

促进剂 TBSI 在全钢子午线轮胎胎体胶中的应用

车伟¹,林世军²

(1. 青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东 青岛 266042;2. 青岛黄海橡胶集团有限责任公司,山东 青岛 266041)

摘要:试验研究促进剂 TBSI 在全钢子午线轮胎胎体胶中的应用效果,并分别与促进剂 NS 和 DZ 进行等量和减量对比。结果表明,促进剂 TBSI 的硫化速度比促进剂 DZ 快,比促进剂 NS 慢;抗焦烧性能不如促进剂 DZ,但优于促进剂 NS。以促进剂 TBSI 减量替代促进剂 DZ,可以提高胶料的抗硫化返原性能和盐水老化后的钢丝抽出力,降低胶料生热,提高轮胎的硫化效率。

关键词:促进剂;全钢子午线轮胎;胎体胶;硫化速度;钢丝抽出力

中图分类号:TQ330.38⁺5;U463.341⁺.6 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8171(2006)07-0406-05

促进剂 TBSI 的化学名称为 N-叔丁基-双(2-苯并噻唑)次磺酰亚胺,一般通过促进剂 NS(N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺)制备。由于双(2-苯并噻唑)的空间位阻效应,促进剂 TBSI 的硫化速度比促进剂 NS 慢,但明显比促进剂 DZ(N,N'-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺)快。

目前在国内的全钢子午线轮胎胎体胶配方中,硫化促进剂多采用 DZ。与其它次磺酰胺类促进剂相比,促进剂 DZ 具有优异的焦烧安全性,特别适用于直接与镀铜钢丝帘线粘合的胶料配方。但是促进剂 DZ 的硫化速度太慢,使硫化胶的定伸应力明显小于应用其它次磺酰胺类促进剂的硫化胶。为了提高全钢子午线轮胎的硫化效率,本工作研究促进剂 TBSI 在全钢子午线轮胎胎体胶中的应用效果,并与促进剂 NS 和 DZ 进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,牌号 SMR10,马来西亚产品;促进剂 TBSI,分别为鞍山昊炎精细化工有限公司和美国富莱克斯公司产品。

1.2 胶料配方

试验配方和生产配方如表 1 所示。

作者简介:车伟(1966-),女,山东青岛人,青岛科技大学高级工程师,学士,从事高分子材料的测试与技术管理工作。

表 1 胶料配方				份
项 目	试验配方			生产 配方
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	
国产促进剂 TBSI	1.05	0	0	0
进口促进剂 TBSI	0	1.05	0	0
促进剂 NS	0	0	1.05	0
促进剂 DZ	0	0	0	1.25

注:基本配方为 NR 100,炭黑 55,活性剂 8,防老剂 2,间苯二酚 1.5,辛基酚醛增粘树脂 2.2,粘合增进剂 RA 5,不溶性硫黄 4.4。

1.3 主要设备和仪器

160 mm×320 mm 开炼机,青岛橡胶机械厂产品;GK255N 型密炼机,德国 W&P 公司产品;1.7 L 密炼机,日本神户制钢公司产品;MV2000 型门尼粘度计、MDR2000 型无转子硫化仪、T-2000 型万能拉力试验机和 RPA2000 型橡胶加工分析仪,美国埃迩法科技有限公司产品;Fluke Hydra Series II 型硫化测温仪,美国 John Fluke MFG 公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料在 1.7 L 密炼机中混炼,不溶性硫黄和促进剂在开炼机上加入;大配合试验胶料在 GK255N 型密炼机中分两段混炼,不溶性硫黄和促进剂在密炼机中加入。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按相应的国家标准或企业标准进行测定。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

国产与进口促进剂 TBSI 的理化分析结果如表 2 所示。

表 2 促进剂 TBSI 的理化分析结果

项 目	国产 TBSI	进口 TBSI	指标 ¹⁾
外观	灰白色粉末	灰白色粉末	浅白色粉末
初熔点/℃	133.0	133.0	≥128
加热减量(65℃)/%	0.26	0.23	≤0.50
灰分质量分数(550℃)	0.001 7	0.001 9	≤0.005 0

注:1)美国富莱克斯公司标准。

从表 2 可以看出,国产与进口促进剂 TBSI 的各项理化性能十分接近,且均符合美国富莱克斯公司标准要求。

2.2 小配合试验

小配合试验结果如表 3~5 所示。

表 3 小配合试验胶料的硫化特性

项 目	试验配方			生产
	1#	2#	3#	配方
门尼焦烧时间(127℃)				
t_5/min	7.62	7.87	5.58	8.95
t_{35}/min	10.93	11.30	6.50	12.72
151℃硫化仪数据				
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	2.81	2.91	2.85	2.71
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	24.80	23.57	26.59	24.98
t_{s1}/min	1.10	1.22	1.03	1.35
t_{s2}/min	1.62	1.87	1.27	2.12
t_{10}/min	1.72	1.90	1.32	2.28
t_{50}/min	4.90	5.20	2.70	7.05
t_{90}/min	15.30	15.12	11.48	19.78
160℃硫化仪数据				
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	2.76	2.86	2.73	2.62
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	24.06	23.37	25.08	24.20
t_{s1}/min	0.72	0.82	0.85	0.82
t_{s2}/min	0.97	1.15	0.77	1.20
t_{10}/min	1.00	1.15	0.78	1.23
t_{50}/min	2.85	3.08	1.63	4.00
t_{90}/min	8.45	8.35	7.15	10.53

从表 3 可以看出,1# 和 2# 试验配方胶料的门尼焦烧时间比生产配方胶料短,但比 3# 试验配方胶料有所延长,说明促进剂 TBSI 的抗焦烧性能不如促进剂 DZ,但远优于促进剂 NS。1# 和 2# 试验配方胶料的硫化速度均明显比生产配方胶料快,但比 3# 试验配方胶料慢,说明促进剂 TBSI 的硫化速度介于促进剂 DZ 和 NS 之间。

表 4 小配合试验胶料的物理性能

项 目	试验配方			生产
	1#	2#	3#	配方
门尼粘度[ML(1+4)100℃]				
70	71	69	65	
151℃×30 min 硫化胶性能				
IRHD 硬度/度	73	73	74	72
100%定伸应力/MPa	4.3	4.2	3.5	3.6
300%定伸应力/MPa	17.1	16.9	15.5	16.0
拉伸强度/MPa	28.2	26.8	27.6	27.9
拉断伸长率/%	478	466	473	484
拉断永久变形/%	23	23	26	29
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	133	112	144	138
回弹值(23℃)/%	40	40	41	41
100℃×72 h 热空气老化后				
100%定伸应力/MPa	8.1	8.2	6.6	6.6
拉伸强度/MPa	13.4	12.7	12.7	14.1
拉断伸长率/%	154	146	167	187
拉断永久变形/%	5	4	6	6
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	49	38	40	45
10 万次疲劳后				
100%定伸应力/MPa	4.2	3.6	4.1	3.7
300%定伸应力/MPa	17.5	16.5	18.6	17.8
拉伸强度/MPa	26.9	24.9	26.9	27.0
拉断伸长率/%	453	432	421	431
拉断永久变形/%	26	25	29	30
160℃×30 min 硫化胶性能				
IRHD 硬度/度	69	69	68	68
100%定伸应力/MPa	4.4	3.9	4.4	4.0
300%定伸应力/MPa	17.3	16.8	18.1	17.1
拉伸强度/MPa	24.8	23.1	24.9	25.8
拉断伸长率/%	419	390	396	423
拉断永久变形/%	23	19	21	25
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	111	107	106	113
回弹值(23℃)/%	40	40	41	40
100℃×72 h 热空气老化后				
100%定伸应力/MPa	9.0	7.9	8.5	8.5
拉伸强度/MPa	11.1	11.3	12.2	10.7
拉断伸长率/%	123	131	139	126
拉断永久变形/%	4	4	5	4
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	31	39	32	29
10 万次疲劳后				
100%定伸应力/MPa	4.4	4.8	4.4	3.7
300%定伸应力/MPa	19.1	19.0	19.2	17.7
拉伸强度/MPa	21.3	21.5	22.1	23.9
拉断伸长率/%	330	332	339	394
拉断永久变形/%	19	12	15	23
钢丝抽出力 ¹⁾ /N				
初始	1 538	1 513	1 207	1 432
热老化 ²⁾	1 199	1 217	1 079	1 247
盐水老化 ³⁾	916	851	810	783

注:1)硫化条件为 151℃×40 min,钢丝帘线结构为 3+9+15×0.22W;2)100℃×72 h;3)23℃×7 d,盐水质量分数为 0.10。

表 5 小配合试验硫化胶的损耗因子(tanδ 值)

项 目	试验配方			生产 配方
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	
应变扫描 ¹⁾				
0.05°	0.072	0.065	0.108	0.085
0.10°	0.093	0.086	0.094	0.093
0.20°	0.104	0.104	0.093	0.111
0.50°	0.113	0.113	0.125	0.125
1.00°	0.118	0.120	0.126	0.132
2.00°	0.124	0.131	0.127	0.140
频率扫描 ²⁾				
2 r·min ⁻¹	0.122	0.130	0.129	0.135
5 r·min ⁻¹	0.118	0.123	0.124	0.133
10 r·min ⁻¹	0.117	0.121	0.123	0.132
20 r·min ⁻¹	0.117	0.118	0.121	0.129
50 r·min ⁻¹	0.112	0.118	0.120	0.122
100 r·min ⁻¹	0.115	0.119	0.121	0.123
200 r·min ⁻¹	0.115	0.116	0.119	0.119
500 r·min ⁻¹	0.116	0.121	0.126	0.124
1 000 r·min ⁻¹	0.121	0.120	0.127	0.127

注:1)温度 60℃,频率 200 r·min⁻¹;2)温度 60℃,应变 0.2°。硫化条件为 151℃×30 min。

从表 4 可以看出,在不同硫化温度下,1# 和 2# 试验配方胶料的物理性能与生产配方胶料基本相当;1# 和 2# 试验配方胶料的抗硫化返原性能优于生产配方胶料;1# 和 2# 试验配方胶料的初始抽出力 and 盐水老化后抽出力均比 3# 试验配方和生产配方有所提高。

从表 5 可以看出,无论是在应变扫描区域还是在频率扫描区域,1# 和 2# 试验配方硫化胶的 tanδ 均比生产配方硫化胶小,说明加入促进剂 TBSI 的胶料生热低,而加入促进剂 NS 的 3# 试验配方胶料的生热总体较高。

2.3 大配合试验

为了进一步验证小配合试验结果,又在车间进行了大配合试验,结果如表 6~8 所示。

从表 6 可以看出,在不同硫化温度下,1# 和 2# 试验配方胶料的硫化速度明显比生产配方胶料快,但比 3# 试验配方胶料慢;1# 和 2# 试验配方胶料的焦烧时间比生产配方胶料短,说明促进剂 TBSI 的抗焦烧性能不如促进剂 DZ。因此在实际应用过程中需要适当增大防焦剂用量,根据经验一般增加使用 0.1 份防焦剂 CTP。

从表 7 可以看出,在不同硫化温度下,1# 和 2# 试验配方胶料的物理性能与生产配方胶料基

表 6 大配合试验胶料的硫化特性

项 目	试验配方			生产
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	配方
门尼焦烧时间(127℃)				
t_5/min	8.20	8.52	4.13	13.20
t_{35}/min	12.32	12.60	5.18	20.50
151℃硫化仪数据				
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	2.13	2.06	2.12	2.12
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	20.90	20.74	21.02	23.27
t_{s1}/min	1.35	1.47	0.80	2.32
t_{s2}/min	2.02	2.22	1.02	3.60
t_{10}/min	1.95	2.13	0.98	3.53
t_{50}/min	5.42	5.77	3.30	8.62
t_{90}/min	14.72	14.80	11.17	20.95
160℃硫化仪数据				
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.98	1.98	1.99	1.97
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	20.03	20.06	20.51	22.39
t_{s1}/min	0.82	0.87	0.53	1.27
t_{s2}/min	1.17	1.25	0.67	1.90
t_{10}/min	1.10	1.17	0.63	1.92
t_{50}/min	3.05	3.17	2.05	4.73
t_{90}/min	8.23	8.03	6.43	11.23

本相当;1# 和 2# 试验配方胶料的抗硫化返原性能优于生产配方胶料;1# 和 2# 试验配方胶料经盐水老化后的钢丝抽出力比生产配方有所提高。

从表 8 可以看出,在频率扫描区域,与生产配方胶料相比,1# 和 2# 试验配方胶料的 tanδ 值略小,而 3# 试验配方胶料的 tanδ 值总体略大;在应变扫描区域,与生产配方相比,1# 和 2# 试验配方胶料的 tanδ 值总体略小,而 3# 试验配方胶料的 tanδ 值总体略大。

由以上试验结果可知,促进剂 TBSI 具有适宜的硫化速度,因此非常适用于全钢子午线轮胎胎体胶配方中。11R22.5 轮胎胎体部位的硫化测温结果如表 9 所示。

从表 9 可以看出,1# 和 2# 试验配方胶料的硫化程度均比生产配方胶料有所提高。这是由于虽然较厚的三角胶影响了硫化热量的有效传递,使轮胎胎体部位有欠硫之虞,但是促进剂 TBSI 所具有的抗硫化返原特性使胎体其它部位即使在较高的硫化程度下也不会出现明显的返原。若使用硫化速度更快的促进剂 NS,不但会影响到胎体钢丝的粘合,还会使轮胎胎体部位出现严重的过硫现象,这说明采用促进剂 TBSI 可以很好地解决全钢子午线轮胎胎体硫化程度匹配的问题。从另一方面来说,采用促进剂 TBSI 可

表 7 大配合试验胶料的物理性能

项 目	试验配方			生产 配方		项 目	试验配方			生产 配方
	1#	2#	3#				1#	2#	3#	
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	61	60	59	61		100%定伸应力/MPa	3.7	4.0	3.7	4.2
151℃×30 min 硫化胶性能						300%定伸应力/MPa	18.3	18.5	18.0	19.2
IRHD 硬度/度	66	66	66	66		拉伸强度/MPa	21.5	21.2	21.7	22.4
100%定伸应力/MPa	3.6	3.9	3.5	4.2		拉断伸长率/%	351	343	311	366
300%定伸应力/MPa	17.8	18.1	17.7	18.9		拉断永久变形/%	13	13	11	16
拉伸强度/MPa	22.7	23.6	22.2	24.2		撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	108	102	106	108
拉断伸长率/%	386	375	370	397		回弹值(23℃)/%	47	48	48	48
拉断永久变形/%	17	15	14	18		100℃×72 h 热空气老化后				
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	115	110	107	119		100%定伸应力/MPa	7.4	8.0	6.8	—
回弹值(23℃)/%	50	50	50	50		拉伸强度/MPa	9.6	10.4	10.4	8.0
100℃×72 h 热空气老化后						拉断伸长率/%	122	123	137	85
100%定伸应力/MPa	7.5	7.4	7.1	7.6		拉断永久变形/%	2	2	2	2
拉伸强度/MPa	9.3	9.9	12.3	11.2		撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	33	37	30	30
拉断伸长率/%	123	130	171	140		10 万次疲劳后				
拉断永久变形/%	2	2	3	2		300%定伸应力/MPa	18.9	17.9	20.1	19.1
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	45	42	43	44		拉伸强度/MPa	21.4	21.1	21.6	21.9
10 万次疲劳后						拉断伸长率/%	343	358	317	361
300%定伸应力/MPa	18.6	18.6	17.3	19.9		拉断永久变形/%	13	13	11	17
拉伸强度/MPa	22.1	23.5	22.1	24.0		100℃×24 h 热空气老化后				
拉断伸长率/%	376	370	374	389		疲劳 10 万次				
拉断永久变形/%	17	18	15	22		拉伸强度/MPa	16.5	15.8	13.5	12.5
100℃×24 h 热空气老化后						拉断伸长率/%	220	223	207	169
疲劳 10 万次						拉断永久变形/%	7	6	5	6
拉伸强度/MPa	18.1	18.6	19.9	19.3		钢丝抽出力 ¹⁾ /N				
拉断伸长率/%	247	242	303	268		初始	1 402	1 438	1 224	1 448
拉断永久变形/%	4	9	12	12		热老化 ²⁾	1 228	1 257	1 056	1 278
160℃×30 min 硫化胶性能						盐水老化 ³⁾	397	375	375	301
IRHD 硬度/度	68	67	68	68						

注:1)和 2)同表 4;3)23℃×12 d,盐水质量分数为 0.10。

表 8 大配合试验硫化胶的 tanδ 值

项 目	试验配方			生产 配方
	1#	2#	3#	
应变扫描 ¹⁾				
0.05°	0.089	0.080	0.060	0.095
0.10°	0.098	0.101	0.108	0.088
0.20°	0.107	0.097	0.126	0.104
0.50°	0.120	0.113	0.135	0.128
1.00°	0.126	0.122	0.142	0.138
2.00°	0.113	0.109	0.131	0.123
3.00°	0.104	0.106	0.122	0.113
频率扫描 ²⁾				
2 r·min ⁻¹	0.100	0.099	0.111	0.110
5 r·min ⁻¹	0.100	0.094	0.111	0.110
10 r·min ⁻¹	0.099	0.093	0.111	0.106
20 r·min ⁻¹	0.099	0.096	0.112	0.111
50 r·min ⁻¹	0.103	0.097	0.117	0.112
100 r·min ⁻¹	0.106	0.100	0.118	0.115
200 r·min ⁻¹	0.101	0.091	0.128	0.120
500 r·min ⁻¹	0.107	0.104	0.124	0.119
1 000 r·min ⁻¹	0.107	0.109	0.143	0.115

注:同表 5。

表 9 11R22.5 轮胎胎体部位的硫化测温结果

项 目	试验配方			生产 配方
	1#	2#	3#	
t ₉₀ (151℃)/min	15	15	11	21
胎体反包端点				
等效硫化时间/min	23	23	22	22
硫化程度/%	153	153	200	105
胎体正中部位				
等效硫化时间/min	60	60	62	63
硫化程度/%	400	400	564	300

以提高全钢子午线轮胎的硫化速度,适当缩短轮胎的硫化时间,有效提高轮胎的硫化效率。

3 结论

- (1)促进剂 TBSI 的硫化速度介于促进剂 DZ 和 NS 之间,抗焦烧性能优于促进剂 NS,但不如促进剂 DZ。
- (2)以促进剂 TBSI 减量替代促进剂 DZ 用于

全钢子午线轮胎胎体胶中,可以提高胶料的抗硫化返原性能和盐水老化后的钢丝抽出力,降低胶

料生热,提高轮胎的硫化效率。

收稿日期:2006-02-25

Application of accelerator TBSI in carcass ply compound of TBR tire

CHE Wei¹, LIN Shi-jun²

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Qingdao Yellow Sea Rubber Group Co., Ltd., Qingdao 266041, China)

Abstract: The application of accelerator TBSI in carcass ply compound of TBR tire was experimentally investigated and compared to those of accelerator TBBS or DCBS by equal weight or less weight respectively. The results showed that the curing rate of TBSI was higher than DCBS, but lower than TBBS; and the scorch safety of TBSI was better than that of TBBS, but deteriorate to that of DCBS. The anti-reversion and the H pull-out of vulcanizate after brine aging improved, the heat build-up decreased and the curing efficiency of tire increased by using TBSI by less weight instead of DCBS.

Keywords: accelerator; TBR tire; carcass ply compound; curing rate; H pull-out

“农用运输车”称谓不再使用

中图分类号:U481/489

文献标识码:D

2006年5月26日,国家发改委发布了关于规范三轮汽车、低速货车管理有关事项的通知。从2006年6月1日起,相关生产企业申报《车辆生产企业及产品公告》(以下简称《公告》)的产品名称都应当使用“三轮汽车”“低速货车”。“农用运输车”称谓不再使用。

按照《汽车产业发展政策》《车辆识别代号管理办法(试行)》和有关国家标准的要求,国家发改委决定进一步规范《公告》内三轮汽车、低速货车(原农用运输车)管理,不再使用“农用运输车”的称谓,与汽车管理相衔接,并实施车辆识别代号(以下简称VIN)管理。按照GB 7258—2004《机动车运行安全技术条件》规定,“三轮农用运输车”更名为“三轮汽车”,“四轮农用运输车”更名为“低速货车”,《公告》内的产品名称也应按照规定随之变更,各三轮汽车、低速货车生产企业应及时向国家发改委申请变更《公告》内产品的名称。

对于现《公告》内的产品,各生产企业应在2006年11月10日前通过《公告》申报系统申报产品名称更改,从2007年1月1日起《公告》内产品名称不符合规定的产品将从《公告》中撤销,并不得销售。

同时,根据国家有关标准的规定,三轮汽车、低速货车应当实施VIN管理。三轮汽车、低速货车生产企业应向国家发改委指定的工作机构申请世界制造厂识别代号(以下简称WMI),并编制和备案VIN编制规则;已获得WMI的企业也应当按规定修改、完善并重新备案VIN编制规则。

(摘自《中国汽车报》,2006-05-29)

米其林合作车队优势突出

中图分类号:F27

文献标识码:D

F1西班牙大奖赛上,米其林合作车队雷诺车队车手阿隆索在家乡的赛道上勇夺冠军。阿隆索在巴塞罗那的加泰卢尼亚赛道上从杆位出发,一路发挥出色,以明显优势赢得了全长66圈的比赛,成为第1个在本土获得冠军的西班牙车手。此外,6名米其林合作车队车手在本届西班牙大奖赛上获得积分。

阿隆索在西班牙大奖赛的胜利是他本赛季的第3个分站赛冠军,同时也是米其林本赛季第4次取胜。至此,米其林已经在F1历史上总共获得了97个分站冠军。

目前,本赛季的比赛已经过去了1/3,米其林的6支合作车队在前6站比赛中累计积分共158分,占总积分234分的67.5%。

(本刊编辑部 吴秀兰供稿)