

抗硫化返原剂SL-9009在全钢巨型工程机械子午线轮胎基部胶中的应用

余团清, 张文标, 黄晶晶, 黄振华, 施大全, 许志展

(福建省海安橡胶有限公司, 福建 莆田 351254)

摘要:研究抗硫化返原剂SL-9009在全钢巨型工程机械子午线轮胎基部胶中的应用。结果表明:在基部胶中加入1份抗硫化返原剂SL-9009,可以提高胶料的抗硫化返原性、物理性能和耐磨性能,降低压缩生热,改善炭黑分散性,减少脱层现象,延长轮胎使用寿命。

关键词:抗硫化返原剂;全钢巨型工程机械子午线轮胎;基部胶;抗硫化返原性;压缩生热

中图分类号:TQ330.38⁺7;U463.341⁺.5/6 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2018)00-0000-04

全钢巨型工程机械子午线轮胎(以下简称工程轮胎)主要用于矿山,其载质量大,使用环境恶劣,路面往往崎岖不平。工程轮胎在这样苛刻条件下使用容易发生热剥离、脱层现象,是影响使用寿命的主要因素之一。对报废轮胎的切割解剖发现,热剥离部位往往在轮胎基部胶与带束层之间,这个位置是轮胎应力最大的区域之一,生热高、散热又困难。基部胶位于轮胎中间部位,热传导差,容易形成热积累,发生热降解,引起交联密度减小,从而导致胶料返原的交联键断裂,物理性能下降,生热升高。因此要求基部胶的生热低、抗硫化返原性好。这是解决轮胎脱层和热剥离、延长轮胎使用寿命的重要措施。

轮胎胶料的硫化返原主要发生在硫化和使用过程中,工程轮胎是比较典型的厚橡胶制品,为了保证轮胎整体不欠硫而延长硫化时间,这也加剧了胶料的硫化返原。另外,轮胎在使用过程中有些部位受应力冲击较大,温度较高,散热困难,加之配方中天然橡胶(NR)含量较高,因此硫化返原程度也相对较大^[1]。硫化返原是交联键断裂即交联密度减小使硫化胶性能下降的现象,会导致硫化胶的交联结构发生变化,引起主链改性,交联密度减小,使硫化胶的物理性能,如定伸应力、拉伸

强度、拉断伸长率和耐磨性下降,损耗因子增大,动态生热增加,从而加速轮胎破坏^[2]。抗硫化返原剂SL-9009的主要成分是脂肪酸锌盐与有机硫代硫酸盐的混合物,特别适用于以NR为主的配方,可改善胶料因高温或过硫引起的硫化返原以及轮胎在使用过程中由于热积累而引起的老化现象。

本工作主要研究抗硫化返原剂SL-9009在工程轮胎中的应用,为提高轮胎基部胶的抗硫化返原性、降低生热提供思路。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 3[#]烟胶片, 泰国产品; 炭黑N330, 卡博特化工(天津)有限公司产品; 易分散型白炭黑175FFG, 确成硅化学股份有限公司产品; 硅烷偶联剂, 赢创岚星化学工业有限公司产品; 增塑剂A50P, 上海彤程化工有限公司产品; 抗硫化返原剂SL-9009, 华奇化工有限公司产品; 防老剂4020和RD, 江苏圣奥化学科技有限公司产品。

1.2 配方

生产配方(1[#]配方): NR 100, 炭黑N330 40, 白炭黑 6, B型防护蜡 1.5, 硅烷偶联剂 1.2, 增塑剂A50P 2, 防老剂4020 1.5, 防老剂RD 1, 其他 10。

2[#]和3[#]试验配方是在生产配方基础上分别加入1和2份抗硫化返原剂SL-9009。

作者简介:余团清(1984—),男,福建莆田人,福建省海安橡胶有限公司助理工程师,主要从事全钢巨型工程机械子午线轮胎的配方设计工作。

1.3 主要设备和仪器

X(S)M-1.5X(10~100)型智能实验密炼机和XK-160型开炼机,大连橡胶塑料机械股份有限公司产品;GK270N型和GK400N型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;UT-2080型拉力试验机和UD-3500型炭黑分散仪,台湾优肯科技股份有限公司产品;GT-M2000A型无转子硫化仪,高铁检测仪器有限公司产品;LX-A型硬度计,江都精成测试仪器厂产品;平板硫化机,泉州金鹰机械有限公司产品;橡胶压缩生热试验机,北京澳玛琦科技发展有限公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料分3段混炼,一段和二段混炼均在1.5 L密炼机中进行,一段混炼转子转速为 $55 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,压力为0.6 MPa,加料顺序为:NR→3/4炭黑、白炭黑及除防老剂外的小料→排胶[(155±5)℃];二段混炼转子转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,压力为0.6 MPa,加料顺序为:一段混炼胶→剩余炭黑及防老剂→排胶[(150±5)℃];三段混炼在开炼机上进行,加料顺序为:二段混炼胶→硫黄、促进剂→薄通→下片(辊距为2.0 mm)。各段混炼胶料的停放时间不少于8 h。

大配合试验胶料分4段混炼,一段、二段和三段混炼均在GK400N型密炼机中进行,转子转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,一段混炼为塑炼,加料顺序为:NR→塑炼→排胶(140~150℃);二段和三段的混炼工艺分别与小配合试验胶料的一段和二段混炼相同;四段混炼在GK270N型密炼机中进行,转子转速为 $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,加料顺序为:三段混炼胶→硫黄、促进剂→排胶(90~100℃)。各段混炼胶料的停放时间不少于8 h。

1.5 性能测试

炭黑分散性按ISO 11345—2006《橡胶 炭黑和炭黑/硅土分散性的评估 快速比较法》进行测试;其他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

抗硫化返原剂SL-9009的理化分析结果如表1所示。从表1可以看出,抗硫化返原剂SL-9009的各项性能均达到企业标准要求。

表1 抗硫化返原剂SL-9009的理化分析结果

项 目	实测值	企业标准
外观	白色固体	白色固体
加热减量(100℃)/%	12	11~13
滴落点/℃	121	115~125
锌质量分数	0.102	0.09~0.11
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.13	1.08~1.18

2.2 小配合试验

2.2.1 硫化特性

小配合试验胶料的硫化特性如表2和图1所示。

表2 小配合试验胶料的硫化特性(143℃)

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	4.64	4.66	4.46
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	33.36	34.06	34.44
t_{10}/min	10.27	11.53	12.24
t_{50}/min	14.08	16.49	16.47
t_{90}/min	21.26	26.14	23.49
t_{100}/min	34.00	48.43	38.04

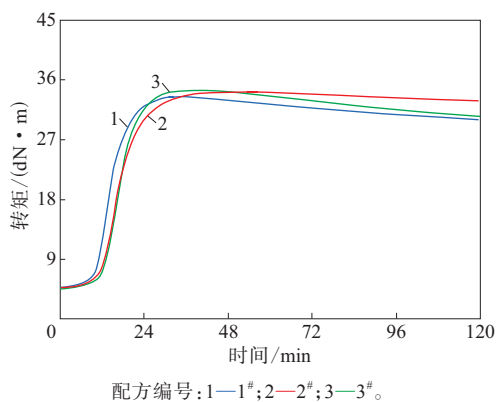


图1 小配合试验胶料的硫化曲线(143℃)

从表2和图1可以看出,与1[#]配方胶料相比,2[#]配方胶料的硫化平坦性较好,转矩达到最大值后,硫化曲线下下降较慢,转矩变化较小。分析认为,在硫化过程中抗硫化返原剂SL-9009结构中的柔性长链参与胶料的交联,形成了结构稳定的柔性长链交联结构,可以在硫化过程中提供胶料一定的模量,起到抗硫化返原作用。但是,3[#]配方胶料的硫化平坦性差于2[#]配方胶料,这是由于随着抗硫化返原剂SL-9009用量的增大,SL-9009中的六亚甲基-1,6-二硫代硫酸二钠盐(HTS)本身在橡胶中的相容性并不理想,分散性下降导致。

2.2.2 物理性能

小配合试验硫化胶的物理性能如表3所示。

表3 小配合试验硫化胶的物理性能			
项 目	配方配方		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
正硫化条件 ¹⁾			
邵尔A型硬度/度	68	71	70
100%定伸应力/MPa	2.46	2.50	2.56
300%定伸应力/MPa	12.65	13.12	13.31
拉伸强度/MPa	26.34	26.63	26.32
拉断伸长率/%	532	521	519
压缩生热 ²⁾ /℃	18.8	17.8	18.7
过硫化条件 ³⁾			
邵尔A型硬度/度	69	72	71
100%定伸应力/MPa	2.74	3.10	3.00
300%定伸应力/MPa	12.87	13.73	13.45
拉伸强度/MPa	23.36	25.91	24.23
拉伸强度保持率/%	88	97	92
拉断伸长率/%	498	512	503
拉断伸长率保持率/%	93	98	96
压缩生热 ²⁾ /℃	22.3	20.4	21.6
阿克隆磨耗量/cm ³	0.541	0.501	0.512

注:1) 143℃×50 min;2) 冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa,恒温室温度 55℃,压缩频率 30 Hz;3) 143℃×120 min。

从表3可以看出,正硫化条件下,3个配方胶料的物理性能非常接近,表明抗硫化返原剂尚未产生明显的作用,2[#]和3[#]配方胶料与1[#]配方胶料相比没有体现出明显的差异。过硫化条件下,2[#]和3[#]配方胶料的定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率均大于1[#]配方胶料,2[#]配方胶料的定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率均大于3[#]配方胶料;2[#]和3[#]配方胶料的拉伸强度保持率大于1[#]配方胶料,2[#]配方胶料的拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率最大。可以看出,SL-9009的抗硫化返原性较好,这是由于SL-9009中存在热稳定性好的六亚甲基交联结构,因而有效地提高了胶料的耐热性能。

从表3还可以看出,2[#]和3[#]配方胶料的压缩生热和阿克隆磨耗量均小于1[#]配方胶料。分析认为,SL-9009是一种衍生物,可以有效改善填料的分散性,使胶料的生热降低、耐磨性提高。2[#]配方胶料的压缩生热和阿克隆磨耗量均低于3[#]配方胶料。

综上所述,加入2份抗硫化返原剂SL-9009的胶料在物理性能、压缩生热和耐磨性等方面不及加入1份抗硫化返原剂SL-9009的胶料,过硫化拉伸性能保持率也有同样的规律。这是由于随着抗硫化返原剂SL-9009用量的增大,胶料的分散性下降,从而影响了硫化胶的性能。

2.3 大配合试验

为了进一步验证抗硫化返原剂SL-9009在工

程轮胎基部胶中的应用效果,根据小配合试验结果,选用1[#]和2[#]配方进行大配合试验。

2.3.1 硫化特性

大配合试验胶料的硫化特性如表4所示。

表4 大配合试验胶料的硫化特性 (143℃)		
项 目	试验配方	生产配方
$F_L/(dN \cdot m)$	5.86	6.41
$F_{max}/(dN \cdot m)$	39.56	38.41
t_{10}/min	12.28	11.22
t_{50}/min	17.09	16.16
t_{90}/min	27.18	25.23
t_{100}/min	59.34	46.45

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。

2.3.2 物理性能

大配合试验硫化胶的物理性能如表5所示。

表5 大配合试验硫化胶的物理性能		
项 目	试验配方	生产配方
正硫化条件 ¹⁾		
邵尔A型硬度/度	70	69
100%定伸应力/MPa	2.51	2.44
300%定伸应力/MPa	12.86	12.43
拉伸强度/MPa	27.37	27.21
拉断伸长率/%	521	539
压缩生热 ²⁾ /℃	17.1	17.9
过硫化条件 ³⁾		
邵尔A型硬度/度	71	70
100%定伸应力/MPa	3.08	2.76
300%定伸应力/MPa	13.91	12.79
拉伸强度/MPa	26.99	24.61
拉伸强度保持率/%	98	90
拉断伸长率/%	510	508
拉断伸长率保持率/%	97	94
压缩生热 ²⁾ /℃	19.6	21.8
阿克隆磨耗量/cm ³	0.514	0.582

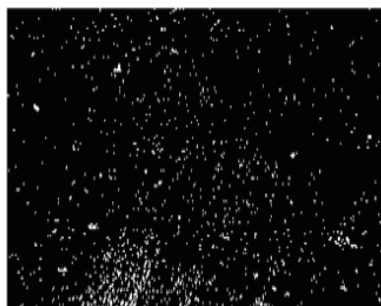
注:同表3。

从表5可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

2.3.3 炭黑分散性

大配合试验硫化胶中炭黑的分散性如图2和表6所示。

从图2和表6可以看出,与生产配方胶料相比,试验配方胶料的Y值较小,X值较大,说明试验配方胶料中的炭黑分散性较好,混合均匀,这是由于抗硫化返原剂SL-9009是一种衍生物,可以有效改善



(a) 生产配方



(b) 试验配方

图2 炭黑在硫化胶中的分散情况

表6 炭黑在硫化胶中的分散性

项 目	试验配方	生产配方
X值	6.61	5.25
Y值	3.65	4.96

填料的分散性。

2.4 工艺性能

抗硫化返原剂SL-9009胶料挤出型胶的表面光滑,挤出工艺尺寸稳定。

2.5 成品性能

采用试验配方胶料与生产配方胶料生产

40.00R57工程轮胎各4条,投放国内某矿山安装于同车型工程车进行对比,跟踪两种配方成品轮胎基部胶的温升和热剥离、脱层情况。成品轮胎在矿山的使用结果如表7所示。

表7 成品轮胎矿山使用结果

项 目	试验轮胎	生产轮胎
载质量/t	250	250
平均累计行驶时间/d	280	250
平均基部胶温度/℃		
连续行驶16 h	90	95
连续行驶20 h	93	98

注:基部胶温度为打孔测温,打孔深度为胎面厚度加5 mm。

从表7可以看出,实际装车试验轮胎连续行驶16和20 h后基部胶的温度比生产轮胎低,平均累计行驶时间更长,成品轮胎正常磨损报废,未发生热剥离和脱层现象。

3 结论

在工程轮胎基部胶中加入1份抗硫化返原剂SL-9009,可以提高胶料的抗硫化返原性、物理性能和耐磨性能,降低生热,改善炭黑分散性;工艺性能较好;成品轮胎连续行驶16和20 h后基部胶的温升较低,轮胎使用寿命延长。

参考文献:

- [1] 申玉生,杨辉林,冯国强.提高胶料抗硫化返原性的途径[J].橡胶工业,2000,47(5):259-261.
- [2] 吴明生,赵树高.提高工程机械轮胎抗硫化返原性的措施[J].橡胶工业,2005,52(7):443-447.

收稿日期:2017-09-27

Application of Anti-reversion Agent SL-9009 in Base Compound of Giant All-steel Off-The-Road Radial Tire

YU Tuanqing, ZHANG Wenbiao, HUANG Jingjing, HUANG Zhenhua, SHI Daquan, XU Zhizhan

(Fujian Ha'an Rubber Co., Ltd., Putian 351254, China)

Abstract: The application of anti-reversion agent SL-9009 in the base compound of giant all-steel off-the-road radial tire was investigated. The results showed that, by adding 1 phr anti-reversion agent SL-9009 in the base compound, the anti-reversion, physical properties and wear resistance of the compound improved, the compression heat build-up decreased, the dispersion of carbon black improved, the separation reduced and the service life of tire extended.

Key words: anti-reversion agent; giant all-steel off-the-road radial tire; base compound; anti-reversion; compression heat build-up