

# 全钢子午线轮胎钢丝粘合胶混炼工艺温度的探讨

官学贵<sup>1</sup>, 雍占福<sup>2</sup>, 邓天龙<sup>1\*</sup>, 李方舟<sup>2</sup>, 陈新民<sup>3</sup>, 刘 强<sup>4</sup>

(1. 天津科技大学 化学工程与材料学院, 天津 300222; 2. 青岛科技大学 高分子材料与工程学院, 山东 青岛 266042;  
3. 圣奥化学科技有限公司, 上海 201204; 4. 八亿橡胶有限责任公司, 山东 枣庄 277800)

**摘要:**以不溶性硫黄的分散性为重点, 对全钢子午线轮胎钢丝粘合胶[主体材料为天然橡胶(NR)]的混炼工艺温度进行研究。结果表明: 钢丝粘合胶的混炼工艺温度适当, NR与不溶性硫黄均熔融且粘度接近, 混炼剪切力较大, NR与不溶性硫黄大分子均处于“整链”运动状态, 不溶性硫黄分散性较好; 不溶性硫黄HD OT20钢丝粘合胶大配合试验混炼排胶温度控制为106℃时, 胶料的表面粘合性能和物理性能较好, 尤其是H抽出力较大。

**关键词:**混炼工艺温度; 钢丝粘合胶; 全钢子午线轮胎; 不溶性硫黄; 天然橡胶; 分散性; H抽出力;

**中图分类号:** TQ330.6<sup>+</sup>3; TQ330.38<sup>+</sup>5 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-5448(2018)02-43-05

胎体、带束层和胎圈是全钢子午线轮胎的主要受力部件, 这些部件以钢丝帘线或钢丝圈为骨架材料。轮胎性能与钢丝帘线或钢丝圈的增强性能及其与胶料的粘合性能有关。钢丝粘合胶一般采用加大硫黄用量和减小促进剂用量来保证钢丝表面(镀铜)硫化铜(Cu<sub>2</sub>S)的充分形成。一般来说, 天然橡胶(NR)/硫黄用量比为100/1时, 硫黄可完全溶解, 而钢丝粘合胶一般采用5~6份甚至更大用量硫黄作硫化剂。因此, 采用普通硫黄作硫化剂, 钢丝粘合胶在成型前会喷霜, 导致胎体、带束层和胎圈成型贴合困难, 甚至无法成型, 而采用不溶性硫黄作硫化剂则可有效解决这一问题。

不溶性硫黄由普通硫黄热聚合制得, 是普通硫黄的同素异形体, 分子链上的硫原子数高达108以上, 相对分子质量为30 000~40 000, 因不溶于二硫化碳而得名。不溶性硫黄属于线性结晶高分子<sup>[1-2]</sup>, 具有高聚物的粘弹性和相对分子质量分布, 其粘流活化能高, 对环境温度敏感, 采用升温的方法可降低不溶性硫黄粘度, 以利于其胶料中分散均匀。橡胶则因分子链比较柔顺, 其粘流活化能很低, 对环境温度不敏感。但橡胶相对分子质量较大, 在剪切流场中易发生解缠结和取向, 粘度对

剪切速率的依赖性较大, 采用提高剪切速率的方法, 可降低其粘度。硫黄与橡胶如果能同时在粘流态(熔融态)下共混, 将极大的提高硫黄的分散, 避免或减轻胶料喷霜, 提高胶料交联的均匀性。但正由于不溶性硫黄具有高聚物的特性, 含有不同结晶度的晶体, 其中不完整晶体在较低温度下熔融, 较完整晶体在较高温度熔融, 从而其在通常的升温速率下具有较宽的熔融温度范围。同时, 不溶性硫黄主链上的S—S键键能比较低, 其在较低温度下分解成普通硫黄。因此, 在胶料混炼过程中既要保证不溶性硫黄完全熔融, 又要保证其分解量在可控范围内以避免胶料喷霜, 胶料的混炼加工温度十分重要。

本课题对不溶性硫黄的热性能、NR/不溶性硫黄体系的分散性以及全钢子午线轮胎钢丝粘合胶的表面粘合性能和物理性能进行分析, 以研究钢丝粘合胶的混炼工艺温度。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR, STR20, 新远大橡胶(泰国)公司产品。不溶性硫黄, 牌号HD OT20, 圣奥化学科技有限公司产品; 牌号OT20, 进口产品。炭黑N375, 上海卡博特化工有限公司产品。

### 1.2 试验配方

NR/硫黄体系配方: NR/不溶性硫黄用量比4/5。

**作者简介:** 官学贵(1975—), 男, 宁夏中卫人, 宁夏煤炭质量检测中心高级工程师, 天津科技大学在职研究生, 主要从事化工类产品测试工作。

\*通信联系人

钢丝粘合胶配方:NR 100,炭黑N375 43,白炭黑 11,氧化锌 8,间苯二酚 1.5,粘合剂RA-65 5,新癸酸钴 1.2,防老剂DTPD 1.5,防老剂6PPD 2,促进剂NS 1,不溶性硫黄 6.3 (1<sup>#</sup>配方为不溶性硫黄HD OT20,2<sup>#</sup>配方为不溶性硫黄OT20)。

### 1.3 主要设备和仪器

1.6 L实验室密炼机,上海科创橡塑机械有限公司产品;F270型密炼机,软控股份有限公司产品;XK-160型双辊开炼机,上海橡塑机械有限公司产品;CSW-H30AP型变焦数码电子显微镜(EM),深圳科视威光学仪器有限公司产品;Rheocord90型哈克转矩流变仪,德国哈克公司产品;6700型扫描电子显微镜(SEM),日本JOEL电子仪器有限公司产品;1/700型差示扫描量热仪(DSC),瑞士梅特勒-托利多公司产品;滚球式粘度仪,特拓(青岛)轮胎技术有限公司产品。

### 1.4 混炼工艺

(1)NR/不溶性硫黄体系的制备工艺:在哈克转矩流变仪(转子转速为 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ )中先加入NR塑炼1 min,再加入不溶性硫黄混炼。

(2)钢丝粘合胶采用常规(生产)工艺混炼。

### 1.5 性能测试

(1)不溶性硫黄的DSC曲线测试条件为:在氮气氛围下,以 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率从 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 升温至 $155 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,升温结束后恒温5 min,然后以 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率降温至 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;24 h后重复上述试验。

(2)采用SEM观察NR/不溶性硫黄体系截面的不溶性硫黄分散性。

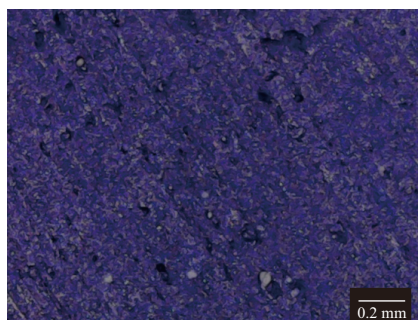
(3)采用滚球式粘度仪表征钢丝粘合胶表面粘合性能,滚球滚动标量长度(距离)越长,钢丝粘合胶粘合性能越差。

(4)其他性能按相应国家标准测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实际生产钢丝粘合胶的不溶性硫黄分散状态

随机抽取工厂实际生产的钢丝粘合胶,其截面的EM照片如图1所示。从图1可以看出,胶料的不溶性硫黄分散性较差,含有大量的不溶性硫黄颗粒(甚至有些不溶性硫黄颗粒在硫化后仍存



白色颗粒为不溶性硫黄颗粒。

图1 混炼胶截面的EM照片

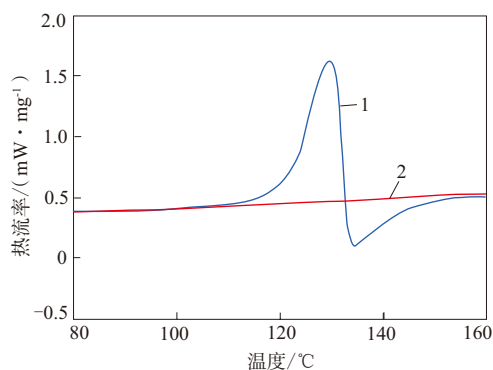
在),这对胶料性能及轮胎质量影响较大。

### 2.2 不溶性硫黄的DSC分析

在DSC仪升温过程中,由于不溶性硫黄发生熔融、结晶和分解等反应,其构成发生变化,从而导致热流率变化。

#### 2.2.1 不溶性硫黄HD OT20的DSC分析

不溶性硫黄HD OT20的DSC曲线如图2所示。



1—初次升温;2—24 h后升温。

图2 不溶性硫黄HD OT20的DSC曲线

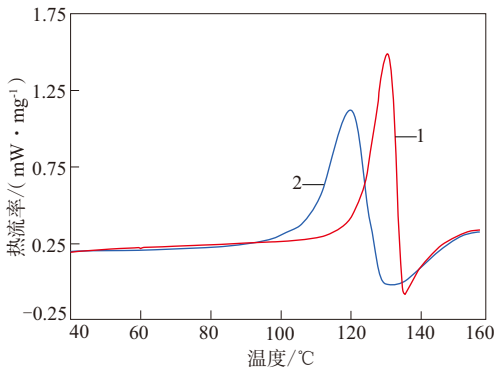
从图2可以看出:在体系初次升温过程中,当温度低于 $105 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,曲线平滑,热流率基本不变化;当温度在 $105 \sim 133 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时出现了一个熔融吸热峰,这可能是不溶性硫黄的相对分子质量较大,熔点较普通硫黄高,而且结晶不完整,因此升温时熔融温度范围较宽;当温度高于 $133 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时出现了一个放热峰,该放热峰对应不溶性硫黄的结晶熔融和大分子断链反应。总的来说,当温度低于 $133 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时结晶熔融对体系热流率变化贡献大,而当温度高于 $133 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时断链反应对体系热流率变化贡献大。

从图2还可以看出,在24 h后体系再次升温的曲线没有出现熔融峰,这说明此时硫黄是非晶态

的,即不溶性硫黄已分解成普通硫黄。

2.2.2 两种不溶性硫黄的DSC分析对比

不溶性硫黄HD OT20和不溶性硫黄OT20的DSC曲线如图3所示,DSC曲线主要参数如表1所示。



1—不溶性硫黄HD OT20;2—不溶性硫黄OT20。

图3 两种不溶性硫黄的DSC曲线对比

表1 两种不溶性硫黄的DSC曲线主要参数

| 项 目                        | 不溶性硫黄   |       |
|----------------------------|---------|-------|
|                            | HD OT20 | OT20  |
| 起始熔融温度/℃                   | 106.6   | 90.6  |
| 熔点/℃                       | 130.4   | 120.0 |
| 熔融速率最快时的温度/℃               | 125.0   | 113.9 |
| 放热速率最快时的温度/℃               | 134.0   | 124.9 |
| 放热焓/(J · g <sup>-1</sup> ) | 17.35   | 28.76 |

从图3和表1可以看出:不溶性硫黄HD OT20的起始熔融温度、熔点和熔融速率最快时的温度均高于不溶性硫黄OT20,说明不溶性硫黄HD OT20在混炼时分散困难,混炼温度较低时不溶性硫黄HD OT20无法快速熔融,与橡胶只是简单的机械混合,达不到液-液混合的状态,混炼胶存在肉眼可见硫黄颗粒;不溶性硫黄HD OT20的熔融速率最快时的温度为125.0℃,说明不溶性硫黄HD OT20适宜的混炼温度为125.0℃左右;不溶性硫黄HD OT20的放热峰温度和放热速率最快时的温度均高于不溶性硫黄OT20,说明不溶性硫黄HD OT20的热稳定性较好;不溶性硫黄HD OT20和OT20的放热速率最快时的温度分别为134.0和124.9℃,说明这两种不溶性硫黄混炼温度应分别低于134.0和124.9℃,以免混炼时不溶性硫黄大量分解,造成胶料喷霜;不溶性硫黄HD OT20与OT20的放热焓相差较大,这可能与两种不溶性硫

黄的结晶状态有关<sup>[3]</sup>。

总之,不溶性硫黄HD OT20与OT20的起始熔融温度和放热速率最快时的温度(分解温度)相差10℃左右,因此两种不溶性硫黄胶料应采用不同的混炼工艺温度。

2.3 NR/不溶性硫黄HD OT20体系的SEM分析

NR/不溶性硫黄HD OT20体系的SEM照片如图4所示。

从图4可以看出,在试验范围内,混炼胶A的不溶性硫黄分散性最差,混炼胶B较好,混炼胶C最好,即在混炼温度为80℃的条件下,混炼10min的胶料不溶性硫黄分散性较混炼6min的胶料有一定改善,而在混炼时间为10min的条件下,100℃下混炼的胶料不溶性硫黄分散性较80℃下混炼的胶料改善效果优于前者。原因是对于结晶型不溶性硫黄来说,其粘流活化能对温度敏感,采用升温的方法可有效降低不溶性硫黄粘度,尤其是当温度达到熔点温度时,不溶性硫黄粘度成倍下降。进一步分析,胶料混炼时,随着温度的升高,NR从高弹态迅速达到粘流态,其粘度迅速降低,但只有当不溶性硫黄也发生熔融,两者粘度接近时,才能达到较大的剪切力,这时NR与不溶性硫黄大分子还均处于“整链”运动的状态,有利于NR与不溶性硫黄混合均匀。由于不溶性硫黄熔融温度区间与分解温度区间非常接近,甚至重叠,必须注意因混炼温度过高导致不溶性硫黄分解。

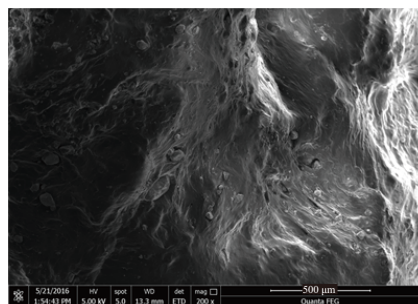
2.4 钢丝粘合胶性能

由于物理性能测试采用大配合试验胶,而工厂一车大配合试验混炼胶质量为228kg左右,因此为减少浪费,本研究在前期试验基础上在较小范围内改变钢丝粘合胶排胶温度进行了试验。

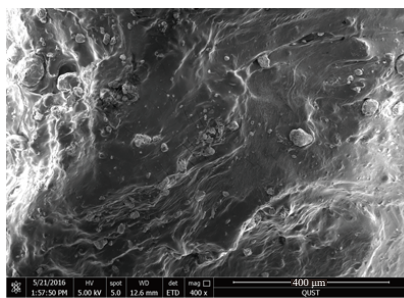
2.4.1 表面粘合性能

小配合试验钢丝粘合胶的表面粘合性能如图5所示(胶料混炼在1.6L实验室密炼机中进行)。

一般来说,表面析出物越多,胶料表面的粘合性能越差,相应的滚球式粘度仪测得的滚球滚动距离越长。从图5可以看出:随着停放时间的延长,胶料表面的粘合性能变差,这是因为胶料表面析出的小分子硫黄增多;不溶性硫黄OT20胶料表面的粘合性能较差;对于不溶性硫黄HD OT20胶料,混炼排胶温度升高,胶料表面的粘合性能变差,原因是不溶性硫黄分解量增大<sup>[4]</sup>。

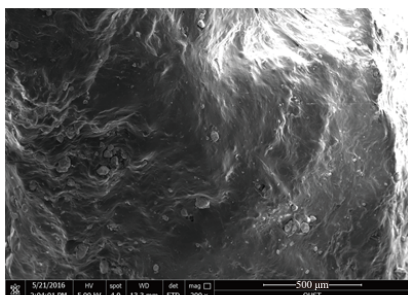


放大200倍

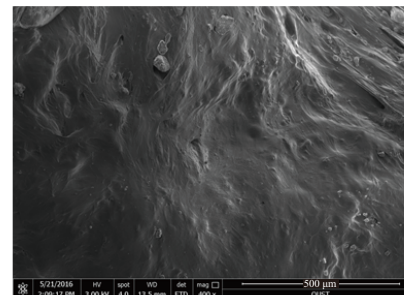


放大400倍

(a) 混炼胶A (混炼温度为80℃, 时间为6 min)

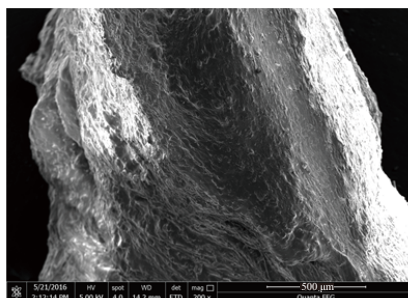


放大200倍

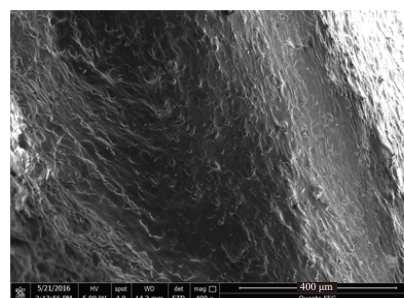


放大400倍

(b) 混炼胶B (混炼温度为80℃, 时间为10 min)



放大200倍



放大400倍

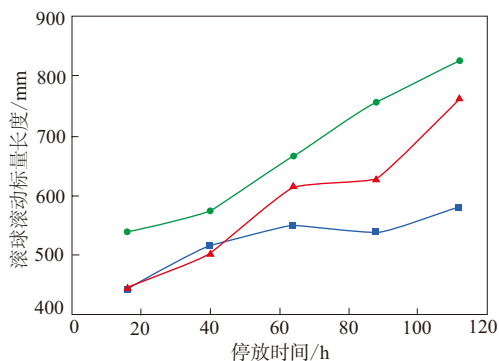
(c) 混炼胶C (混炼温度为100℃, 时间为10 min)

图4 NR/不溶性硫黄HD OT20体系的SEM照片

#### 2.4.2 物理性能

大配合试验钢丝粘合胶的物理性能如表2所示(胶料混炼在F270型密炼机中进行)。混炼温度采用热电偶在密炼室侧壁处测试,根据测试处胶料温度与混炼胶中心部位温度差值(5~10℃),相对于小配合试验排胶温度,大配合试验的1#配方胶料混炼排胶温度分别设为100和106℃,2#配方胶料混炼排胶温度设为100℃。

从表2可以看出:当混炼排胶温度为100℃时,不溶性硫黄OT20胶料的H抽出力明显大于不溶性硫黄HD OT20胶料,其他物理性能相当;当不溶性硫黄HD OT20胶料的混炼排胶温度提高至



■—1#配方胶料, 混炼排胶温度为105℃; ▲—1#配方胶料, 混炼排胶温度为115℃; ●—2#配方胶料, 混炼排胶温度为105℃。

图5 钢丝粘合胶的表面粘合性能

表2 钢丝粘合胶的物理性能

| 项 目                        | 配方编号                  |                       |                       |
|----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                            | 1 <sup>#</sup> (100℃) | 1 <sup>#</sup> (106℃) | 2 <sup>#</sup> (100℃) |
| 邵尔A型硬度/度                   | 72                    | 73                    | 70                    |
| 50%定伸应力/MPa                | 2.6                   | 2.9                   | 2.4                   |
| 100%定伸应力/MPa               | 4.9                   | 5.0                   | 4.9                   |
| 200%定伸应力/MPa               | 11.9                  | 12.0                  | 12.1                  |
| 300%定伸应力/MPa               | 19.7                  | 20.2                  | 19.9                  |
| 拉伸强度/MPa                   | 22.0                  | 22.3                  | 22.4                  |
| 拉伸伸长率/%                    | 332                   | 358                   | 310                   |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 55                    | 56                    | 52                    |
| H抽出力/N                     | 1 165                 | 1 266                 | 1 217                 |

注:配方编号后括号内的温度为排胶温度;胶料硫化条件为151℃/10 MPa×14.5 min。

106℃时,其H抽出力明显大于不溶性硫黄OT20胶料,其他物理性能有不同程度的提高。分析原因,不溶性硫黄HD OT20熔融温度较不溶性硫黄OT20高,当混炼排胶温度为100℃时,混炼胶中不溶性硫黄OT20已熔融,而不溶性硫黄HD OT20未熔融,其分散性较差;当混炼排胶温度提高至106℃时,混炼胶中不溶性硫黄HD OT20熔融,其分散性较好,胶料的H抽出力及其他物理性能提高。

此外,这3种混炼胶在车间停放7 d后均未出现喷霜现象,而从表1可以看出不溶性硫黄HD OT20的熔融速率最快时的温度和放热速率最快时的温度比不溶性硫黄OT20分别高11.1和9.1℃,说明这3种胶料的混炼工艺温度均未达到不溶性硫黄的分解温度。从混炼胶截面看,不溶性硫黄HD OT20胶

料的混炼排胶温度提高至106℃时,其硫黄分散性明显改善,与不溶性硫黄OT20胶料相当。

### 3 结论

(1)不同牌号的不溶性硫黄起始熔融温度和放热速率最快时的温度(分解温度)不同,采用不同牌号不溶性硫黄的钢丝粘合胶应采用不同的混炼工艺温度,以避免不溶性硫黄喷霜或分解。

(2)钢丝粘合胶的混炼工艺温度适当,NR与不溶性硫黄均熔融且粘度接近,胶料的混炼剪切力较大,NR与不溶性硫黄大分子均处于“整链”运动状态,不溶性硫黄分散性好。

(3)采用不溶性硫黄HD OT20的钢丝粘合胶混炼时排胶温度控制为106℃时,胶料的表面粘合性能和物理性能较好,尤其是H抽出力较大。

### 参考文献:

- [1] 于清溪. 子午线轮胎用IS的开发与应用(一)[J]. 世界橡胶工业, 2012, 39(5): 1-4.
- [2] 于清溪. 子午线轮胎用IS的开发与应用(二)[J]. 世界橡胶工业, 2012, 39(6): 1-4.
- [3] 陈新民, 邹飏, 雍占福, 等. 不溶性硫黄热稳定性的研究[J]. 橡胶科技, 2017, 15(7): 48-51.
- [4] 李道力. 子午线轮胎钢丝胶帘布喷霜问题探讨[J]. 湖北化工, 2002(6): 47-48.

收稿日期: 2017-11-21

## Study on Mixing Temperature of Wire Bonding Compound for All-steel Radial Tire

GUAN Xuegui<sup>1</sup>, YONG Zhanfu<sup>2</sup>, DENG Tianlong<sup>1</sup>, LI Fangzhou<sup>2</sup>, CHEN Xinmin<sup>3</sup>, LIU Qiang<sup>4</sup>

(1. Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China; 2. Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China; 3. Sinorgchem Technology Co., Ltd., Shanghai 201204, China; 4. Bayi Rubber Co., Ltd., Zaozhuang 277800, China)

**Abstract:** Focus on the dispersion of insoluble sulfur, the mixing temperature of the wire bonding compound for all-steel radial tire was studied, the compound used natural rubber (NR) as base material. The results showed that, when the mixing temperature was appropriate, the melt viscosity of insoluble sulfur was close to that of NR, the shearing force was high, the macromolecules of NR and insoluble sulfur were in the state of “whole chain” movement, and as a result, the dispersion of insoluble sulfur was good. When the discharging temperature of the workshop mixing process of the compound with insoluble sulfur HD OT20 was 106℃, the surface adhesion property and physical properties of the compound were good. Particularly, the H pull-out force of the compound was quite high.

**Key words:** mixing temperature; wire bonding compound; all-steel radial tire; insoluble sulfur; natural rubber; dispersion; H pull-out force