

有机过氧化物DCP/硫黄并用硫化体系在轮胎胎侧胶中的应用

李剑波,杜孟成,师利龙,李云峰

(国家橡胶助剂工程技术研究中心,山东 阳谷 252300)

摘要:研究有机过氧化物DCP/硫黄并用硫化体系在轮胎胎侧胶中的应用。结果表明:与硫黄硫化的胶料相比,有机过氧化物DCP/硫黄并用硫化体系硫化的胶料的门尼焦烧时间缩短,硫化速度减慢,但 $F_{\max}$ 增大,抗硫化返原性提高;硫化胶的硬度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度增大,耐热老化性能和耐臭氧老化性能提高,耐屈挠性能相当。

关键词:有机过氧化物DCP;硫黄;硫化体系;胎侧胶;耐臭氧老化性能;耐屈挠性能

中图分类号:TQ330.38⁺5;TQ336.1

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2022)01-0024-04

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2022.01.0024



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

轿车轮胎胎侧胶受臭氧、光、热及机械力作用相对其他部位更为频繁,特别是受臭氧影响发生龟裂的现象尤为严重^[1]。近年来,为减轻轿车轮胎胎侧胶因臭氧破坏而产生的龟裂危害,配方设计人员采取增大耐臭氧防老剂(如防老剂4020)用量的方法,虽然可使胎侧胶的龟裂现象有所减轻,但又出现防老剂喷出增大而导致胶料表面变色,极大地影响了轮胎的外观质量^[2-3]。

改善胎侧胶变色有两种途径:一是使用大分子、耐迁出和耐变色的防老剂,如美国科聚亚公司的防老剂D37;二是并用部分饱和和橡胶,减小防老剂用量。轮胎胎侧胶常用的生胶为天然橡胶(NR)和顺丁橡胶(BR),并用部分饱和橡胶的应用研究报道较少。众所周知,饱和橡胶与不饱和橡胶的硫化体系不同,不饱和橡胶一般采用硫黄作为硫化剂,而饱和橡胶一般采用有机过氧化物作为硫化剂,硫黄硫化的胶料中多硫交联键或环状硫化键因键能低受热会发生断链重排,引起交联密度增大、耐老化性能下降和压缩永久变形增大;而过氧化物硫化的胶料不会发生断链重排,受高温会使胶料的碳-碳键断链而造成交联密度下降,硫化胶刚性大、脆、弹性差。另外,硫黄硫化的胶料焦烧

时间长,加工安全性能好,硫化速度快,但会产生硫化返原,而过氧化物硫化的胶料正好与硫黄硫化的胶料相反。如何将二者有机结合,并发挥各自优势,是配方设计者今后研究的方向^[4-9]。

本工作主要研究有机过氧化物DCP/硫黄并用硫化体系在轮胎胎侧胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,SVR20,越南产品;BR,牌号9000,中国石油大庆石化分公司产品;三元乙丙橡胶(EPDM),牌号4869C,阿朗新科高性能弹性体(常州)有限公司产品;炭黑N330,山东贝斯塔炭黑厂产品;硫黄,山东临沂国奥有限公司产品;促进剂TBBS,山东阳谷华泰化工股份有限公司产品;防老剂4020和RD,山东单县化工有限公司产品;有机过氧化物DCP,实验室自制。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

1.3 主要设备和仪器

1.5 L实验室密炼机,德国克虏伯公司产品;SK-160型开炼机,上海京塑机械厂产品;FTMO-90型平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;MDR200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;Y3000E型电

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:lijianbo750705@163.com

表1 试验配方			份
组 分	试验配方	对比配方	
NR	45	60	
EPDM	30	0	
BR	25	40	
防老剂4020	1.5	3	
硫黄	1	1.5	
DCP-40	1.25	0	

注:配方其余组分及用量为炭黑N330 50,氧化锌 3,硬脂酸 2,环保芳烃油 15,防老剂RD 1,促进剂TBBS 1。

子拉力机,北京友深电子仪器有限公司产品;GT-7042-RE型弹性试验机、OZ-0200AC型臭氧老化箱和GT-7017-M型热老化试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;ETE-QL-22.5M2型臭氧动态试验箱,无锡索亚特实验仪器有限公司产品;WPL-100型屈挠疲劳试验机,扬州市天发试验机械有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 有机过氧化物DCP的制备^[10]

将33.5 g过氧化氢异丙苯、27.3 g α,α -二甲基苄醇和0.14 g以二氧化钛为载体的硫酸固体超强酸加入带温度计和搅拌器的四口烧瓶中,通入一定流速的氮气,水浴加热到60℃反应5 h,之后加入150 g回收的丙酮溶解生成的固体,然后将固体超强酸过滤回收重复利用,滤液精馏分离回收丙酮重复利用,析出的固体产品加入质量分数为5%的稀液碱进行洗涤至中性并过滤,滤液滴加质量分数为2%的稀盐酸析出苯酚并过滤,回收的苯酚可用于生产酚醛树脂,回收苯酚后的滤液进入废水处理达标排放;碱洗后的固体用回收的乙醇进行重结晶纯化,然后过滤,滤液精馏得到的乙醇回收利用,固体经过干燥得到46.5 g DCP产品,收率为86%,经液相色谱检测分析,产品纯度为99.5%。为方便使用,用陶土共混稀释成含量为40%的粉状剂型。

1.4.2 胶料制备

将全部生胶加入密炼机中先塑炼1 min,然后加入炭黑、环保芳烃油、硬脂酸和氧化锌等小料,混炼3 min后清扫,再混炼1 min下料。

开炼机预热至40~50℃,加入一段混炼胶、促进剂、硫黄,吃料1 min,左右3/4割刀各2次,最小辊距打6个三角包,3 mm辊距打4个卷,下片待测。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为170

℃×20 min。

1.5 性能测试

各项性能均按照相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

胶料的硫化特性见表2。

表2 胶料的硫化特性		
项 目	试验配方	对比配方
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	56	55
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	34.2	35.4
硫化仪数据(170℃)		
F_L /(dN·m)	6.6	6.5
F_{max} /(dN·m)	55.0	50.0
$F_5^{1)}$ /(dN·m)	52.0	43.0
t_{s1} /min	1.5	1.6
t_{s2} /min	3.4	3.1
t_{90} /min	6.2	5.6
硫化返原率 ²⁾ /%	6.9	16.3

注:1) F_5 为胶料硫化5 min时的转矩;2)硫化返原率= $(F_{max}-F_L)/(F_{max}-F_5) \times 100\%$ 。

从表2可以看出,与对比配方胶料相比,试验配方胶料的门尼焦烧时间缩短,硫化速度减慢,但 F_{max} 增大,硫化返原率减小,说明胶料的抗硫化返原性提高。

2.2 物理性能

硫化胶的物理性能见表3。

从表3可以看出:与对比配方硫化胶相比,试验配方硫化胶的硬度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度增大,而拉断伸长率、拉断永久变形和回弹值减小,老化后的胶料性能与老化前胶料相似,说明过氧化物形成的碳-碳键能大,胶料刚性大,要使之变形需要较大的外界应力,耐热老化性能提高。

2.3 耐臭氧老化性能

硫化胶的臭氧老化试验条件为:臭氧体积分数 25×10^{-8} ,温度 40℃,拉伸率 6%,臭氧老化后的硫化胶如图1所示。

从图1可以看出,与对比配方硫化胶相比,试验配方硫化胶的变色和龟裂明显减轻,说明NR和BR并用EPDM后,在防老剂4020用量减半的情况下,防老剂喷出造成的变色现象减轻,而且有机过氧化物DCP/硫黄硫化体系硫化的胶料的耐臭氧老化性能不但没有降低,反而有较大幅度的提升。

表3 硫化胶的物理性能

项 目	试验配方	对比配方
邵尔A型硬度/度	63	59
100%定伸应力/MPa	2.0	1.8
300%定伸应力/MPa	8.0	7.5
拉伸强度/MPa	16.9	15.2
拉断伸长率/%	487	515
拉断永久变形/%	21	24
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	68	63
回弹值/%	30	34
100℃×24 h老化后		
邵尔A型硬度/度	65	64
100%定伸应力/MPa	2.9	3.3
300%定伸应力/MPa	8.5	8.1
拉伸强度/MPa	15.6	12.8
拉断伸长率/%	358	409
拉断永久变形/%	16	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	57	55
回弹值/%	27	25

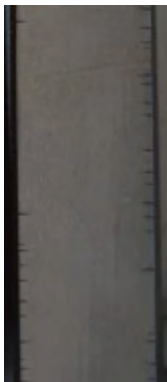


试验配方



对比配方

(a) 臭氧老化168 h



试验配方



对比配方

(b) 臭氧老化280 h

图1 臭氧老化后的硫化胶

2.4 耐屈挠性能

硫化胶的屈挠试验结果如图2所示。



(a) 试验配方



(b) 对比配方

图2 硫化胶的屈挠试验结果

从图2可以看出,试验配方胶料和对比配方胶料在屈挠30万次后均产生裂口,两者相差不大,说明有机过氧化物DCP/硫黄并用硫化体系对硫化胶的耐屈挠性能影响不大。

3 结论

(1) 在NR/BR/EPDM并用胶中,采用有机过氧化物DCP/硫黄并用硫化体系,对胶料的加工安全性和物理性能无负面影响,可以提升胶料的抗硫化返原性。

(2) NR和BR并用部分EPDM后,在防老剂4020用量减半的情况下,硫化胶表面因防老剂4020喷出而产生的变色现象明显减轻,且耐臭氧老化性能有所提升,耐屈挠性能相当。

参考文献:

- [1] 梁星宇,周木英. 橡胶工业手册(修订版) 第三分册 配方与基本工艺[M]. 北京:化学工业出版社,1989.
- [2] 王才朋,马德龙,杨振林,等. 防护体系对轮胎胎侧胶耐老化性能的影响[J]. 橡胶科技,2019,17(2):92-95.
- [3] 李威,徐艺,王大鹏,等. 防老剂6PPD对胎侧胶变色的影响研究[J].

- 轮胎工业, 2020, 40 (8): 507-510.
- [4] 杨雪梅, 陈福林, 刘晓暄, 等. 有机过氧化物硫化体系在橡胶应用中的研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2009 (3): 79-84.
- [5] 庞松, 徐新建, 陈家辉, 等. 硫化体系加料方式对天然橡胶/顺丁橡胶并用胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2020, 67 (2): 135-141.
- [6] 刘冉. 三元乙丙橡胶复合硫化体系硫化机理的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2015.
- [7] 潘弋人, 刘华侨, 张萌, 等. 硫化体系对胶料耐屈挠性能的影响[J]. 橡胶工业, 2019, 66 (11): 835-838.
- [8] 蔡小慧, 房海滨, 陈春花, 等. 硫黄硫化体系对NR/CM共混胶性能的影响[J]. 青岛科技大学学报: 自然科学版, 2014 (2): 178-181.
- [9] 孙波. 全钢载重子午线轮胎胎侧胶硫化体系的研究[J]. 轮胎工业, 2020, 40 (10): 600-603.
- [10] 谭永生, 崔敏华, 徐卫民. 过氧化二异丙苯的常压缩合脱水合成法[J]. 高桥石化, 2004, 19 (2): 28-31.
- 收稿日期: 2021-07-25

Application of Organic Peroxide DCP/Sulfur Curing System in Sidewall Compound of Tire

LI Jianbo, DU Mengcheng, SHI Lilong, LI Yunfeng

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

Abstract: The application of organic peroxide DCP/sulfur curing system in the sidewall compound of tire was studied. The results showed that compared with sulfur vulcanized compound, the Mooney scorch time of the compound vulcanized with organic peroxide DCP/sulfur curing system was shortened, the curing speed was slowed down, but the $F_{\max}$ increased, and the anti-reversion property was improved. In addition, the hardness, modulus, tensile strength and tear strength of the vulcanizate increased, the heat aging resistance and ozone aging resistance were improved, and the flexure resistance was equivalent.

Key words: organic peroxide DCP; sulfur; curing system; sidewall compound; ozone aging resistance; flexure resistance

玲珑轮胎携手比亚迪, 新能源汽车领域 凝聚共识

日前, 山东玲珑轮胎股份有限公司(简称玲珑轮胎)董事长、总裁王锋, 副总裁冯宝春前往比亚迪股份有限公司(简称比亚迪)参加2021年新能源汽车重点供应商会议。

据统计, 2021年9月我国新能源乘用车市场渗透率已达到19.5%。新能源汽车市场渗透率的快速攀升, 离不开以比亚迪为首的中国新能源翘楚企业的领军作用。

玲珑轮胎作为比亚迪汽车板块重点供应商, 自2009年与比亚迪合作以来, 已实现了秦PLUS-DMi、宋PLUS-DMi等近20款车型轮胎的成功配套与开发, 随着比亚迪在新能源汽车领域的加速升级, 玲珑轮胎新能源轮胎的研发优势将进一步彰显, 双方的合作将进一步深化。

为满足不同客户的需求, 玲珑轮胎采用多元化的研发方案, 根据不同配套车型的定位和特性,

结合不同的使用场景针对性优化开发。其中, 针对比亚迪最新超级混合动力车型量身打造的GREEN-Max 4×4HP轮胎, 聚焦节能减排, 滚动阻力较普通燃油车型轮胎降低17%, 可提升纯电工况下约3%的续航里程, 全面助力新能源车辆的性能提升。

近年来, 玲珑轮胎在节能环保理念的推动下, 依托智能化、信息化、数字化的快速发展, 在新能源汽车市场率先布局, 实现了关键技术的突破和新产品的迭代。

根据工信部颁发的《新能源汽车产业发展规划(2021—2035年)》, 中国新能源汽车已步入加速发展阶段, 2025年新能源汽车年销售量预计将超过汽车销售总量的20%。玲珑轮胎将持续加快推进新能源汽车轮胎的研发, 以不断精进的产品性能和服务, 与更多的合作伙伴同心聚力, 助力国家“双碳”目标的实现, 推动中国新能源汽车领域的“弯道超车”, 为汽车工业及世界经济发展注入新动能。

(本刊编辑部)