

不溶性硫黄Cure Pro在全钢子午线轮胎带束层胶中的应用

刘 琦¹, 李 辉¹, 李 剑²

(1. 宁夏神州轮胎有限公司, 宁夏 平罗 753400; 2. 国家康复辅具研究中心 民政部智能控制与康复技术重点实验室, 北京 100176)

摘要: 研究不溶性硫黄Cure Pro在全钢子午线轮胎带束层胶中的应用。结果表明, 以不溶性硫黄Cure Pro等硫量替代不溶性硫黄HD OT20, 硫黄在胶料中的分散度提高, 混炼胶的加工安全性提高, 硫化胶的钢丝粘合力增强, 成品轮胎的使用寿命延长, 生产成本降低。

关键词: 不溶性硫黄; 全钢子午线轮胎; 带束层胶; 钢丝粘合力

中图分类号: TQ330.38⁺5; U463.341⁺.6

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2020)12-0739-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2020.12.0739



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

轮胎带束层胶中需添加大量硫黄才能够达到预期的性能要求, 但也由此带来硫黄喷霜的问题^[1-3]。伊士曼化学有限公司研发出了不溶性硫黄HD OT20, 有效地解决了带束层胶硫化前的喷霜问题, 确保钢丝帘布表面的粘性不会下降^[4-5]。

本工作采用伊士曼化学有限公司的新一代充油质量分数为0.1的不溶性硫黄Cure Pro等硫量替代国产或进口不溶性硫黄HD OT20, 对比分析三者对全钢子午线轮胎带束层胶生产工艺和物理性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), SMR20, 马来西亚产品; 炭黑N326, 乌海黑猫炭黑有限责任公司产品; 白炭黑, 牌号175Gr, 山西同德化工股份有限公司产品; 氧化锌, 扬州振中锌业有限公司产品; 间苯二酚-甲醛树脂, 牌号PN760, 上海君宜化工有限公司提供; 粘合促进剂, 牌号HMMM, 常州常京化学有限公司产品; 不溶性硫黄, 牌号HD OT20, 伊士曼化学有限公司进口产品/江西建博士橡胶助剂有限公司

国产产品; 不溶性硫黄, 牌号Cure Pro, 伊士曼化学有限公司进口产品。

1.2 配方

NR 100, 炭黑N326 50, 白炭黑 10, 氧化锌 8, 间苯二酚-甲醛树脂 3, 粘合促进剂 5, 其他 6.8, 不溶性硫黄 变品种、变量。

1[#]试验配方采用4.45份不溶性硫黄Cure Pro; 2[#]生产配方采用5份进口不溶性硫黄HD OT20; 3[#]参比配方采用5份国产不溶性硫黄HD OT20。

1.3 主要设备和仪器

BB-2型和BB430型密炼机, 日本神户制钢所产品; XK-160型开炼机和XLB-800型平板硫化机, 青岛先锐机电有限公司产品; XK-660型开炼机, 益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品; MV2000型门尼粘度仪、MD2000型无转子硫变仪和RPA2000橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; LT5000型轮胎强度试验机, 高铁检测仪器有限公司产品; GX-YLN-1212型轮胎耐久性试验机, 青岛高校测控技术有限公司产品; 3365型电子拉力机, 美国英斯特朗公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验

小配合试验胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在BB-2型密炼机中进行(转子转速为60

作者简介: 刘琦(1982—), 男, 宁夏银川人, 宁夏神州轮胎有限公司工程师, 硕士, 主要从事轮胎配方设计和工艺管理工作。

E-mail: liuqi_lq67@126.com

$r \cdot \text{min}^{-1}$),混炼工艺为:生胶和小料→炭黑→排胶(间隔时间40 s,混炼温度达145 °C或混炼时间达300 s)→开炼机薄通2遍→下片→停放2 h;二段混炼在XK-160型开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→硫化剂[辊筒温度为(45±5) °C]→混炼均匀后打三角包8次→下片→停放8 h。终炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为151 °C×30 min。

1.4.2 大配合试验

大配合试验胶料采用三段混炼工艺,混炼均在BB430型密炼机中进行。

一段混炼转子转速为40 $r \cdot \text{min}^{-1}$,压砵压力为13 MPa,混炼工艺为:生胶→小料→1/2炭黑→排胶(180 s)→停放2 h。二段混炼转子转速为45 $r \cdot \text{min}^{-1}$,压砵压力为13 MPa,混炼工艺为:一段混炼胶→剩余1/2炭黑→排胶(160 s)→停放2 h。终炼转子转速为22 $r \cdot \text{min}^{-1}$,压砵压力为12 MPa,混炼工艺为:二段混炼胶→硫磺和促进剂→排胶(180 s)→停放8 h。终炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为151 °C×30 min。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按照相应国家或企业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化性能

3种不溶性硫黄的理化性能如表1所示。

从表1可以看出,不溶性硫黄Cure Pro的总硫质量分数、不溶性硫黄质量分数和热稳定性明显高于国产和进口不溶性硫黄HD OT20,不溶性硫黄Cure Pro的充油质量分数相对较小,其他化学性

表1 3种不溶性硫黄的理化性能

项 目	进口Cure Pro	进口HD OT20	国产HD OT20
外观	黄色粉末	黄色粉末	黄色粉末
充油质量分数	0.111 8	0.205 4	0.204 6
总硫质量分数	0.888 2	0.794 6	0.795 4
灰分质量分数			
(550 °C)	0.000 2	0.000 2	0.000 6
不溶性硫黄			
质量分数 ¹⁾	0.915 5	0.788 2	0.771 2
酸度 ²⁾ /%	0.02	0.01	0.05
热稳定性 ³⁾ /%	91.72	78.83	64.10

注:1)指不溶性硫黄在总硫中的占比;2)以H₂SO₄计;3)在105 °C×15 min加热条件下,不溶性硫黄占总硫的百分比。

质无明显差异。

2.2 硫磺分散度

硫磺分散度测试结果如表2所示。

表2 硫磺分散度测试结果

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方
$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$			
1 [#]	26.35	26.25	25.75
2 [#]	26.52	26.10	25.37
3 [#]	26.55	25.85	25.49
4 [#]	26.33	26.21	25.31
5 [#]	26.75	25.89	25.25
6 [#]	26.31	25.77	25.56
7 [#]	26.29	26.18	25.39
8 [#]	26.56	26.34	25.75
9 [#]	26.84	25.66	26.01
10 [#]	26.66	26.11	25.85
硫磺分散度/%	0.73	0.87	1.00

由表2可见,添加不溶性硫黄Cure Pro的胶料硫磺分散性较佳。

2.3 小配合试验

小配合试验胶料性能如表3所示。

表3 小配合试验胶料性能

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	85	84	82
门尼焦烧时间 t_5 (130 °C)/min	15.0	14.1	14.3
硫化仪数据(151 °C)			
$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	26.88	26.14	25.36
t_{90}/min	15.8	14.5	15.5
硫化胶性能			
密度/(Mg·m ⁻³)	1.185	1.185	1.189
邵尔A型硬度/度	78	79	77
100%定伸应力/MPa	6.0	5.8	5.7
300%定伸应力/MPa	17.6	18.0	17.5
拉伸强度/MPa	23.8	23.6	23.2
拉断伸长率/%	412	398	416
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	83	81	76
回弹值/%	40	41	40
钢丝粘合力 ¹⁾ /N	1 336	1 297	1 260
100 °C×48 h老化后			
邵尔A型硬度/度	87	88	88
拉伸强度/MPa	13.9	12.7	13.9
拉断伸长率/%	81	75	84
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	39	38	33
回弹值/%	40	40	39
钢丝粘合力 ¹⁾ /N	1 206	1 211	1 198

注:1)钢丝帘线规格为3+9+15×0.175+0.15,钢丝抽出速度为100 mm·min⁻¹。

从表3可以看出:1[#]配方胶料的门尼焦烧时间和 t_{90} 较长, F_{\max} 较大,老化前的钢丝粘合力较高;1[#]和2[#]配方胶料老化前后的撕裂强度均高于3[#]配方胶料;3个配方胶料其他性能相差不大。

2.4 大配合试验

大配合试验胶料性能如表4所示。

表4 大配合试验胶料性能

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	87	87	84
门尼焦烧时间 t_5 (130 °C)/min	14.3	13.6	13.7
硫化仪数据(151 °C)			
F_{\max} /(dN·m)	25.51	24.14	24.06
t_{90} /min	14.8	14.0	14.5
硫化胶性能			
密度/(Mg·m ⁻³)	1.181	1.188	1.191
邵尔A型硬度/度	78	77	77
100%定伸应力/MPa	4.7	4.9	4.7
300%定伸应力/MPa	16.5	17.5	17.5
拉伸强度/MPa	23.7	22.7	23.2
拉伸伸长率/%	427	379	416
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	79	78	76
回弹值/%	40	40	40
钢丝粘合力 ¹⁾ /N	1 483	1 363	1 260
100 °C×48 h老化后			
邵尔A型硬度/度	86	85	88
100%定伸应力/MPa	9.5	9.5	—
拉伸强度/MPa	11.5	11.2	13.9
拉伸伸长率/%	122	114	84
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	30	22	33
回弹值/%	43	41	39
钢丝粘合力 ¹⁾ /N	1 185	1 192	1 198

注:同表3。

从表4可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

综合小配合和大配合的试验结果,1[#]配方胶料的综合性能相对优异,说明不溶性硫黄Cure Pro等硫量代替国产或进口不溶性硫黄HD OT20有利于提高混炼胶的加工性能和硫化胶的物理性能。

2.5 成品性能

选用1[#]配方试制4条12R22.5 18PR轮胎进行成品性能试验。

2.5.1 耐久性能

成品轮胎的耐久性试验方案和试验结果分别如表5和6所示。

从表6可以看出,采用添加不溶性硫黄Cure

表5 成品轮胎的耐久试验方案

阶 段	负荷率/%	行驶速度/(km·h ⁻¹)	行驶时间/h
1	65	70.6	7
2	85	70.7	16
3	100	70.7	24
4	0	0	0.25
5	110	75.5	10
6	120	80.6	10
7	130	85.1	10
8	140	90.6	1.2(0.7) ¹⁾

注:充气压力为930 kPa,额定负荷为3 550 kg;1)括号内为生产轮胎数据。

表6 成品轮胎耐久性试验结果

项 目	试验轮胎	生产轮胎
试验结束时速度/(km·h ⁻¹)	90.6	90.5
累计行驶时间/h	78.5	77.9
累计行驶里程/km	5 865	5 810
试验结束时轮胎状况	胎冠起鼓	胎冠起鼓

Pro的1[#]配方试制的试验轮胎的累计行驶时间和累计行驶里程较生产轮胎均有所延长,成品轮胎耐久性能提高。

2.5.2 高速性能

成品轮胎的高速性能试验方案和试验结果分别如表7和8所示。

表7 成品轮胎的高速性能试验方案

阶 段	负荷率/%	行驶速度/(km·h ⁻¹)	行驶时间/h
1	140	80.7	5
2	0	0	2
3	140	80.7	2
4	140	90.6	2
5	140	100.7	2
6	140	110.5	2
7	140	120.3	0.3(0.8) ¹⁾

注:同表5。

表8 成品轮胎高速性能试验结果

项 目	试验轮胎	生产轮胎
试验结束时速度/(km·h ⁻¹)	120.3	120.0
累计行驶时间/h	15.3	15.8
累计行驶里程/km	1 206.1	1 266.1
试验结束时轮胎状况	肩部脱空	肩部脱空

从表8可以看出,采用添加不溶性硫黄Cure Pro的1[#]配方试制的试验轮胎的累计行驶时间和累计行驶里程较生产轮胎无明显差异,成品轮胎高速性能相当。

2.6 成本核算

在全钢子午线轮胎带束层胶中应用新产品不溶性硫黄Cure Pro等硫量替代进口不溶性硫黄HD OT20, 由于用量减小和单价降低, 按照12R22.5 18PR轮胎计算, 每条轮胎节约生产成本0.28元。目前该不溶性硫黄Cure Pro在我公司已经批量投入使用, 按年产240万条轮胎计算, 每年可为公司节约生产成本67.2万元。

3 结论

采用不溶性硫黄Cure Pro等硫量替代不溶性硫黄HD OT20应用于全钢子午线轮胎带束层胶, 硫黄在胶料中的分散度提高, 混炼胶的加工安全

性提高, 硫化胶的钢丝粘合力增强, 成品轮胎的使用寿命延长, 生产成本降低。

参考文献:

- [1] 赵振丰. 天然橡胶中不溶性硫黄喷霜性预测及分散性研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2018.
- [2] 娄成玉. 橡胶防水片材的表面喷霜现象[J]. 化学建材, 1992(1): 41-44.
- [3] 岳敏, 李和平. 表面包覆微胶囊硫黄的制备及其应用研究[J]. 橡胶工业, 2008, 55(11): 669-675.
- [4] 孙靖先, 黄婉利, 吴立报, 等. 不溶性硫黄在橡胶中的应用研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64(2): 104-108.
- [5] 黄凯, 黄黔. 国产不溶性硫黄在全钢载重子午线轮胎过渡层胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2016, 36(8): 472-474.

收稿日期: 2020-08-18

Application of Insoluble Sulfur Cure Pro in Belt Compound of All-steel Radial Tire

LIU Qi¹, LI Hui¹, LI Jian²

(1. Ningxia Shenzhou Tyre Co., Ltd, Pingluo 753400, China; 2. Key Laboratory of Intelligent Control and Rehabilitation Technology of the Ministry of Civil Affairs, National Research Center for Rehabilitation Technical Aids, Beijing 100176, China)

Abstract: The application of insoluble sulfur Cure Pro in the belt compound of all-steel radial tire was investigated. The results showed that, by using insoluble sulfur Cure Pro to replace insoluble sulfur HD OT20, the dispersion of sulfur in the compound was improved, the processing safety of the mix was improved, the steel cord adhesion of the vulcanizate was enhanced, the service life of the finished tire was prolonged and the production cost was reduced.

Key words: insoluble sulfur; all-steel radial tire; belt compound; steel cord adhesion

玲珑轮胎入选高端化工产业领军企业

2020年11月6日, 山东省发展改革委员会公布了45家拟入库重点培育的“十强”产业集群领军企业。评选企业为集群内产业链完整、具有一定规模、创新与转化能力强的“十强”龙头、骨干企业, 山东玲珑轮胎股份有限公司(以下简称玲珑轮胎)入选高端化工产业领军企业。

多年来, 玲珑轮胎在检验检测平台、国际化创新团队、开放式的设计体系建设等方面不遗余力, 高度重视企业的创新引领性, 公司具有完整的产业链条, 具有较强的产业支撑带动能力以及强大的产品开发能力。

公司拥有玲珑、阿特拉斯、利奥等优势品牌, “玲珑”品牌连续多年上榜世界品牌实验室发布的“中国500最具价值品牌”, 并入围英国品牌价值咨询公司品牌金融发布的“2020年全球十大最具价值轮胎品牌”榜单第9位, 具有全球品牌影响力。

未来, 玲珑轮胎将按照上下游项目一体化、物流传输一体化、环境保护一体化、管理服务一体化的原则, 努力将公司建设成为技术先进、配套设施完善, 环境友好、生产效率高、产品质量优、竞争力强的国际化知名轮胎企业, 持续引领山东省高端化工产业的发展。

(本刊编辑部)