

抗硫化返原剂PK900在工程机械轮胎胎面胶中的应用

李云峰,赵红霞,李 卉,杜孟成

(山东阳谷华泰化工股份有限公司,山东 阳谷 252300)

摘要:研究抗硫化返原剂PK900在工程机械轮胎胎面胶中的应用。结果表明:在胎面胶中加入抗硫化返原剂PK900,在正硫化条件下,胶料的硫化特性和物理性能变化不大;在过硫化条件下,胶料的抗硫化返原性能明显改善,硫化胶的物理性能和耐磨性能提高,压缩生热降低。

关键词:抗硫化返原剂;工程机械轮胎;胎面胶;交联密度;硫化返原

中图分类号:TQ330.38⁺7;U463.341⁺.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2016)11-0672-04

工程机械轮胎是典型的厚橡胶制品,而且许多大型或巨型工程机械轮胎胎面胶采用天然橡胶(NR)或以NR为主的配方,用普通硫黄硫化体系硫化。由于橡胶材料的热传导系数较小,硫化时为保证升温最慢的胎肩部位达到正硫化,通常采用延长硫化时间的方法,结果导致胎体内表面和胎面外层严重过硫,发生硫化返原,造成这些部位胶料的物理性能下降,影响成品轮胎的使用寿命,同时浪费了能源,降低了生产效率。

国产工程机械轮胎的使用寿命和行驶里程普遍低于进口产品,除了轮胎结构、路面状况以及用户使用情况外,胶料发生硫化返原也是主要原因之一。解决硫化返原现象的理想抗硫化返原剂应该是不影响胶料其他性能,而只消除硫化返原现象,即在不改变胶料焦烧时间和硫化速度的前提下,只是避免胶料硫化返原,并保持胶料性能。

本工作主要研究国产柠糠酰亚胺类抗硫化返原剂PK900在工程机械轮胎胎面胶中的应用效果,并与进口同类产品Perkalink[®]900进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,SCR5,云南农垦橡胶集团公司产品;抗硫

化返原剂PK900、氧化锌(ZnO-80)、促进剂(NS-80)和硫黄(S-80),山东阳谷华泰化工股份有限公司产品。

1.2 试验配方

基本配方:NR 100,炭黑N330 50,氧化锌 6.25,硬脂酸 1.5,防老剂RD 1.5,防老剂4020 1,硫黄 2.75,促进剂 1。

1[#]配方中不加抗硫化返原剂;2[#]配方中加入0.8份进口抗硫化返原剂Perkalink[®]900;3[#]配方中加入0.8份国产抗硫化返原剂PK900。

1.3 主要设备和仪器

X(S)M-1.5X型智能实验室密炼机,青岛科高橡塑机械有限公司产品;XK-160型开炼机,大连诚信橡塑机械有限公司产品;GK270型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团公司产品;XM-140型密炼机,大连橡塑机械股份有限公司产品;MV2000型门尼粘度试验机和MDR型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;HS-100T-RTMO型平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;Instron 3365型电子万能材料试验机,美国英斯特朗公司产品;GT-7017-NM型热老化试验机、GT-7012-D型DIN磨耗试验机和GT-7042-RE型回弹性试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在实验室密炼机中进行,初始温度为80℃,转子

作者简介:李云峰(1986—),男,山东聊城人,山东阳谷华泰化工股份有限公司工程师,学士,主要从事橡胶加工配方与助剂应用的研究。

转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶(60 s)→氧化锌、硬脂酸、防老剂、抗硫化返原剂、炭黑(120 s)→压压砣→排胶 $[(155\pm 5)\text{ }^{\circ}\text{C}]$;二段加硫在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶包辊预炼1 min,加入硫黄、促进剂,左右3/4割刀各3次,最小辊距下打三角包4个,3 mm打卷4次,下片停放待测。

大配合试验胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在GK270型密炼机中进行,转子转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶(60 s)→氧化锌、硬脂酸、防老剂、抗硫化返原剂、炭黑(120 s)→压压砣→排胶 $[(155\pm 5)\text{ }^{\circ}\text{C}]$;二段加硫在XM-140型密炼机中进行,转子转速为 $20\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:一段混炼胶、硫黄、促进剂→压压砣→排胶 $[(105\pm 5)\text{ }^{\circ}\text{C}]$ 。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

国产和进口抗硫化返原剂的理化分析结果如表1所示。

表1 抗硫化返原剂的理化分析结果			
项 目	国产产品	进口产品	指标
外观	浅白色颗粒	浅白色颗粒	浅白色粉末或颗粒
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	85.9	85.4	80~90
加热减量(60 $^{\circ}\text{C}$)/%	0.22	0.23	≤ 0.5
灰分质量分数	0.001 4	0.001 2	≤ 0.003

从表1可以看出,国产抗硫化返原剂PK900的理化性能与进口产品基本一致,且均达到了指标要求。

2.2 小配合试验

小配合试验胶料的硫化特性参数和硫化曲线如表2和图1所示。

从表2和图1可以看出:在正硫化条件下,加入抗硫化返原剂的胶料的门尼焦烧时间、正硫化时间、硫化速度以及交联密度均与空白胶料相当,即抗硫化返原剂PK900并不影响胶料的硫化特性;在过硫化条件下,抗硫化返原剂胶料与空白胶料的硫化特性参数明显不同,空白胶料的转矩呈明显下降趋势,而两种抗硫化返原剂胶料的转矩在达

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100 $^{\circ}\text{C}$]	65	62	63
门尼焦烧时间(127 $^{\circ}\text{C}$)/min	26.78	26.45	26.56
硫化仪数据(151 $^{\circ}\text{C}$)			
M_L /(dN·m)	1.51	1.36	1.39
M_H /(dN·m)	15.62	15.58	15.57
M_{60} /(dN·m)	10.60	15.43	15.46
t_{10} /min	2.80	2.70	2.50
t_{90} /min	10.49	10.78	10.56
硫化返原率 ¹⁾ /%	35.6	1.05	0.78
硫化仪数据(185 $^{\circ}\text{C}$)			
M_L /(dN·m)	1.19	1.21	1.17
M_H /(dN·m)	12.61	12.70	12.58
M_{30} /(dN·m)	8.05	12.26	12.28
t_{10} /min	0.85	0.83	0.84
t_{90} /min	1.35	1.34	1.35
硫化返原率 ²⁾ /%	39.9	3.82	2.63

注:1) $(M_H - M_{60}) / (M_H - M_L) \times 100\%$, M_{60} 为硫化60 min时的转矩;2) $(M_H - M_{30}) / (M_H - M_L) \times 100\%$, M_{30} 为硫化30 min时的转矩。

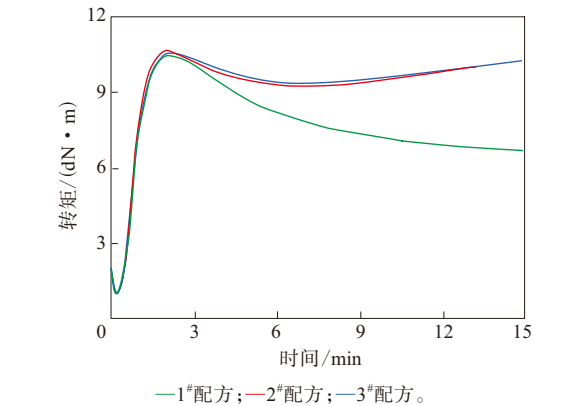


图1 胶料的硫化曲线(185 $^{\circ}\text{C}$)

到最大值后略有下降,而后缓慢上升,直至稳定。经计算对比,在两个测试温度下,两种抗硫化返原剂胶料的硫化返原率均很低,而空白胶料的硫化返原现象非常明显。

小配合试验硫化胶的物理性能如表3所示。

从表3可以看出:在正硫化条件下,加入抗硫化返原剂的胶料的拉伸应力应变性能与空白胶料相当,而跟疲劳相关的性能如耐磨性能略有改善,压缩生热略有降低;在过硫化条件下,加入抗硫化返原剂的胶料的物理性能提升,压缩生热降低。

2.3 大配合试验

为了进一步验证抗硫化返原剂在胶料中的应

表3 小配合试验硫化胶的物理性能

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]		3 [#]		
硫化时间(151℃)/min	t_{90}	$5t_{90}$	t_{90}	$5t_{90}$	t_{90}	$5t_{90}$
邵尔A型硬度/度	65	61	67	70	67	70
300%定伸应力/MPa	15.9	11.7	16.1	18.1	15.7	17.6
拉伸强度/MPa	23.1	17.1	23.7	20.8	24.6	20.2
拉断伸长率/%	421	413	428	354	430	352
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	54	50	59	55	61	55
回弹值/%	49	40	50	48	50	47
DIN磨耗量/cm ³	0.227	0.210		0.207		
压缩生热 ¹⁾ /℃	15.5	21.6	14.3	16.9	14.2	16.8
100℃×48 h老化后						
邵尔A型硬度/度	69	67		68		
300%定伸应力/MPa	14.3	15.0		15.1		
拉伸强度/MPa	14.4	15.3		15.5		
拉断伸长率/%	309	317		319		
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	40	45		47		
DIN磨耗量/cm ³	0.287	0.254		0.251		

注:1)冲程 4.45 mm;负荷 1 MPa;温度 55℃。

用效果,又进行了车间大配合试验,结果如表4和5所示。

从表4和5可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致,在不影响胶料硫化特性的前提下,改善了胶料的抗硫化返原效果,降低了硫化胶的压缩生热,提高了硫化胶的耐磨性能和耐热老化性能。

表4 大配合试验胶料的硫化特性

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	67	64	64
门尼焦烧时间(127℃)/min	25.67	25.41	25.53
硫化仪数据(151℃)			
M_L /(dN·m)	1.42	1.30	1.31
M_H /(dN·m)	16.74	16.64	16.68
M_{60} /(dN·m)	10.35	16.38	16.40
t_{10} /min	3.10	3.01	3.04
t_{90} /min	11.25	11.34	11.46
硫化返原率 ¹⁾ /%	41.7	1.69	1.82
硫化仪数据(185℃)			
M_L /(dN·m)	1.07	1.03	1.04
M_H /(dN·m)	13.71	13.76	13.67
M_{30} /(dN·m)	8.31	13.41	13.39
t_{10} /min	0.94	0.91	0.93
t_{90} /min	1.43	1.41	1.44
硫化返原率 ²⁾ /%	42.7	2.75	2.22

注:同表2。

表5 大配合试验硫化胶的物理性能

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]		3 [#]		
硫化时间(151℃)/min	t_{90}	$5t_{90}$	t_{90}	$5t_{90}$	t_{90}	$5t_{90}$
邵尔A型硬度/度	67	63	68	69	67	69
300%定伸应力/MPa	15.9	11.7	16.1	18.1	15.7	17.6
拉伸强度/MPa	24.5	18.2	24.3	21.2	24.9	21.5
拉断伸长率/%	442	421	446	400	450	412
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	62	55	63	58	61	57
回弹值/%	51	42	51	48	51	49
DIN磨耗量/cm ³	0.209	0.251	0.198	0.210	0.202	0.208
动态压缩生热 ¹⁾ /℃	16.7	24.6	15.0	16.5	15.2	16.2
100℃×48 h老化后						
邵尔A型硬度/度	69	67		68		
300%定伸应力/MPa	14.5	15.2		15.0		
拉伸强度/MPa	14.8	15.6		15.7		
拉断伸长率/%	320	331		328		
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	45	47		46		
DIN磨耗量/cm ³	0.262	0.250		0.247		

注:同表3。

2.4 成品性能

采用3[#]试验配方试制23.5—25 16PR轮胎,并对其进行耐久性能测试,试验条件如表6所示,在试验第4阶段中如果行驶10 h后轮胎未破坏则继续按第4阶段的试验条件进行试验,直至破坏为止。试验轮胎和生产轮胎(采用1[#]配方)的累计行驶时间分别为77和70 h,试验结束时轮胎均为胎肩脱层。

表6 成品轮胎室内耐久性试验条件与结果

项 目	试验阶段			
	1	2	3	4
行驶速度/(km·h ⁻¹)	15	15	15	25
负荷率/%	65	85	100	110
负荷/kg	6 570	8 590	10 100	11 110
行驶时间/h	7	16	24	10

3 结论

抗硫化返原剂PK900对正硫化条件下的NR胎面胶性能基本无影响;对过硫化条件下的NR胎面胶,可通过双烯加成反应来补偿多硫键的断裂损失,提高交联密度,改善硫化胶的物理性能,降低压缩生热,延长轮胎使用寿命。

第12届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会论文

Application of Anti-reversion Agent PK900 in Tread of Off-The-Road Tire

LI Yunfeng, ZHAO Hongxia, LI Hui, DU Mengcheng

(Shandong Yanggu Huatai Chemical Co., Ltd, Yanggu 252300, China)

Abstract: The application of anti-reversion agent PK900 in the tread of off-the-road tire was investigated. The results showed that, by adding anti-reversion agent PK900 in the tread, the curing behavior and physical properties of the compound changed little under the normal curing condition. The anti-reversion property of the compound was improved significantly under the excessive curing condition, the physical properties and wear resistance of the vulcanizate increased, and the compression heat build-up decreased.

Key words: anti-reversion agent; off-the-road tire; tread; crosslinking density; curing reversion

固铂Mastercraft产品线新增

Courser CXT轮胎

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2016年8月15日报道:

固铂轮胎橡胶公司正在扩大其Mastercraft豪华轻载轮胎产品线。新Courser CXT轮胎(见图1)为苛刻越野条件而设计,但仍可保持全天候公路牵引性能。



图1 Courser CXT轮胎

Courser CXT轮胎采用先进技术,包括独特的高白炭黑用量胎面胶料,以提高全天候抓着性能和在公路上的胎面耐磨性能,加强越野牵引性能及在尖锐碎石路面上耐久的抗切割和崩花掉块性能。

公司称,新轮胎的可变全深刀槽花纹提高了湿牵引性能,且可提供额外的啮合边缘,提高越野牵引性能。

另外, Courser CXT轮胎采用公司的 Duo-Tech2 两层胎体结构,具有强大的使用性能。大花

纹块设计有助于耐不规则磨损,提高胎面稳定性和耐久性。

Courser CXT轮胎现有29个流行规格,轮辋直径范围为381~508 mm(15~20英寸)。

(吴秀兰摘译 赵敏校)

用于废旧轮胎橡胶颗粒与添加剂混合料的连续进料装置

中图分类号: TQ336.1; TQ330.4 文献标志码: D

由安徽世界村新材料有限公司申请的专利(公开号 CN 105881765A, 公开日期 2016-08-24)“用于废旧轮胎橡胶颗粒与添加剂混合料的连续进料装置”,涉及的用于废旧轮胎橡胶颗粒与添加剂混合料的连续进料装置,包括安装于机架上的筒体,筒体的右侧设有料位计接口,筒体内部设有3个搅拌螺杆,搅拌螺杆上端由中间轴承装置固定,筒体外部下端设有3个搅拌减速电动机,筒体内部下端设有3个集料锥,集料锥下部设有输送螺旋线及为其提供动力的螺旋出料电动机,螺旋出料电动机与输送螺旋线之间设有出料口;搅拌减速电动机、螺旋出料电动机分别由PLC控制系统控制。本发明设计新颖,突出优势在于筒体内部采用两个上抛搅拌螺杆和一个下压搅拌螺杆,筒体内部下端采用呈现三角形排布的3个集料锥,克服了混合后的物料难以完全排除的缺陷,有效保证了出料的通畅。

(本刊编辑部 李静萍)