

聚合物包覆硫黄的应用研究

王永伟, 陆 铭, 王 婷, 李花婷

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:以全钢载重子午线轮胎带束层胶配方为例,对采用不同工艺制备的聚合物包覆硫黄进行应用研究。结果表明,在全钢载重子午线轮胎带束层胶中添加原位聚合法制备的聚合物包覆硫黄,胶料的加工安全性能、耐热老化性能和粘合性能较好,撕裂强度较高,压缩疲劳温升低,综合性能较好。

关键词:包覆硫黄;聚合物;全钢载重子午线轮胎;带束层;H抽出力

中图分类号:TQ330.38⁺5;TQ336.1⁺1 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2016)02-29-03

聚合物包覆硫黄是以聚合物为包覆壁材、普通硫黄为芯材,采用微胶囊包覆技术制得的新型硫化剂。在混炼温度下聚合物包覆壁材具有良好的热稳定性,可有效阻止硫黄过早释放和胶料过早硫化;在硫化温度下,聚合物包覆壁材破裂,硫黄快速释放。聚合物包覆硫黄不仅可以抑制或消除混炼胶喷霜现象,还可以改善胶料物理性能,有望替代不溶性硫黄。

调研表明,国内外尚未有聚合物包覆硫黄产品上市,仅国外部分专利介绍了微胶囊硫黄的制备方法。B. R. Palmer等^[1]介绍了微胶囊硫黄的制备工艺条件,制得的微胶囊平均粒径为5~20 μm,壳厚度为30~100 nm,整个包覆层厚度为40~200 nm,微胶囊壳具有良好的机械稳定性和热稳定性(在120~140℃熔化或分解)。Maruyama Tsutomu^[2]介绍了包覆硫黄的制备和评价方法,指出包覆硫黄可改善硫黄在胶料中的分散性,提高胶料表面粘性,改善胶料加工性能,防止胶料喷霜,并且不影响胶料的门尼粘度、硬度、拉伸强度和拉伸伸长率等。Endruschat Uwe等^[3]介绍了采用无机物包覆硫黄的方法。国外对包覆硫黄在轮胎胶料中的应用研究鲜见报道,国内李和平等^[4-5]进行了无机物包覆硫黄的相关研究。

本工作采用聚合物对硫黄进行微胶囊包覆,并以全钢载重子午线轮胎带束层胶为例,研究

不同工艺制备的聚合物包覆硫黄对胶料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),牌号SMR10,马来西亚产品;炭黑N375,天津炭黑厂产品;不溶性硫黄IS-7020,上海京海化工有限公司产品;聚合物包覆硫黄S1, S2, S3,实验室自制。

聚合物包覆硫黄S1, S2, S3是以聚合物为壁材,分别采用复凝聚法、界面聚合法、原位聚合法制备,壁材质量分数为0.20,硫黄质量分数为0.80。

1.2 试验配方

基本配方:NR 100,炭黑N375 43.5,氧化锌 8,硫黄(变品种) 5,其他 21.75。

1[#], 2[#], 3[#], 4[#]配方除分别添加聚合物包覆硫黄S1、S2、S3、不溶性硫黄IS-7020外,其余组分相同。

1.3 主要设备与仪器

XK-160A型双辊开炼机,上海橡胶机械厂产品;1.7 L本伯里密炼机,英国Farrel Bridge公司产品;C2000E型橡胶无转子硫化仪,北京友深电子仪器有限公司产品;25 t框式平板硫化机,浙江和孚橡胶机械厂产品;AI-7000M电子拉力机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 混炼工艺

胶料混炼分两段进行。一段混炼在密炼机上进行,密炼室初始温度为60℃,转子转速为

作者简介:王永伟(1982—),男,黑龙江鸡西人,北京橡胶工业研究设计院工程师,学士,主要从事橡胶助剂研发工作。

80 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 硬脂酸、氧化锌等小料 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 炭黑 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 清扫 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 排胶(150~170℃)。二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄和促进剂→薄通6次→下片。

1.5 性能测试

胶料性能测试按相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

聚合物包覆硫黄对胶料硫化特性的影响如表1所示。从表1可以看出:1[#]配方胶料的门尼粘度略高,加工性能略差;3[#]配方胶料的抗焦烧性能较好,其他硫化特性与其余配方胶料相当。说明采用复凝聚法聚合物包覆硫黄的胶料加工性能略差,采用原位聚合法聚合物包覆硫黄的胶料加工安全性较好。

表1 聚合物包覆硫黄对胶料硫化特性的影响

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方
门尼粘度 [ML(1+4) 100℃]	94	91	92	88
门尼焦烧时间(120℃)				
t_5/min	18.04	17.38	19.98	19.32
t_{35}/min	26.39	24.41	29.42	26.44
硫化仪数据(151℃)				
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	13.69	13.05	13.00	11.48
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	44.76	44.07	43.02	39.03
t_{10}/min	4.03	3.78	4.23	3.75
t_{90}/min	9.85	8.50	9.55	9.22
V_{c1}/min^{-1}	14.28	17.24	14.02	15.54

2.2 物理性能

聚合物包覆硫黄对胶料物理性能的影响如表2所示。从表2可以看出:在3种聚合物包覆硫黄胶料中,3[#]配方胶料的撕裂强度较高,压缩疲劳温升较低,热老化后拉伸强度和拉断伸长率较高;与不溶性硫黄IS-7020胶料相比,聚合物包覆硫黄胶料的硬度和定伸应力稍高,拉伸强度和拉断伸长率较低,热老化后100%定伸应力较高,拉伸强度和拉断伸长率较低。这可能是聚合物包覆硫黄的外壁为高分子聚合物,而不溶性硫黄IS-7020为充油产品,聚合物壁材比油的滑动性差,导致聚合物包覆硫黄胶料的拉伸强度和拉断伸长率等性能降低;

表2 聚合物包覆硫黄对胶料物理性能的影响

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方
硫化胶性能(150℃×20 min)				
邵尔A型硬度/度	79	80	77	78
100%定伸应力/MPa	5.7	5.5	5.1	4.7
300%定伸应力/MPa	19.0	18.1	17.9	17.7
拉伸强度/MPa	21.9	21.0	22.4	24.4
拉断伸长率/%	355	359	362	423
拉断永久变形/%	12	14	12	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	49	48	54	51
压缩疲劳性能 ¹⁾				
终动压缩率/%	4.2	3.9	4.1	4.6
疲劳温升/℃	32.1	30.8	29.2	28.3
永久变形/%	4.7	3.8	4.3	3.4
回弹值/%	48	48	47	46
溶胀指数 ²⁾	2.17	2.10	2.17	2.20
100℃×48 h热老化后				
邵尔A型硬度/度	85	86	83	85
100%定伸应力/MPa	8.4	10.0	9.1	7.6
拉伸强度/MPa	12.2	12.6	14.2	16.7
拉断伸长率/%	137	133	161	210
拉断永久变形/%	6	6	6	8

注:1) 试验条件为温度 28℃,冲程 5.71 mm,负荷 1 MPa,压缩时间 25 min;2) 按照HG/T 3870—2006《硫化橡胶溶胀指数测定方法》测试。

从溶胀指数来看,聚合物包覆硫黄胶料的交联密度与不溶性硫黄IS-7020胶料相当,3种聚合物包覆硫黄胶料之间无明显差异,证明聚合物包覆硫黄在硫化过程中能够完全、快速释放硫黄,形成与不溶性硫黄相当的交联网络。

2.3 粘合性能

聚合物包覆硫黄对橡胶与钢丝粘合性能的影响如表3所示。从表3可以看出:3[#]配方胶料的粘合性能最佳,初始H抽出力达931 N;2[#]配方胶料和3[#]配方胶料的初始H抽出力高于4[#]配方胶料;湿热老化、热老化、盐水浸泡后胶料与钢丝的粘合性能降低,1[#]配方胶料老化后H抽出力下降幅度最大,2[#]配方和3[#]配方胶料老化后的H抽出力与4[#]配方胶料基本相当。

表3 聚合物包覆硫黄对胶料H抽出力的影响

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方
初始	771	814	931	786
80℃×48 h/湿度95% 湿热老化后	669	799	777	772
100℃×48 h热老化后	414	535	539	552
常温×48 h盐水(氯化钠 质量分数0.17)浸泡后	335	431	448	445

注:钢丝帘线规格为3×0.3HT。

3 结论

综上所述,在全钢载重子午线轮胎带束层胶中添加原位聚合法制备的聚合物包覆硫黄,胶料的加工安全性能、耐热老化性能和粘合性能较好,压缩疲劳温升较低,综合性能较好。

参考文献:

[1] Palmer B R, Stamatakis P. Colloidal Supplur Particle Opacifying Extender for Polymer Coatings[P]. US:USP 0549319, 1993-06-30.

[2] Maruyama Tsutomu. Active Energy Ray Curing Composition and Method of Its Coating Film Formation[P]. JPN:JP 2001-055507A, 2001-02-17.

[3] Endruschat Uwe, Wilie Ansgar. Oxidation Catalyst[P]. JPN:JP 2010-17707A, 2010-01-08.

[4] 李和平, 岳敏. 不溶性硫黄的研究现状及微胶囊硫黄的研究构想[J]. 橡胶工业, 2008, 55(1): 59-63.

[5] 岳敏, 李和平. 表面包覆微胶囊硫黄的制备及其应用研究[A]. 第15届中国轮胎技术研讨会[C]. 青岛:《橡胶工业》《轮胎工业》编辑部, 2008: 347-353.

收稿日期: 2015-09-04

Application of Polymer Coated Sulfur

WANG Yongwei, LU Ming, WANG Ting, LI Huating

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: The polymer coated sulfur was prepared through different methods and tested using the belt compound formulation of TBR tire. The experimental testing results showed that, with addition of the polymer coated sulfur prepared by in situ polymerization, the processing safety property, heat aging resistance and adhesion property of the compound were good, the tear strength of the vulcanizates was high, the compression heat build-up was low and overall performance was good.

Key words: coated sulfur; polymer; TBR tire; belt; pull-out force

橡胶行业两个项目上榜 2015年度国家科学技术奖

中图分类号: TQ336.1⁺1; X734.2 文献标志码: D

2015年度国家科学技术奖共授予295个项目
和7名外籍科技专家, 橡胶行业有2个项目上榜。

“节油轮胎用高性能橡胶纳米复合材料的设计及制备关键技术”荣获2015年度国家技术发明奖二等奖, 该项目由北京化工大学、山东玲珑轮胎股份有限公司和风神轮胎股份有限公司合作完成。该项目解决了白炭黑大量混入橡胶时的纳米分散和界面化学“锚定”难题, 实现了胎面胶高节油、高抗湿滑、高耐磨和抗静电性能兼备的高要求; 开发了原位改性分散技术和乳液纳米复合技术, 解决了天然层状硅酸盐和天然针状硅酸纳米短纤维分散和界面调控难题, 开发了内衬层用高气体阻隔性、低滞后损耗、低成本的纳米复合材料和钢丝圈垫胶用高模量、低滞后损耗的纳米复合

材料, 实现了这些材料在节油轿车轮胎中的产业化应用, 生产出达到国际最好水平的节油(B级)、安全(A级)轮胎。该技术有利于将我国节油和安全性能兼备的轮胎技术推向一个新高度。

“废轮胎修筑高性能沥青路面关键技术及工程应用”荣获2015年度国家科学技术进步奖二等奖, 该项目由交通部公路科学研究所、北京市政路桥建材集团有限公司、长沙理工大学和中海油气开发利用有限公司等合作完成。该项目采用废轮胎胶粉替代价格昂贵的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)改性材料铺筑高性能沥青路面, 避免了废轮胎高污染、高能耗处理, 实现了废轮胎资源化升级利用; 攻克了橡胶-沥青互逆反应的控制机理等核心技术难题, 研发了高性能、大功率橡胶沥青生产装备并实现了产业化, 开发了低噪声、抗开裂、钢桥路面铺装及预防性养护等功能型高性能橡胶沥青混凝土。

(本刊编辑部)