激烈,消费者对轮胎的质量要求越来越高,改善轮胎整体的抗硫化返原性能变得尤为重要。目前许多厂家通过添加抗硫化返原剂来解决硫化返原问题,但是成本太高,而采用有效或半有效硫化体系使硫化胶中的单硫键和双硫键占绝对优势,可以显著改善热稳定性,提高抗硫化返原性能。

本工作主要研究不同硫化体系对轮胎胎肩垫

胶抗硫化返原性能的影响,以期减少胎肩脱层和胎肩裂口提供理论基础。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,牌号 SMR20,马来西亚产品;炭黑 N375 和 N660,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;硫黄(牌号 IS-7020)和防焦剂 CTP,山东尚舜化工有限公司产品;促进剂 NS,荣成市化工总厂有限公司产品;有机硅混合物(TESPT),美国康普顿公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表 1 所示。

表 1 试验配方				份
组 分	硫化体系			
	A	B	C	
硫黄	2.6	1.7	1.7	
促进剂 NS	0.9	1.7	1.7	
有机硅混合物	0	0	2	

注:A—普通硫黄硫化体系,B—半有效硫化体系,C—平衡硫化体系。配方其余组分及用量为 NR 100,炭黑和白炭黑 40,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂 4020 和 RD 3.2,防焦剂 CTP 0.2,其他 4.8。

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;MDR2000 型硫化仪和 RPA2000 型橡胶加

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

工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;TS-2000M 型电子拉力机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品。

1.4 试样制备

取正常生产母胶在开炼机上加硫黄、促进剂、防焦剂以及有机硅混合物,待吃料后左右 3/4 各割 3 刀,薄通打三角包 5 次,排胶下片。

1.5 性能测试

1.5.1 物理性能

硫化胶的物理性能均按相应的国家标准进行测试。

1.5.2 动态力学性能

采用橡胶加工分析仪测试硫化胶的动态力学性能。应变扫描测试条件为:温度 60 ℃,频率 1.67 Hz,应变范围 0.42%~100%。温度扫描测试条件为:应变 20%,频率 1.67 Hz,温度范围 50~110 ℃。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

不同硫化体系对胶料硫化特性的影响如表 2 所示。

从表 2 可以看出,3 种硫化体系对胶料 t_{10} 、 t_{90} 和 M_H 的影响不大,但对胶料抗硫化返原性能的影响很大。采用普通硫黄硫化体系的胶料抗硫化

表 2 不同硫化体系对胶料硫化特性(150 ℃)的影响

项 目	硫化体系		
	A	B	C
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	8.4	8.0	7.0
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	43.7	46.7	46.8
$M_H - M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	35.3	38.7	39.8
$M_{60}^{1)}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	36.8	44.9	46.1
t_{10}/min	5.6	5.3	5.5
t_{90}/min	10.5	9.0	10.1
返原率 ²⁾ /%	19.44	4.58	1.66

注:1) M_{60} 为硫化 60 min 时的转矩;2)返原率= $(M_H - M_{60})/(M_H - M_L) \times 100\%$ 。

返原性能差,而采用半有效硫化体系的胶料抗硫化返原性能明显提高,采用平衡硫化体系的胶料抗硫化返原性能最佳。

通常用 $M_H - M_L$ 表示硫化胶的交联密度。从表 2 可以看出,采用平衡硫化体系的胶料在硫化 60 min 时交联密度仍较高,这是因为硅烷偶联剂中的游离硫发生交联反应,使交联密度增大。

2.2 物理性能

不同硫化体系对硫化胶物理性能的影响如表 3 所示。

从表 3 可以看出,在相同的硫化时间下,3 种硫化体系对硫化胶的硬度、拉伸强度、撕裂强度和回弹值影响不大,对定伸应力和拉断伸长率有一定的影响。与普通硫黄硫化体系相比,采用半有效硫化体系的硫化胶定伸应力增大,拉断伸长率

表 3 不同硫化体系对硫化胶物理性能的影响

项 目	硫化体系								
	A			B			C		
硫化时间(150 ℃)/min	20	30	60	20	30	60	20	30	60
邵尔 A 型硬度/度	54	53	51	54	55	54	56	56	56
100%定伸应力/MPa	2.0	1.9	1.7	2.3	2.3	2.2	2.4	2.5	2.4
300%定伸应力/MPa	10.0	9.9	8.8	11.6	11.4	11.0	12.1	12.5	12.6
拉伸强度/MPa	26.4	26.2	24.0	26.9	24.1	23.8	25.5	24.8	23.0
拉断伸长率/%	564	555	558	525	491	502	518	510	502
拉断永久变形/%	20	20	16	16	12	16	16	12	12
回弹值/%		63			63			62	
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)		48			58			53	
100 ℃×48 h 老化后									
300%定伸应力/MPa		11.9			12.7			13.4	
拉伸强度/MPa		23.8			23.1			23.1	
拉伸强度保持率/%		91			96			93	
拉断伸长率/%		484			447			452	
拉断伸长率保持率/%		87			91			89	

减小。经 100 ℃ 老化 48 h 后,3 种硫化体系硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率均有所下降,但采用半有效硫化体系的硫化胶的拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率较高,这也表明采用半有效硫化体系有利于提高胶料的抗硫化返原性能。

2.3 动态力学性能

2.3.1 应变扫描

不同硫化体系对硫化胶剪切储能模量(G')-应变(ϵ)曲线的影响如图 1 所示。

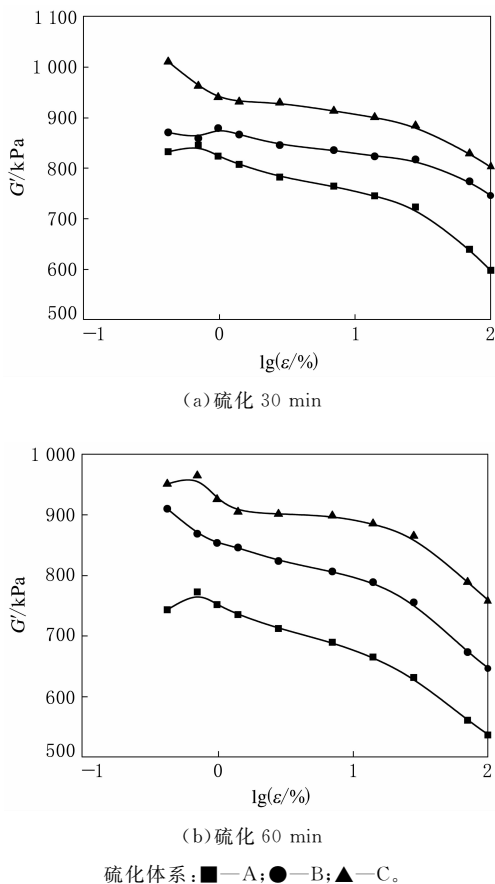


图 1 不同硫化体系对硫化胶 G' -lg ϵ 曲线的影响

从图 1 可以看出,采用平衡硫化体系的硫化胶 G' 较高,这是因为硅烷偶联剂中的游离硫发生交联反应使交联密度增大的缘故。随着应变的增大,3 种硫化体系硫化胶的 G' 均呈下降趋势。当应变小于 30% 左右时, G' 的下降趋势较慢,而当应变大于 30% 左右时, G' 的下降趋势较快。在相同的应变下,3 种硫化体系硫化 60 min 的硫化胶 G' 小于硫化 30 min 的硫化胶。但是采用半有效和平衡硫化体系时,硫化胶的 G' 变化较小,这表

明采用半有效和平衡硫化体系有利于提高胶料的抗硫化返原性能。

不同硫化体系对硫化胶损耗因子($\tan\delta$)-lg ϵ 曲线的影响如图 2 所示。

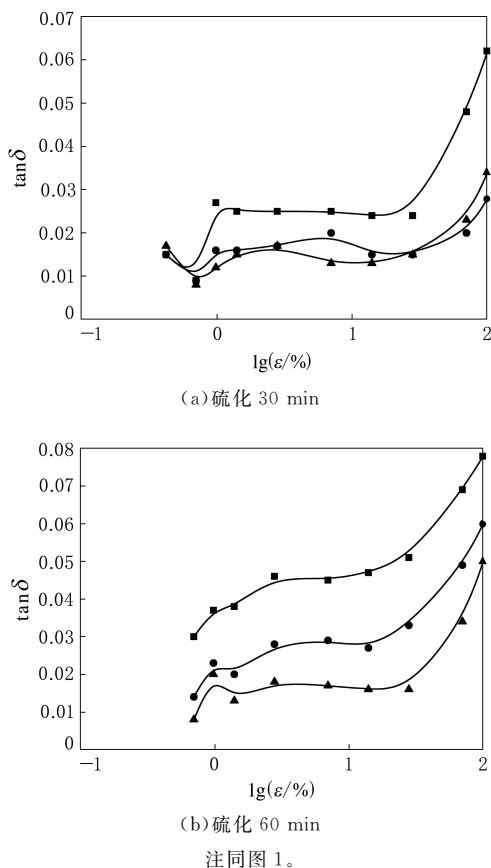


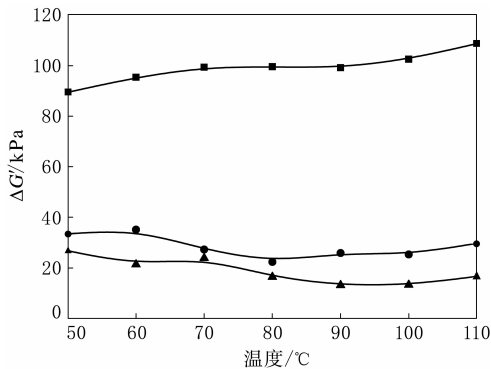
图 2 不同硫化体系对硫化胶 $\tan\delta$ -lg ϵ 曲线的影响

从图 2 可以看出:随着应变的增大,3 种硫化体系硫化胶的 $\tan\delta$ 均呈增大趋势;在相同的应变下,硫化 60 min 的硫化胶 $\tan\delta$ 大于硫化 30 min 的硫化胶。但是采用半有效和平衡硫化体系的硫化胶 $\tan\delta$ 增幅较小,同样表明采用半有效和平衡硫化体系有利于提高胶料的抗硫化返原性能。

2.3.2 温度扫描

不同硫化体系对硫化胶 $\Delta G'$ (硫化 30 min 的 G' 与硫化 60 min 的 G' 之差)-温度曲线的影响如图 3 所示。

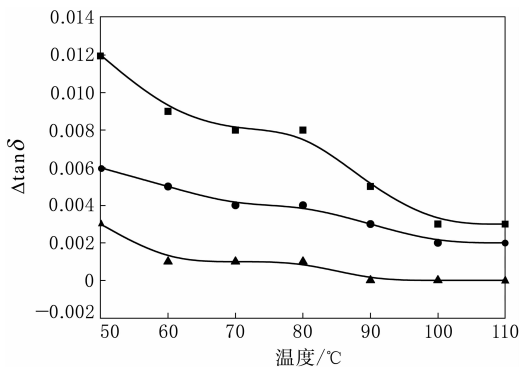
从图 3 可以看出,采用普通硫黄硫化体系的硫化胶 $\Delta G'$ 最大,而采用平衡硫化体系的硫化胶 $\Delta G'$ 最小。分析认为,由于采用平衡硫化体系的胶料抗硫化返原性能较好,因此使硫化胶在过硫情况下的 G' 损失较小。



注同图 1。

图 3 不同硫化体系对硫化胶 $\Delta G'$ -温度曲线的影响

不同硫化体系对硫化胶 $\Delta \tan \delta$ (硫化 60 min 的 $\tan \delta$ 与硫化 30 min 的 $\tan \delta$ 之差)-温度曲线的影响如图 4 所示。



注同图 1。

图 4 不同硫化体系对硫化胶 $\Delta \tan \delta$ -温度曲线的影响

从图 4 可以看出,在整个温度扫描范围内,采用普通硫黄硫化体系的硫化胶 $\Delta \tan \delta$ 最大,而采用平衡硫化体系的硫化胶 $\Delta \tan \delta$ 最小。分析认为,由于采用平衡硫化体系的胶料抗硫化返原性能较好,因此在过硫情况下仍能保持较低的 $\tan \delta$ 。

随着温度的升高,3 种硫化体系的胶料 $\Delta \tan \delta$ 均呈减小趋势,且此趋势逐渐变缓,当温度达到 100 °C 后基本不变。这表明随着温度的升高,硫化返原对胶料生热性能的影响逐渐减小。

3 结论

(1)相对于普通硫黄硫化体系,采用半有效和平衡硫化体系能显著提高胎肩垫胶的抗硫化返原性能,同时对硫化胶的物理性能影响不大。

(2)在应变扫描范围内,3 种硫化体系的硫化胶在发生硫化返原后的 G' 减小, $\tan \delta$ 增大。采用平衡硫化体系的硫化胶 G' 较大, $\tan \delta$ 较小,且随着硫化时间的延长,硫化胶的 G' 和 $\tan \delta$ 变化较小。

(3)在温度扫描范围内,当硫化时间由 30 min 延长至 60 min 时,硫化胶的 G' 减小, $\tan \delta$ 增大。随着硫化时间的延长,采用平衡硫化体系的硫化胶 G' 和 $\tan \delta$ 变化较小。

参考文献:

- [1] 黄琛,范汝良,张隐西. 硫化返原对 NR 硫化胶结构与性能的影响[J]. 橡胶工业,2001,48(2):69-74.
- [2] 温煜明,张涛. 用 FTIR 研究 NR 硫化返原过程和新型抗硫化返原剂 Z-500 作用机理[J]. 橡胶工业,2005,52(8):453-458.
- [3] 申玉生,杨辉林,冯国强. 提高胶料抗硫化返原性的途径[J]. 轮胎工业,2000,20(5):259-261.
- [4] 吴明生,赵树高. 提高工程机械轮胎抗硫化返原性的措施[J]. 橡胶工业,2005,52(7):406-409.
- [5] 陈传志,贺春,赵红祥. 抗硫化返原剂对 NR 性能的影响[J]. 橡胶工业,2007,54(12):741-743.
- [6] 李文东,路天庆,陈朋. 抗硫化返原剂在载重子午线轮胎中的应用研究[J]. 轮胎工业,2007,27(5):296-300.

收稿日期:2012-11-04

Effects of Different Curing Systems on Anti-reversion Characteristics of Shoulder Pad Compound of Tire

DONG Ling-bo, YU Zhi-yong, MA Hai-min, LIU Qian

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

Abstract: The effects of three curing systems on the anti-reversion characteristics of the shoulder pad compound of tire were investigated. The results showed that, compared with conventional sulfur vulcanization system, the anti-reversion properties of the compounds with semi-efficient and equivalent vulcanization systems were improved, and the physical properties of vulcanizate changed little. As the

strain level increased, the shear storage modulus of the vulcanizates cured with three vulcanization systems all decreased, the loss factor increased, but the extent of change for the vulcanizates cured with semi-efficient and equivalent vulcanization systems was less. As the temperature increased, the effect of reversion on the heat build-up of compound decreased gradually.

Key words: curing system; shoulder pad; anti-reversion characteristic; dynamic mechanical property

SmartWay 欢迎大陆 EcoPlus HD3 系列轮胎

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2013年2月1日报道:

大陆轮胎美洲公司的商用车轮胎业务部宣布,大陆新一代商用载重汽车 EcoPlus HD3 系列驱动轮胎(如图1所示),通过了美国环境保护署(EPA)的 SmartWay 低滚动阻力认证,其是用于长途运输的8级卡车的驱动轮位,也可用于拖车的拖动轮位。



图1 大陆 EcoPlus HD3 系列轮胎

大陆公司目前共有39个原配和翻新载重轮胎系列产品通过 SmartWay 认证。据 SmartWay 运输合作伙伴网站信息,EPA已确定,相对于最畅销的长途运输的8级卡车拖车原配胎,大陆公司某些规格轮胎可以减少氮氧化物排放量并节省燃料3%或以上。

大陆 EcoPlus HD3 系列是第3代长途公路驱动轮轮胎,命名突出了其提高的滚动阻力性能和 EcoPlus 技术。日前可提供的轮胎规格包括11R22.5,295/75R22.5,11R24.5和285/75R24.5。

该产品的翻新轮胎将于2013年中期陆续推出,并将按照翻新载重轮胎认证标准程序提交进行 SmartWay 认证。

2012年秋季,大陆的其他2个翻新轮胎产品通过了 SmartWay 验证。

(吴淑华摘译 李静萍校)

普利司通推出3款农业轮胎

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2013年1月31日报道:

普利司通美洲轮胎业务公司已推出3款农业轮胎。专为不同农用设计的费尔斯通品牌农业轮胎采用公司的 AD2 技术,可减轻土壤压实。

(1)Destination 农业子午线轮胎有 IF 和 VF 两个系列,具有如下特点:

- 与标准同规格斜交和子午线轮胎相比,可在较低充气压力下提高负荷能力;
- 与斜交轮胎相比,其钢丝带束层可增强抗刺扎能力。

(2)高负荷自行驶喷洒机用 Radial All Traction RC 轮胎行驶速度可达 $64.4 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$,具有如下特点:

- IF 和 VF 系列轮胎在相同充气压力下提高负荷能力,或在较低充气压力下具有相同的负荷能力,即增大了接地印痕,可减轻土壤压实;
- R-1W 胎面花纹比标准的 R1 胎面花纹深20%,可延长磨损寿命,提高湿土壤使用性能。

(3)Cyclical Field Operation Harvest 轮胎既可承受收割机负荷,又可降低接地压力,具有如下特点:

- 提高牵引性能,并可缩短田间作业时间而节油;
- 由于增大胎侧变形而提高乘坐舒适性。

费尔斯通品牌农业轮胎由普利司通美洲轮胎业务公司的分部普利司通农业轮胎美国和加拿大公司商用轮胎销售部生产。

(吴秀兰摘译 田军涛校)