

硫化剂WK-7在工程机械轮胎胎体胶中的应用

刘娟¹, 黄艳军¹, 邹玲²

(1. 三角轮胎股份有限公司, 山东威海 264200; 2. 威海工业技术学校, 山东威海 264200)

摘要: 研究硫化剂WK-7在工程机械轮胎胎体胶中的应用。结果表明: 在胎体胶配方中以硫化剂WK-7减量替代硫化剂DTDM, 同时调整硫化体系, 胶料的门尼焦烧时间、 t_{10} 和 t_{90} 缩短, 工艺性能良好, 抗硫化返原性改善; 硫化胶的物理性能和粘合性能较好, 成品轮胎的耐久性能提高; 可降低胶料成本, 减少环境污染。

关键词: 硫化剂; 工程机械轮胎; 胎体胶

中图分类号: TQ330.38⁺5; U463.341⁺.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8171(2017)02-0094-03

有效或半有效硫化体系是采用硫黄给予体全部或部分替代硫黄, 形成以单硫键和双硫键为主的交联键, 虽然硫化胶的耐疲劳性能较以多硫键为主的硫化胶有所下降, 但耐热老化性能、抗硫化返原性等综合性能明显提高。

硫化剂DTDM的化学名称为4,4'-二硫代二吗啡啉, 主要在有效和半有效硫化体系中用作硫黄给予体, 可使硫化胶保持较高的拉伸强度、较好的耐热氧化性能和抗硫化返原性等, 但与具有仲胺结构的次磺酰胺类促进剂(如NOBS)相似, 受热后会分解出有毒的氮氧化物和产生硫氧化物烟雾, 污染环境、危害人体健康, 因此需要找到一种环保型的替代品。

硫化剂WK-7是替代硫化剂DTDM的环保产品, 其化学名称为烷基酚二硫化物。烷基酚二硫化物作为一种新型的硫黄给予体, 在应用过程中不会产生亚硝胺致癌物, 且硫化胶的综合性能良好。本工作主要研究硫化剂WK-7替代硫化剂DTDM在工程机械轮胎胎体胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), SMR20, 马来西亚产品; 顺丁橡胶(BR), 牌号9000, 中国石化北京燕山分公司产品; 丁苯橡胶(SBR), 牌号1502, 中国石油天然气

股份有限公司产品; 炭黑N330, 山西志信化工有限公司产品; 硫化剂DTDM-80, 莱茵化学(青岛)有限公司产品; 硫化剂WK-7, 淄博万科化工有限公司产品。

1.2 配方

生产配方: NR 80, BR 10, SBR 10, 炭黑 N330 45, 环保油 5, 硫黄 1.15, 不溶性硫黄 HDOT20 1.4, 硫化剂DTDM-80 0.63, 促进剂 NS 0.9, 其他 21。

试验配方: 以0.4份硫化剂WK-7替代0.63份硫化剂DTDM-80, 减少0.1份促进剂NS, 增加0.1份硫黄, 其余均同生产配方。

1.3 主要设备和仪器

GK1.5N型(切向转子系统)密炼机、GK255N型和GK400N型密炼机, 益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品; XLB-Q 400×400×2型平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; MDR2000型硫化仪和T2000型拉力试验机, 美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验

胶料采用两段混炼工艺, 在GK1.5N型密炼机中进行混炼, 转子转速为45 r·min⁻¹, 一段混炼工艺为: 生胶、小料→压压砣^{30s}→炭黑→压压砣^{90s}→芳烃油→压压砣^{90s}→排胶(115℃); 二段混炼工艺为: 一段混炼胶、促进剂、硫黄^{30s}→压压砣^{90s}→压压砣→排胶。

作者简介: 刘娟(1983—), 女, 山东威海人, 三角轮胎股份有限公司工程师, 学士, 主要从事橡胶配方设计、工艺管理及新材料应用工作。

1.4.2 大配合试验

胶料采用两段混炼工艺进行混炼。一段混炼在GK400N型密炼机中进行, 转子转速为 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 混炼工艺为: 生胶、小料→压压砣→提压砣→炭黑→压压砣 $\xrightarrow{40 \text{ s}}$ 提压砣→环保油→压压砣 $\xrightarrow{40 \text{ s}}$ 提压砣→压压砣→排胶($160 \text{ }^\circ\text{C}$); 二段混炼在GK255N型密炼机中进行, 转子转速为 $25 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 混炼工艺为: 一段混炼胶、硫黄、促进剂→压压砣 $\xrightarrow{30 \text{ s}}$ 提压砣→压压砣 $\xrightarrow{30 \text{ s}}$ 提压砣→压压砣→排胶($105 \text{ }^\circ\text{C}$)。

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

硫化剂WK-7的理化分析结果如表1所示。

表1 硫化剂WK-7的理化分析结果

项 目	实测值	企业标准
外观	灰色颗粒	灰色颗粒
软化点/ $^\circ\text{C}$	110	95~115
硫质量分数	0.286	0.26~0.29

从表1可以看出, 硫化剂WK-7的各项理化性能均达到企业标准要求。

2.2 小配合试验

小配合试验结果如表2所示。

从表2可以看出, 与生产配方胶料相比, 试验配方胶料的 M_{H} 减小, 门尼焦烧时间、 t_{10} 和 t_{90} 均缩短, 硫化速度加快, 当硫化时间为40 min时, 硫化胶的300%定伸应力和拉伸强度略低, 拉断伸长率和帘线抽出力稍高, 总体来看硫化胶的物理性能基本相当。

2.3 大配合试验

为进一步验证硫化剂WK-7的实际使用效果, 进行了大配合试验, 试验结果如表3所示。

从表3可以看出: 与生产配方胶料相比, 试验配方胶料的门尼焦烧时间、 t_{10} 和 t_{90} 均缩短, 硫化速度稍快, 转矩稍低, 抗硫化返原性较好; 硫化胶的300%定伸应力和拉伸强度稍高, 拉断伸长率相当, 撕裂强度和帘线抽出力稍高, 总体来看硫化胶的物理性能较好。

表2 小配合试验结果

项 目	试验配方				生产配方	
门尼焦烧时间 ($121 \text{ }^\circ\text{C}$)/min	33.85				45.93	
硫化仪数据($145 \text{ }^\circ\text{C}$)						
F_1 /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	9.45				9.49	
F_{max} /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	50.59				52.06	
t_{10} /min	5.47				6.92	
t_{90} /min	10.97				11.92	
硫化时间($148 \text{ }^\circ\text{C}$)/min	30	40	60	30	40	60
邵尔A型硬度/度	61	61	60	61	60	61
300%定伸应力/MPa	11.5	11.2	11.1	11.8	11.4	11.4
拉伸强度/MPa	22.2	20.3	20.9	21.1	21.4	21.2
拉断伸长率/%	536	499	492	461	489	468
拉断永久变形/%	16	17	16	18	16	14
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	46				47	
抽出力 ¹⁾ /N	228.6				210.2	
100 $^\circ\text{C}$ × 48 h老化后						
邵尔A型硬度/度	64				64	
300%定伸应力/MPa	13.4				14.8	
拉伸强度/MPa	15.1				16.4	
拉断伸长率/%	327				316	
拉断永久变形/%	11				9	

注: 1) 帘线规格为1400dtex/3V。

表3 大配合试验结果

项 目	试验配方				生产配方	
门尼焦烧时间 ($121 \text{ }^\circ\text{C}$)/min	42.57				47.72	
硫化仪数据($145 \text{ }^\circ\text{C}$)						
F_1 /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	7.12				7.79	
F_{max} /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	49.39				50.69	
F_{40} /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	48.23				49.18	
返原率/%	2.74				3.52	
t_{10} /min	5.70				7.03	
t_{90} /min	11.84				12.09	
硫化时间($148 \text{ }^\circ\text{C}$)/min	30	40	60	30	40	60
邵尔A型硬度/度	64	63	64	63	63	64
300%定伸应力/MPa	15.1	14.7	15.3	14.2	14.7	14.3
拉伸强度/MPa	22.4	22.6	21.4	23.0	20.9	21.7
拉断伸长率/%	419	430	386	441	407	411
拉断永久变形/%	17	17	14	18	17	16
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	46				45	
抽出力 ¹⁾ /N	226				208	
100 $^\circ\text{C}$ × 48 h老化后						
邵尔A型硬度/度	68				68	
300%定伸应力/MPa	16.2				12.8	
拉伸强度/MPa	17.3				14.9	
拉断伸长率/%	288				252	
拉断永久变形/%	12				9	

注: 同表2。

2.4 成品试验

采用试验配方和生产配方胶料试制两条

14.00—25.28工程机械轮胎进行机床耐久性试验,结果表明,正常生产轮胎和试验轮胎的累计行驶时间分别为159.6和161.3 h,可以看出试验轮胎的耐久性能优于正常生产轮胎。

2.5 成本分析

采用硫化剂DTDM-80的胎体胶价格为7.324 4元·kg⁻¹,采用硫化剂WK-7减量替代硫化剂DTDM-80的胎体胶价格为7.248 0元·kg⁻¹,胶料成本降低0.076 4元·kg⁻¹,年节约成本10.66万元。采用硫化剂WK-7替代硫化剂DTDM-80,不但节约了成本,而且减少了对环境的污染。

3 结论

(1)在工程机械轮胎胎体胶中以硫化剂WK-7减量替代硫化剂DTDM-80,胶料的门尼焦烧时间、 t_{10} 和 t_{90} 缩短,硫化速度加快,转矩稍低,工艺性能良好,抗硫化返原性改善,硫化胶的物理性能较好,成品轮胎的耐久性能提高。

(2)硫化剂WK-7在硫化过程中不会产生致癌的亚硝胺,以其减量替代硫化剂DTDM-80,不但节约了成本,而且达到了绿色、环保轮胎的生产要求。

第19届中国轮胎技术研讨会论文

Application of Curing Agent WK-7 in Carcass Ply Compound of Off-The-Road Tire

LIU Juan¹, HUANG Yanjun¹, ZOU Ling²

(1. Triangle Tire Co., Ltd, Weihai 264200, China; 2. Weihai Industrial Technology School, Weihai 264200, China)

Abstract: The application of curing agent WK-7 in the carcass ply compound of off-the-road tire was investigated. The results showed that, by using curing agent WK-7 instead of curing agent DTDM in the carcass ply compound, and adjusting the curing system, the Mooney scorch time, t_{10} and t_{90} were shortened, the processing property was better, and the anti-reversion property was improved. The physical properties and adhesion property of the vulcanizate were better. The endurance of the finished tire was improved. The compound cost and environmental pollution were reduced.

Key words: curing agent; off-the-road tire; carcass ply compound

一种磁悬浮列车轮胎胎面胶及其制备方法

中图分类号:TQ336.1;U463.341 文献标志码:D

由山东永泰集团有限公司申请的专利(公开号 CN 106188661A,公开日期 2016-12-07)“一种磁悬浮列车轮胎胎面胶及其制备方法”,涉及的磁悬浮列车轮胎胎面胶配方为:天然橡胶 70,乙炔基聚丁二烯橡胶 20,再生胶 10,炭黑N550 15~35,葛粉 17~21,聚乙烯醇 13~15,蓖麻油 3~3.6,矽美粉 0.7~1.1,防老剂4020 1.2~1.4,防老剂JOL 1.1~1.4,秋兰姆 0.7~0.8,硫黄 3~3.4。该胎面胶可兼顾轮胎在高温下的耐磨性、耐生热性、抗人字形割口性和抗崩花掉块性。

(本刊编辑部 马 晓)

国外简讯2则

△倍耐力轮胎公司由于采用不当胎体部件召回1 190条P Zero全天候轮胎。倍耐力称,问题由生产错误造成,轮胎在下胎侧表面可能出现龟裂。召回轮胎规格为275/40R19 101W,生产于2016年2月29日至10月29日,ID号为WB Y2 U352 0916-4316。

MTD(www.moderntiredealer.com),2016-12-05

△固特异轮胎橡胶公司的Eagle-360概念轮胎被时代(Time)杂志评为2016年度最佳发明。固特异Eagle-360是球型设计概念轮胎,可以为自动驾驶轿车提供终级的操纵性、连接性和仿生性,以提高安全性能。

MTD(www.moderntiredealer.com),2016-11-28