

新型抗硫化返原剂HTR在全钢工程机械子午线轮胎胎面胶中的应用

李剑波, 王文博, 杜孟成, 李庆朝

(国家橡胶助剂工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

摘要: 研究新型抗硫化返原剂HTR在全钢工程机械子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明: 在胎面胶中加入2份抗硫化返原剂HTR, 胶料的抗硫化返原性能提高, 硫化胶老化后的拉伸强度、撕裂强度和回弹值增大, 耐磨性能提高, 生热降低; 成品轮胎的耐久性能提高。

关键词: 抗硫化返原剂; 全钢工程机械子午线轮胎; 胎面胶; 抗硫化返原性能; 耐磨性能; 生热; 耐久性能

中图分类号: TQ330.38⁺7; U463.341⁺.5/.6

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2020)04-0227-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2020.04.0227



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

工程机械轮胎主要用于露天矿场和筑路工地等恶劣的路面环境下使用的装卸车。由于车辆载荷大, 且连续作业, 轮胎因受热容易产生胶料硫化返原和机械破坏现象, 这就要求工程机械轮胎胎面胶具有良好的耐热、抗切割和抗崩花掉块性能。

工程机械轮胎胎面胶的主体材料是天然橡胶(NR)和丁苯橡胶(SBR), 硫化体系一般采用高硫低促的有效硫化体系, 其特点是多硫键含量大而单硫键和双硫键含量小, 多硫键容易断裂造成胶料交联网络破坏即交联密度减小, 从而导致胶料的物理性能和动态性能下降, 进而影响轮胎性能和使用寿命, 这种现象被称为胶料硫化返原。

为解决胶料硫化返原这一难题, 橡胶行业科技工作者进行了大量的研究工作, 除了选择合适的橡胶及优化配方和工艺外, 还进行了抗硫化返原剂的开发。市场上的抗硫化返原剂有锌皂类的Struktol AKT73、柠糠酰亚胺类的PK900、后硫化稳定剂HTS及多功能交联剂KA9188, 这些抗硫化返原剂的应用使胶料的硫化返原问题得到了很大改善^[1-2]。

山东阳谷华泰化工股份有限公司多年来致力

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

于解决胶料硫化返原问题, 相继开发出一系列抗硫化返原剂。新型抗硫化返原剂HTR的分子结构中含有马来酰亚胺和六亚甲基链, 其中马来酰亚胺含有不饱和双键, 类似于硫化剂HVA-2(PDM)和抗硫化返原剂PK900, 在胶料硫化返原时可以与断裂的橡胶分子链形成碳-碳交联键进行“补偿”, 阻止了胶料交联密度的降低; 六亚甲基链类似于后硫化稳定剂HTS和多功能交联剂KA9188, 使橡胶交联的分子链具有柔韧性, 可以降低动态生热, 从而使胶料具有较低的生热和良好的抗硫化返原性能^[3-4]。

本工作研究新型抗硫化返原剂HTR在全钢工程机械子午线轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, STR20, 泰国产品; SBR, 牌号1500, 中国石化齐鲁石化橡胶厂产品; 炭黑N330, 江西黑猫炭黑股份有限公司产品; 抗硫化返原剂HTR, 山东阳谷华泰化工股份有限公司产品。

1.2 配方

生产配方: NR 90, SBR 10, 炭黑N330 45, 硫黄 3, 促进剂CBS 0.8, 其他 20。

试验配方: 添加2份抗硫化返原剂HTR, 其余均同生产配方。

1.3 主要设备和仪器

X(S)M-1.5X(0~100)型智能实验密炼机,青岛科高橡塑机械有限公司产品;GK400N型和GK255N型密炼机,德国克虏伯公司产品;SK-160型开炼机和QLB-50D/K型平板硫化机,无锡市第一橡塑机械设备厂产品;AGS-5KNJ型电子拉力试验机,日本岛津(苏州)有限公司产品;GT-7012-A型阿克隆磨耗机和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;MV2000型门尼粘度仪和MDR200型硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;GD-8000型橡胶压缩生热试验机,东莞市高达仪器有限公司产品。

1.4 混炼工艺

小配合试验胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在智能实验密炼机中进行,转子转速为 $55 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶→提压砵/压压砵→炭黑、小料→提压砵/压压砵→排胶;二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄、促进剂、抗硫化返原剂HTR→充分混炼均匀后下片。

大配合试验胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在GK400N型密炼机中进行,转子转速为 $45 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,压砵压力为18 MPa,混炼工艺为:生胶→提压砵/压压砵→炭黑、小料→提压砵/压压砵→排胶(150~160 °C);二段混炼在GK255N型密炼机中进行,转子转速为 $35 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,压砵压力为18 MPa,混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄、促进剂、抗硫化返原剂HTR→提压砵/压压砵→提压砵/压压砵→排胶(100~110 °C)。

1.5 性能测试

各项性能均按照相应的国家或企业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

抗硫化返原剂HTR的理化分析结果见表1。

从表1可以看出,抗硫化返原剂HTR的各项理化性能均符合企业标准要求。

2.2 小配合试验

小配合试验胶料的硫化特性见表2,其中 R_{95} 为

表1 抗硫化返原剂HTR的理化分析结果

项 目	实测值	指标 ¹⁾
外观	白色粉末	白色粉末
纯度/%	99.3	≥98.0
熔点/°C	142.2	140.0~150.0
堆积密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	0.66	0.60~0.70
加热减量(105 °C×2 h)/%	0.13	≤0.5

注:1)企业标准Q/371521SYH035—2018。

表2 小配合试验胶料的硫化特性

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	62	61
门尼焦烧时间 t_5 (127 °C)/min	35.92	36.05
硫化仪数据(151 °C)		
F_L /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	2.53	2.48
$F_{\max}$ /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	14.36	14.28
t_{10} /min	5.42	5.50
t_{90} /min	12.17	12.12
R_{95} /min	17.73	14.35

硫化曲线达到峰值后下降至95%的 $F_{\max}$ 时对应的时间,时间越长,抗硫化返原性能越好。

从表2可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方胶料的门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化特性变化不大,说明在不改变现有配方的基础上可以直接添加抗硫化返原剂HTR;试验配方胶料的 R_{95} 明显延长,说明抗硫化返原剂HTR可以提高胶料的抗硫化返原性能。

小配合试验硫化胶的物理性能见表3。

从表3可以看出,与生产配方硫化胶相比,老化前试验配方硫化胶的物理性能基本一致,老化后试验配方硫化胶的拉伸强度、撕裂强度和回弹值增大,而阿克隆磨耗量减小,生热降低,说明抗硫化返原剂HTR在胶料硫化返原前基本上是惰性,硫化返原一旦产生,它就会与破坏的橡胶大分子链形成碳-碳交联键,对破坏的橡胶链进行补偿,提高或保持胶料的交联键数量或交联密度,分子结构中的亚甲基链使橡胶分子具有优异的柔韧性,使胶料具有良好的耐热老化性能,从而提高胶料的抗硫化返原性能,延长使用寿命。

2.3 大配合试验

为进一步研究抗硫化返原剂HTR的应用效果,进行了大配合试验,结果见表4和5。

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。

表3 小配合试验硫化胶的物理性能		
项 目	试验配方	生产配方
邵尔A型硬度/度	64	63
100%定伸应力/MPa	1. 6	1. 7
300%定伸应力/MPa	5. 4	5. 5
拉伸强度/MPa	14. 7	18. 9
拉断伸长率/%	642	651
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	41	39
回弹值/%	36	36
阿克隆磨耗量/cm ³	0. 105 8	0. 106 2
固特里奇压缩生热 ¹⁾ /℃	12. 1	12. 2
疲劳30万次后	无裂纹	有裂纹
100℃×48 h老化后		
邵尔A型硬度/度	66	65
100%定伸应力/MPa	2. 7	2. 8
300%定伸应力/MPa	8. 5	8. 4
拉伸强度/MPa	16. 9	12. 8
拉断伸长率/%	574	345
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	43	38
回弹值/%	40	38
阿克隆磨耗量/cm ³	0. 109 7	0. 136 5
固特里奇压缩生热 ¹⁾ /℃	10. 1	14. 4

注:1)冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa,压缩频率 10 Hz,温度 55℃。硫化条件为151℃×30 min。

表4 大配合试验胶料的硫化特性		
项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	63	63
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	34. 88	34. 95
硫化仪数据(151℃)		
F_L /(dN·m)	2. 52	2. 49
F_{max} /(dN·m)	14. 34	14. 27
t_{10} /min	5. 4	5. 5
t_{90} /min	12. 13	12. 21
R_{95} /min	16. 76	14. 38

2.4 成品试验

采用试验配方胶料制备20.5R25☆☆E-3全钢工程机械子午线轮胎,并按照GB/T 30193—2013进行耐久性试验。当轮胎行驶47 h后不改变试验条件继续进行试验,直至轮胎损坏为止,试验条件和结果见表6。

从表6可以看出,试验轮胎和生产轮胎的耐久性能良好,均符合国家标准要求,其中试验轮胎的耐久性能更优。

3 结论

在全钢工程机械子午线轮胎胎面胶中直接加

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
邵尔A型硬度/度	65	67
100%定伸应力/MPa	1. 7	1. 6
300%定伸应力/MPa	5. 6	5. 6
拉伸强度/MPa	14. 7	18. 9
拉断伸长率/%	632	640
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	42	41
回弹值/%	37	38
阿克隆磨耗量/cm ³	0. 107 7	0. 109 1
固特里奇压缩生热 ¹⁾ /℃	12. 4	12. 5
疲劳30万次后	无裂纹	有裂纹
100℃×48 h老化后		
邵尔A型硬度/度	67	68
100%定伸应力/MPa	2. 8	2. 9
300%定伸应力/MPa	8. 8	8. 7
拉伸强度/MPa	17. 1	13. 6
拉断伸长率/%	560	333
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	44	37
回弹值/%	42	40
阿克隆磨耗量/cm ³	0. 110 5	0. 140 9
固特里奇压缩生热 ¹⁾ /℃	10. 8	14. 1

注:同表3。

表6 成品轮胎的耐久性试验条件和结果		
项 目	试验轮胎	生产轮胎
充气压力/kPa	525	525
试验速度/(km·h ⁻¹)	50	50
额定负荷/kg	7 300	7 300
累计行驶时间/h	137	113
试验结果	通过	通过
轮胎损坏形式	胎肩鼓包	胎肩鼓包,裂纹掉块

入2份抗硫化返原剂HTR,无需改变现有配方,即可提高胶料的抗硫化返原性能,增大硫化胶热老化后的拉伸强度、撕裂强度和回弹值,提高耐磨性能,降低生热,提高成品轮胎的耐久性能,从而延长轮胎的使用寿命。

参考文献:

[1] 刘永强,姜斌,慈婷楠,等. 抗硫化返原剂在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2019,39(2):95-98.
[2] 王贤彬,赵晨旭,陆浩,等. 抗硫化返原剂WK-901在橡胶隔震支座胶料中的应用[J]. 橡胶工业,2019,66(7):534-536.
[3] 温大,罗秀娟,孙富强,等. 抗硫化返原剂的应用与进展[J]. 特种橡胶制品,2003,24(5):24-27.
[4] 王贵一. 能提高胶料耐久性的后硫化稳定剂[J]. 世界橡胶工业,2003,31(5):5-14.

收稿日期:2019-11-25

Application of Anti-reversion Agent HTR in Tread Compound of All Steel Off-The-Road Radial Tire

LI Jianbo, WANG Wenbo, DU Mengcheng, LI Qingchao

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

Abstract: The application of anti-reversion agent HTR in the tread compound of all steel off-the-road radial tire was investigated. The results showed that, by adding 2 phr of anti-reversion agent HTR in the tread compound, the anti-reversion property of the compound was improved. The tensile strength, tear strength and resilience of the vulcanizate after aging increased, the wear resistance was improved, and the heat build-up decreased. The durability of finished tire was improved.

Key words: anti-reversion agent; all steel off-the-road radial tire; tread compound; anti-reversion property; wear resistance; heat build-up; durability

云端签约抗疫情,绿色发展显担当——中策橡胶与南京绿金人再签3条再生橡胶生产线

2020年3月,在全国人民众志成城抗击新冠肺炎疫情期间,中策橡胶集团有限公司(简称中策橡胶)与南京绿金人橡塑高科有限公司(简称南京绿金人)就年产2万t再生橡胶扩建项目实现云签约,中策橡胶将与南京绿金人合作再增加3套多阶螺杆连续脱硫绿色制备再生橡胶成套装备。

再生橡胶是我国废旧轮胎再利用的主要方式,2017年年产量约为470万t,被称为第三大橡胶原材料,这为降低废旧轮胎带来的黑色污染(每年约产生3.3亿条废旧轮胎)和缓解我国橡胶资源的短缺(约85%的天然橡胶依靠进口)做出了积极贡献。

中策橡胶作为中国第一、全球第九的轮胎企业,在聚焦轮胎主业的同时,以高度的责任感积极履行社会责任,将企业的发展建立在资源可持续利用的基础上,探索践行轮胎行业生产者责任延伸制度。中策橡胶也是商务部、财政部、工信部以及中国轮胎循环利用协会指定唯一试点单位,开展废旧轮胎回收和综合利用试点工作,并率先在轮胎行业内实现了“轮胎生产→销售→回收→再利用”的全生命周期管理绿色发展模式。

中策橡胶积极与国内外高等院校和科研单位开展合作,寻求先进的废旧轮胎综合利用技

术,并于2017年从南京绿金人订购了第1套多阶螺杆连续脱硫绿色制备再生橡胶装备。该技术装备是“十二五”期间“863”计划重点项目的研发成果,由北京化工大学张立群教授团队自主研发,实现了再生橡胶制备过程的环保、安全、连续,且产品性能优异、稳定,具有自主知识产权,关键技术居国际领先水平。

环保和经济可行性是新技术装备广泛工业化应用的先决条件。在中策橡胶和北京化工大学团队的共同努力下,该技术装备不仅在环保上更上一个台阶,满足了国家废气排放和人体感官无异味的双重标准,而且在设备的产量、能耗、连续清洁、自动化等方面取得了新的突破。

该项目将于2020年9月全面建成投产,届时将形成年产2万t再生橡胶的规模,建成国内技术规模领先的再生橡胶“工业4.0”智能工厂和轮胎行业绿色循环利用示范工程。

中策橡胶沈金荣董事长与北京化工大学张立群教授在特殊时期的这次“云握手”,不仅意味着双方合作关系的进一步加深,更意味着科技创新驱动绿色发展又迈出了重要的一步。双方将继续努力,为实现轮胎行业的“减量化、再利用、再循环”绿色发展,创建“资源节约型、环境友好型”社会贡献力量。

(本刊编辑部)