

新型多功能橡胶助剂HT918在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用

李剑波, 郭庆飞, 杜孟成, 李云峰

(国家橡胶助剂工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

摘要:研究新型多功能橡胶助剂HT918在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明:在胎面胶中加入多功能橡胶助剂HT918,胶料的门尼焦烧时间变化不大,硫化速度加快,交联密度增大,抗硫化返原性提高;硫化胶的硬度、定伸应力和拉伸强度增大,生热降低,耐磨性能和耐屈挠性能提高;轮胎的抗湿滑性能提高,滚动阻力降低。

关键词:多功能橡胶助剂;半钢子午线轮胎;胎面胶;抗硫化返原性;耐磨性能

中图分类号:TQ330.38⁺7;U463.341⁺.6

文章编号:1006-8171(2019)06-0352-04

文献标志码:A

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2019.06.0352

轮胎等橡胶制品在达到最佳性能后,由于继续经历高温等过程,导致性能下降的现象称为“返原”。返原对硫化胶的物理性能、动态力学性能和滞后损失等产生不良影响。在硫化过程中发生返原会导致残次产品数量增加,在使用过程中会发生事故,威胁人身安全^[1]。

随着市场竞争的日益激烈,消费者对轮胎综合性能的要求越来越高,改善胶料的抗硫化返原性显得尤为重要。目前国内轮胎企业使用的抗硫化返原剂主要有PK900、HTS、AKT73和硅烷偶联剂等。HT918是一种新型多功能橡胶助剂,在硫化过程中分子链断裂释放出二硫代氨基甲酸和亚甲基链段结构残留物,二硫代氨基甲酸具有硫化促进剂的作用,亚甲基链段在硫化过程中接到橡胶分子链上,其形成的交联键既具有单硫键和双硫键的稳定性,又具有类似多硫键的柔顺性,在硫化过程中可以形成稳定的交联网络,能提高胶料的抗硫化返原性,延长轮胎的使用寿命,增加轮胎的翻新次数。因此,HT918既能起到硫化促进的作用,又能起到抗硫化返原剂的作用^[2-3]。

本工作主要研究新型多功能橡胶助剂HT918

在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),STR20,泰国产品;丁苯橡胶(SBR),牌号1500,中国石油兰州化学工业公司产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化北京燕山石油化工股份有限公司产品;炭黑N234,宁夏嘉特炭黑有限公司产品;白炭黑,牌号175GR,潍坊海华股份有限公司产品;多功能橡胶助剂HT918、白炭黑分散剂HST、微晶蜡、硫黄(S-80)和促进剂TBBS,山东阳谷华泰化工股份有限公司产品。

1.2 配方

生产配方:NR 50, SBR 30, BR 20, 白炭黑 50, 炭黑N234 5, 氧化锌 3.5, 硬脂酸 3, 白炭黑分散剂HST 2, 微晶蜡 1.5, 防老剂4020 1.5, 防老剂RD 1, 芳烃油 7, 硅烷偶联剂TESPT 6, 硫黄 1.3, 促进剂TBBS 1。

试验配方中加入1份多功能橡胶助剂HT918,其余均同生产配方。

1.3 主要设备和仪器

X(S)M-1.5X型智能试验密炼机,青岛科高橡塑机械有限公司产品;SK-160型开炼机,无锡市第一橡塑机械设备厂产品;GK400N型和GK255型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;

作者简介:李剑波(1975—),男,广西桂林人,国家橡胶助剂工程技术研究中心工程师,学士,主要从事橡胶助剂的研发和应用工作。

E-mail:1020934523@qq.com

NS-100T-RTMO型平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;MDR2000型硫化仪和MV2000型门尼粘度计,美国阿尔法科技有限公司产品;AGS-5KNJ型电子拉力试验机,日本岛津(苏州)有限公司产品;GT-RH2000型压缩生热试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;GT-7017-M型热老化试验机和GT-7012-A型阿克隆磨耗机,高铁检测仪器有限公司产品;DMA242型动态热机械分析仪,德国耐驰公司产品。

1.4 混炼工艺

1.4.1 小配合试验

胶料采用两段混炼工艺,一段混炼在智能试验密炼机中进行,转子转速为 $55\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 提压砵 $\rightarrow$ 白炭黑分散剂HST、白炭黑、硅烷偶联剂、炭黑和小料 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 提压砵、压压砵 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 排胶[(150 ± 3) $^{\circ}\text{C}$];二段混炼在开炼机上进行,辊温为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,一段混炼胶中加入硫黄、促进剂和多功能橡胶助剂HT918,充分混炼后排胶。

1.4.2 大配合试验

胶料采用三段混炼工艺,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 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砵压力为 18 MPa ,混炼工艺为:生胶 $\xrightarrow{40\text{ s}}$ 提压砵 $\rightarrow$ 白炭黑、硅烷偶联剂和白炭黑分散剂HST $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 提压砵、压压砵 $\rightarrow$ 排胶($145\text{ }^{\circ}\text{C}$);二段混炼转子转速为 $45\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砵压力为 18 MPa ,混炼工艺为:一段混炼胶 $\xrightarrow{25\text{ s}}$ 炭黑和小料 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 提压砵、压压砵 $\rightarrow$ 排胶($150\text{ }^{\circ}\text{C}$);三段混炼在GK255型密炼机中进行,转子转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砵压力为 18 MPa ,混炼工艺为:二段混炼胶、硫黄、促进剂和多功能橡胶助剂HT918 $\xrightarrow{40\text{ s}}$ 提压砵、压压砵 $\rightarrow$ 排胶($\leq 110\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

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

多功能橡胶助剂HT918的理化分析结果如表1所示。从表1可以看出,多功能橡胶助剂HT918的各项理化性能均符合企业标准要求。

表1 多功能橡胶助剂HT918的理化分析结果

项 目	实测值	指标 ¹⁾
外观	灰白色粉末	灰白色粉末
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	98.8	90.0~100.0
灰分质量分数	0.001 2	$\leq 0.005\text{ 0}$
加热减量[(80 ± 1) $^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$]/%	0.23	≤ 0.50

注:1)企业标准Q/371521SYH021—2017。

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2所示。

表2 小配合试验胶料的硫化特性

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	62	62
门尼焦烧时间(127 $^{\circ}\text{C}$)/min		
t_5	24.21	24.19
t_{35}	32.14	32.35
$t_{35}-t_5$	7.93	8.16
硫化仪数据(151 $^{\circ}\text{C}$)		
F_L /($\text{dN}\cdot\text{m}$)	2.68	2.60
F_{max} /($\text{dN}\cdot\text{m}$)	32.15	28.03
$F_{\text{max}}-F_L$ /($\text{dN}\cdot\text{m}$)	29.47	25.43
$F_{60}^{1)}$ /($\text{dN}\cdot\text{m}$)	29.55	23.14
t_{10} /min	2.73	2.80
t_{90} /min	19.05	20.75
$t_{90}-t_{10}$ /min	16.32	17.95
硫化返原率 ²⁾ /%	8.82	19.23

注:1) F_{60} 为硫化60 min时的转矩;2)硫化返原率= $(F_{\text{max}}-F_{60})/(F_{\text{max}}-F_L)\times 100\%$ 。

从表2可以看出,与生产配方胶料相比,试验配方胶料的门尼焦烧时间相当,说明添加多功能橡胶助剂HT918对胶料的加工安全性没有影响,这是由于HT918分子结构中虽然含有 $-\text{S}-(\text{CH}_2)-\text{S}-$ 和二硫代氨基甲酸促进剂基团,但在低温短时间内分子结构稳定,不会分解产生上述两类结构游离基团。随着温度的升高和混炼时间的延长,HT918分子结构才会被分解,起到硫化剂和促进剂的作用,会加快硫化速度。

从表2还可以看出,与生产配方胶料相比,试验配方胶料的 F_L 和 F_{max} 增大, t_{10} 和 t_{90} 缩短,抗硫化返原性提高。以 $F_{\text{max}}-F_L$ 表征胶料的交联密度,试验配方胶料的交联密度增大,且 F_{60} 也较大。说明多功能橡胶助剂HT918既起到硫化剂的作用,又起到抗硫化返原剂的作用。

2.2.2 物理性能

小配合试验硫化胶的物理性能如表3所示。

表3 小配合试验硫化胶的物理性能

项 目	试验配方		生产配方	
硫化时间(151℃)/min	30	60	30	60
邵尔A型硬度/度	65	68	64	66
100%定伸应力/MPa	5.3	5.7	5.1	5.4
300%定伸应力/MPa	13.5	14.6	13.3	14.1
拉伸强度/MPa	27.7	28.5	24.8	25.2
拉断伸长率/%	469	454	499	481
拉断永久变形/%	19	16	22	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		63		66
阿克隆磨耗量/cm ³		0.085		0.108
固特里奇生热试验 ¹⁾				
温升/℃		13.2		15.6
永久变形/%		0.85		0.94
损耗因子(tanδ) ²⁾				
0℃		0.476		0.443
60℃		0.185		0.198
100℃×48 h老化后				
邵尔A型硬度/度		71		70
300%定伸应力/MPa		15.4		14.8
拉伸强度/MPa		24.6		20.2
拉断伸长率/%		326		359
拉断永久变形/%		15		17
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		50		54
阿克隆磨耗量/cm ³		0.098		0.121
15万次屈挠试验后				
300%定伸应力/MPa		14.2		13.8
拉伸强度/MPa		25.4		22.3
拉断伸长率/%		420		441

注:1)试验条件为冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa,温度 55℃,压缩频率 30 Hz;2)试验条件为应变 5%,频率 10 Hz。

从表3可以看出,与生产配方硫化胶相比,试验配方硫化胶的邵尔A型硬度、100%定伸应力、300%定伸应力和拉伸强度增大,这是由于多功能橡胶助剂HT918分子结构中含有硫,类似于硫载体,在硫化过程中硫元素释放出来参与硫化交联,具有硫化剂的作用,因此硫化胶的交联密度增大;试验配方硫化胶的拉断伸长率和撕裂强度减小,这是由于交联密度过大,分子链间距进一步减小,分子链的刚性和脆性增大所致。因此,在使用多功能橡胶助剂HT918时需要适当减小硫黄和促进剂的用量,以达到最佳使用效果。

从表3还可以看出,与生产配方硫化胶相比,试验配方硫化胶的阿克隆磨耗量减小,固特里奇

生热降低,耐屈挠性能提高,说明添加多功能橡胶助剂HT918能够延长轮胎的使用寿命。

通常以0℃时的tanδ表征轮胎的抗湿滑性能,其值越大,抗湿滑性能越好,一般约为0.50;以60℃时的tanδ表征轮胎的滚动阻力,其值越小,滚动阻力越低,一般约为0.20。在冬季轮胎和高性能子午线轮胎中,这两项数据十分重要^[4]。从表3可以看出,与生产配方硫化胶相比,试验配方硫化胶0℃时的tanδ增大,60℃时的tanδ减小,说明添加多功能橡胶助剂HT918能够提高轮胎的抗湿滑性能,降低轮胎的滚动阻力。分析认为,多功能橡胶助剂HT918分子结构中含有亚甲基链段,在硫化过程中接到橡胶分子链上形成橡胶—S—(CH₂)—S—橡胶结构,该结构柔顺性好,可降低胶料的动态生热;另外,二苄基二硫代氨基甲酸结构接到橡胶分子链上,其芳基可提高胶料的抓着性。

2.3 大配合试验

为进一步研究多功能橡胶助剂HT918在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用效果,进行了大配合试验。

2.3.1 硫化特性

大配合试验胶料的硫化特性如表4所示。

从表4可以看出,与生产配方胶料相比,试验配方胶料的门尼焦烧时间相当, t_{10} 和 t_{90} 缩短,交联密度增大,抗硫化返原性提高,这与小配合试验胶料测试结果一致。

表4 大配合试验胶料的硫化特性

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	62	62
门尼焦烧时间(127℃)/min		
t_5	23.25	23.84
t_{35}	31.01	31.28
$t_{35}-t_5$	7.76	7.44
硫化仪数据(151℃)		
$F_L/(dN·m)$	2.75	2.70
$F_{max}/(dN·m)$	33.48	29.34
$F_{max}-F_L/(dN·m)$	30.73	26.64
$F_{60}^{1)}/(dN·m)$	30.86	24.18
t_{10}/min	2.62	2.75
t_{90}/min	18.74	20.51
$t_{90}-t_{10}/min$	16.12	17.76
硫化返原率 ²⁾ /%	8.53	19.37

注:同表2。

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。

表5 大配合试验硫化胶的物理性能

项 目	试验配方		生产配方	
硫化时间(151℃)/min	30	60	30	60
邵尔A型硬度/度	66	69	65	67
100%定伸应力/MPa	5.5	5.9	5.3	5.6
300%定伸应力/MPa	13.8	14.7	13.6	14.5
拉伸强度/MPa	28.1	29.0	24.7	25.4
拉伸伸长率/%	443	434	471	456
拉伸永久变形/%	21	18	23	21
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		65		67
阿克隆磨耗量/cm ³		0.072		0.980
固特里奇生热试验 ¹⁾				
温升/℃		12.1		14.4
永久变形/%		0.81		0.90
tanδ ²⁾				
0℃		0.481		0.457
60℃		0.173		0.186
100℃×48 h老化后				
邵尔A型硬度/度		72		72
300%定伸应力/MPa		15.9		15.1
拉伸强度/MPa		25.2		21.6
拉伸伸长率/%		313		347
拉伸永久变形/%		14		15
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		52		55
阿克隆磨耗量/cm ³		0.075		0.101
15万次屈挠试验后				
300%定伸应力/MPa		13.2		12.8
拉伸强度/MPa		24.8		21.9
拉伸伸长率/%		416		437

注:同表3。

从表5可以看出,与生产配方硫化胶相比,试验配方硫化胶的邵尔A型硬度、100%定伸应力、300%定伸应力和拉伸强度增大,拉断伸长率和撕裂强度减小,阿克隆磨耗量减小,固特里奇生热降低,0℃时的tanδ增大,60℃时的tanδ减小,耐屈挠性能提高,这与小配合试验胶料测试结果一致。

3 结论

(1)多功能橡胶助剂HT918在低温下稳定,不会分解,对胶料的门尼焦烧时间即加工安全性没有影响,但在高温下分解,产生含有二硫代氨基甲酸结构,类似于二硫代氨基甲酸类促进剂,具有硫化促进剂的作用,会加快胶料的硫化速度。

(2)在半钢子午线轮胎胎面胶中添加多功能橡胶助剂HT918,可以提高硫化胶的硬度、定伸应力、拉伸强度、耐磨性能和耐屈挠性能,降低生热,提高轮胎的抗湿滑性能,降低轮胎的滚动阻力。

参考文献:

- [1] 巩丽,王海涛,董成磊,等. 不同硫化体系天然橡胶胶料的动态性能研究[J]. 橡胶工业,2017,64(1):22-25.
- [2] 彭俊彪,谢斌,汪灵,等. 抗硫化返原剂KA9188在绿色载重轮胎中的应用[J]. 轮胎工业,2016,36(5):287-291.
- [3] 董凌波,刘恩冉,林科,等. 双功能交联剂WY9188在轮胎胎肩垫胶中的应用[J]. 轮胎工业,2015,35(3):161-164.
- [4] 刘大晨,吴新亮,汤琦,等. 稻壳源白炭黑/炭黑/天然橡胶复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业,2016,63(8):458-463.

收稿日期:2019-01-26

Application of New Multi-Functional Rubber Additive HT918 in Tread Compound of Steel-belted Radial Tire

LI Jianbo, GUO Qingfei, DU Mengcheng, LI Yunfeng

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

Abstract: The application of new multi-functional rubber additive HT918 in the tread compound of steel-belted radial tire was investigated. The results showed that, by adding HT918 in the tread compound, the Mooney scorch time of the compound changed little, the curing rate was accelerated, the crosslinking density increased and the anti-reversion property was improved. The hardness, modulus and tensile strength of the vulcanizate increased, the heat build-up decreased, while the wear resistance and flexural resistance were improved. Moreover, the wet skid resistance of the tire was improved and the rolling resistance decreased.

Key words: multi-functional rubber additive; steel-belted radial tire; tread compound; anti-reversion property; wear resistance