

促进剂 TBSI 在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用

王才朋, 李云峰, 杨振林, 王德楼, 赵红霞, 杜孟成

(国家橡胶助剂工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

摘要:研究促进剂 TBSI 在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用, 并与几种常用促进剂进行对比。结果表明: 在胎面胶中加入促进剂 TBSI, 胶料的焦烧时间和 t_{90} 均比促进剂 CZ 和 NS 胶料延长, 比促进剂 DZ 胶料缩短, 硫化胶的 300% 定伸应力和拉伸强度均与促进剂 CZ 和 NS 硫化胶相当, 耐磨性能最优; 采用促进剂 TBSI 生产的轮胎耐久性能优于采用促进剂 NS 生产的轮胎。

关键词:促进剂; 全钢载重子午线轮胎; 胎面胶

中图分类号: TQ330.38⁺5; U463.341⁺.3/.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8171(2015)02-0101-04

全钢载重子午线轮胎的生产工艺对胶料的性能要求苛刻, 胶料既要有良好的加工工艺安全性, 又要有较高的模量, 尤其是工程机械轮胎在硫化时, 其胎面胶表层的硫化时间都超过了正硫化时间, 长时间的硫化会造成胎面胶的物理性能下降。常用的次磺酰胺类促进剂(如 DZ)虽然满足了胶料的加工工艺性能, 但胶料的模量较低, 硫化速度偏慢。配方设计人员采用促进剂 CZ+防焦剂 CTP 或促进剂 NS+防焦剂 CTP 取而代之, 硫化胶的物理性能达到了设计要求, 但胶料的硫化速度较快。

N-叔丁基-双(2-苯并噻唑)次磺酰胺(简称 TBSI)是一种新型的环保促进剂, 它是一种基于苯并噻唑次磺酰胺的伯胺类主促进剂, 具有延迟焦烧的作用, 胶料的硫化速度慢、模量高、生热低, 并可提高钢丝与橡胶的粘合性能, 储存稳定性较好, 特别适用于大型全钢轮胎或巨型轮胎的胎面等厚橡胶制品配方中。本工作主要研究促进剂 TBSI 在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用, 并与几种常用促进剂进行对比。

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 N220, 卡博特化工(天津)有限公司产品; 促进剂 TBSI、CZ、NS、DZ 和防焦剂 CTP, 山东阳谷华泰化工股份有限公司产品; 对比促进剂 TBSI, 国外进口产品。

1.2 试验配方

基本配方: NR 100, 炭黑 N220 55, 氧化锌 4, 硬脂酸 2, 防老剂 RD 1, 防老剂 4020 1.5, 硫黄 2.5, 促进剂(变品种) 1, 其他 7。

1[#]~6[#] 配方中分别加入国产促进剂 TBSI、进口促进剂 TBSI、促进剂 CZ、促进剂 NS、促进剂 NS+0.1 份防焦剂 CTP、促进剂 DZ。

1.3 主要设备和仪器

XK-160 型开炼机, 大连诚信橡塑机械有限公司产品; X(S)M-1.5X 型智能实验密炼机, 青岛科高橡塑机械有限公司产品; GK255N 型和 GK400N 型密炼机, 益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品; HS-100T-RTMO 型平板硫化机, 佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品; MV2000 型门尼粘度计和 MDR2000 型无转子硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; Instron 3365 型电子万能材料试验机, 美国英斯特朗公司产品; GT-7017-NM 型热老化试验机和 GT-7012-A 型阿克隆磨耗试验机, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料分三段混炼。一段和二段混

作者简介:王才朋(1986—), 男, 山东聊城人, 国家橡胶助剂工程技术研究中心工程师, 硕士, 从事橡胶配合及助剂应用研究。

炼均在 1.5 L 密炼机中进行,一段混炼转子转速为 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,加料顺序为:生胶→部分炭黑→氧化锌、硬脂酸、防老剂→排胶 $[(150\pm 5)\text{ }^{\circ}\text{C}]$;二段混炼转子转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,加料顺序为:一段混炼胶→剩余炭黑→排胶 $[(130\pm 5)\text{ }^{\circ}\text{C}]$;三段混炼在开炼机上进行,加料顺序为:二段混炼胶→硫黄、促进剂→下片,温度不高于 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

大配合试验胶料分三段混炼。一段和二段混炼均在 GK400N 型密炼机中进行,一段混炼转子转速为 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,排胶温度不高于 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$;二段混炼转子转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,排胶温度不高于 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$;三段混炼在 GK255N 型密炼机中进行,转子转速为 $30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,排胶温度不高于 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$,各段混炼的加料顺序均与小配合试验相同。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家或企业标准测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

促进剂 TBSI 的理化分析结果见表 1。

表 1 促进剂 TBSI 的理化分析结果

项 目	实测值		指标 ¹⁾
	国产 TBSI	进口 TBSI	
外观	白色粉末	白色粉末	白色或淡黄褐色粉末
初熔点/ $^{\circ}\text{C}$	129.5	129.6	≥ 128.0
加热减量($65\text{ }^{\circ}\text{C}$)/%	0.11	0.10	≤ 0.50
灰分质量分数 $\times 10^2$ [(750 ± 25) $^{\circ}\text{C}$]	0.05	0.05	≤ 0.50
筛余物($149\text{ }\mu\text{m}$) 质量分数	0	0	≤ 0.10

注:1) DB 37/T 2045—2012《硫化促进剂 TBSI 通用技术条件》。

从表 1 可以看出,国产和进口促进剂 TBSI 的各项理化性能均达到山东省地方性标准要求。

2.2 小配合试验

小配合试验胶料的硫化特性见表 2。

从表 2 可以看出:促进剂 DZ 胶料的 t_5 和 t_{35} 最长,说明其焦烧延迟性最好,但促进剂 DZ 属于仲胺类化合物,易产生亚硝胺致癌物;促进剂 NS+防焦剂 CTP 胶料的 t_5 和 t_{35} 相对促进剂 NS 胶料大大延长,说明防焦剂 CTP 有效延长了胶

表 2 小配合试验胶料的硫化特性

项 目	配方编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
门尼焦烧时间 ($127\text{ }^{\circ}\text{C}$)/min						
t_5	28.28	28.30	20.30	22.16	26.71	31.15
t_{35}	36.68	36.56	23.13	25.72	30.37	42.05
$t_{35}-t_5$	8.40	8.26	2.83	3.56	3.66	10.90
硫化仪数据($151\text{ }^{\circ}\text{C}$)						
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.44	1.46	1.39	1.30	1.44	1.39
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	20.37	20.36	20.64	21.47	21.39	18.41
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	18.93	18.90	19.25	20.17	19.95	17.02
t_{s1}/min	2.16	2.21	2.45	2.24	2.67	2.24
t_{s2}/min	3.51	3.68	3.23	3.36	4.01	4.38
t_{10}/min	3.19	3.34	3.10	3.25	3.87	3.53
t_{50}/min	6.51	6.70	4.81	5.10	5.95	8.43
t_{90}/min	10.74	10.89	8.31	8.71	9.77	13.96
$t_{90}-t_{10}/\text{min}$	7.55	7.55	5.21	5.46	5.90	10.43
t_{100}/min	18.25	18.96	14.23	15.41	16.88	20.34

料的焦烧时间,提高了胶料的加工安全性;促进剂 TBSI,CZ 和 NS 同属不易产生亚硝胺致癌物的伯胺类次磺酰胺类促进剂,由于促进剂 TBSI 分子结构中含有 3 个防焦基团以及相对分子质量大、熔点高,其高温下的焦烧安全性远高于促进剂 CZ 和 NS,避免了在橡胶配方中需复配防焦剂而极易产生亚硝胺致癌物的缺点。

胶料转矩的变化反映出硫化过程中交联密度的变化, M_H-M_L 与交联反应形成的交联键有关,体现了胶料的硫化程度。促进剂 TBSI,CZ,NS 和 NS+防焦剂 CTP 胶料的硫化程度相当,其交联程度较高,硫化效果好,而同为次磺酰胺类的促进剂 DZ 的硫化效果较差。

由硫化仪数据可知,促进剂 DZ 胶料的焦烧安全性最好,但胶料的交联密度最小,且硫化速度最慢;促进剂 CZ 和 NS 胶料的各项硫化仪数据均相近,焦烧延迟性不如促进剂 TBSI 和 DZ,硫化速度快于促进剂 TBSI 和 DZ;而促进剂 TBSI 兼顾了延迟焦烧、提高交联密度和较快的硫化速度的特性,克服了采用同类促进剂焦烧和硫化速度的不可兼顾性,这是其他促进剂不可企及的,特别适合用在大型全钢轮胎或巨型轮胎的胎面等厚橡胶制品配方中。

小配合试验硫化胶的物理性能见表 3。

从表 3 可以看出:促进剂 TBSI,CZ 和 NS 硫化胶的 300%定伸应力和拉伸强度均相当,且优

项 目	配方编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
邵尔 A 型硬度/度	73	73	73	73	73	71
100%定伸应力/MPa	4.0	4.1	3.9	4.0	4.1	3.4
300%定伸应力/MPa	17.5	17.6	17.4	17.8	18.5	15.6
拉伸强度/MPa	25.7	25.6	25.4	25.1	25.1	24.0
拉断伸长率/%	443	436	433	431	410	446
回弹值/%	41	41	41	42	42	42
阿克隆磨耗量/cm ³	0.325	0.322	0.336	0.341	0.338	0.369
100℃×48 h 老化后						
邵尔 A 型硬度/度	79	79	79	79	79	77
100%定伸应力/MPa	6.3	6.3	5.7	6.2	6.1	5.6
300%定伸应力/MPa	21.7	21.8	21.1	21.6	21.5	20.7
拉伸强度/MPa	22.1	22.0	22.2	21.8	22.0	20.8
拉断伸长率/%	314	312	328	316	328	312

注:硫化条件为 151℃×15 min。

于促进剂 DZ 硫化胶;促进剂 TBSI 硫化胶的阿克隆磨耗量最小,促进剂 DZ 硫化胶的阿克隆磨耗量最大;其他性能基本相当。综合来看,促进剂 TBSI 胶料具有优异的拉伸性能和耐磨性能。

2.3 大配合试验

为进一步验证生产设备和加工工艺对试验配方胶料性能的影响,进行了大配合试验,试验结果见表 4 和 5。

项 目	配方编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	26.13	26.10	18.21	20.03	24.51	29.05
硫化仪数据(151℃)						
$M_L/(dN \cdot m)$	1.64	1.65	1.60	1.51	1.62	1.59
$M_H/(dN \cdot m)$	20.86	20.85	21.08	21.97	21.84	18.79
$M_H - M_L/(dN \cdot m)$	19.22	19.20	19.48	20.46	20.22	17.20
t_{s1}/min	2.06	2.10	2.32	2.13	2.55	2.14
t_{s2}/min	3.31	3.42	3.06	3.17	3.80	4.13
t_{10}/min	3.09	3.17	3.02	3.15	3.74	3.44
t_{90}/min	9.78	9.88	7.32	7.68	8.79	12.86

从表 4 和 5 可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

2.4 成品性能

分别采用国产和进口促进剂 TBSI 以及促进剂 NS 生产 11.00R22.5 16PR 全钢载重子午线轮胎,并按 GB/T 4501—2008《载重汽车轮胎性

项 目	配方编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
邵尔 A 型硬度/度	73	73	74	73	73	71
100%定伸应力/MPa	4.5	4.5	4.4	4.5	4.6	3.9
300%定伸应力/MPa	18.9	19.0	18.8	19.1	19.2	17.0
拉伸强度/MPa	25.9	25.8	25.7	25.5	25.3	24.1
拉断伸长率/%	423	418	415	411	408	428
回弹值/%	39	39	39	40	40	39
阿克隆磨耗量/cm ³	0.335	0.331	0.342	0.351	0.346	0.374
100℃×48 h 老化后						
邵尔 A 型硬度/度	80	80	81	80	80	77
100%定伸应力/MPa	6.7	6.7	6.1	6.5	6.5	5.9
拉伸强度/MPa	20.7	20.7	20.8	20.5	20.7	19.5
拉断伸长率/%	284	282	296	286	295	280

注:同表 3。

能室内试验方法》进行耐久性试验。试验条件为:额定负荷 3 000 kg,充气压力 830 kPa,试验速度 70 km·h⁻¹,按国家标准进行常规试验后,每 10 h 负荷率增加 10%继续进行试验,直至轮胎损坏为止。

分别采用国产和进口促进剂 TBSI 以及促进剂 NS 生产的轮胎累计行驶时间分别达到 118, 120 和 109 h,试验结束时 3 种轮胎的损坏形式均为胎面脱层。可以看出,采用促进剂 TBSI 生产的轮胎累计行驶时间更长,耐久性能更好。

3 结论

- (1)促进剂 TBSI 的焦烧延迟性优于促进剂 CZ 和 NS,交联密度大于促进剂 DZ,其兼顾了延迟焦烧、提高交联密度和较快的硫化速度的特性,避免了在橡胶配方中需复配防焦剂而极易产生亚硝胺致癌物的缺点。
- (2)促进剂 TBSI 硫化胶的 300%定伸应力和拉伸强度均与促进剂 CZ 和 NS 硫化胶相当,且优于促进剂 DZ 硫化胶,其他物理性能相差不大。
- (3)促进剂 TBSI 硫化胶的阿克隆磨耗量小于促进剂 CZ,NS 和 DZ 硫化胶,其耐磨性能最好。
- (4)采用促进剂 TBSI 生产的轮胎耐久性能优于采用促进剂 NS 生产的轮胎。

Application of Accelerator TBSI in Tread Compound of Truck and Bus Radial Tire

WANG Cai-peng, LI Yun-feng, YANG Zhen-lin, WANG De-lou, ZHAO Hong-xia, DU Meng-cheng

(National Engineering Technology Research Center for Rubber Chemical, Yanggu 252300, China)

Abstract: The application of accelerator TBSI in the tread compound of truck and bus radial tire was investigated and compared to several common accelerators. The results showed that, by adding accelerator TBSI in the tread compound, the scorch time and t_{90} were longer than the compound with accelerator CZ and NS, but shorter than the compound with accelerator DZ, the modulus at 300% elongation and tensile strength of the vulcanizates were similar to the vulcanizates with accelerator CZ and NS, and the wear resistance was the best. The endurance of the finished tire by using accelerator TBSI was better than that of the tire with accelerator TBBS.

Key words: accelerator; truck and bus radial tire; tread compound

Hercules 推出 Avalanche R G2 冬季轮胎

中图分类号: TQ336.1+1 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2014年10月21日报道:

美国轮胎经销公司的全资子公司 Hercules 轮胎公司声称,新 Hercules Avalanche R G2 冬季轮胎(见图1)当前已经有38个规格上市,该豪华无镶钉轮胎的设计目的是“在恶劣和不可预知的冬季条件下提供通用可靠性”。



图1 Avalanche R G2 冬季轮胎

Avalanche R G2 冬季轮胎的特点是采用了公司独家 AWC2 胶料。白炭黑和清洁油能在低温条件下提供更优异的横向和纵向抓着性能,同时能在不同温度和天气下保持出色的性能——湿或干路面以及冰雪路面。

该公司营销副总裁 Joshua Simpson 表示, Avalanche R G2 冬季轮胎的高品质结构是非常复杂的,由于其设计和胶料能适应任何天气条件,

因此该轮胎在冬季天气非常多变的地区特别有效,通用性和价值是 Avalanche R G2 冬季轮胎的基石。

Avalanche R G2 冬季轮胎的其他特征如下。

- EcoFT 技术,即轮胎具有很低的滚动阻力,并且采用纯化油生产,使用更清洁、无害。
- 胎肩“真空”刀槽花纹,水面行驶时便于与路面直接接触,在胎面花纹块往上滚动时刀槽花纹排水。
- 改善的刀槽花纹,即采用宽、窄刀槽花纹相互作用以保持快速变化的冬季地表条件下坚实的抓着力。
- 锯齿状边缘的胎面花纹块,有助于减速及产生相互咬合,以便在光滑路面上高效制动。
- 精准的花纹块形状及总体结构设计,可提供灵敏的转向反应和稳定操纵。

目前已经上市的 Avalanche R G2 冬季轮胎规格为14~18英寸(SUV规格的耐久性和胎侧抗切割性能更好)。所有型号的速度级别均为R级。

Simpson 还说:“我们的产品涵盖范围广泛,包括商业和轻型载重汽车轮胎,有无镶钉和有镶钉轮胎之选;并提供道路危险保护——所有这些价值在行业中是无可匹敌的。”

(赵敏摘译 吴秀兰校)