

氧气氧化法促进剂NS在全钢子午线轮胎胎面胶中的应用试验

杜孟成,赵红霞,李云峰,王才朋,李 卉

(国家橡胶助剂工程技术研究中心,山东 阳谷 252300)

摘要:研究氧气氧化法促进剂NS在全钢子午线轮胎胎面胶中的性能。结果表明:氧气氧化法促进剂NS初熔点比次氯酸钠法促进剂NS略高;与次氯酸钠法促进剂NS胶料相比,氧气氧化法促进剂NS胶料的硫化特性、物理性能和耐热老化性能相当,耐磨性能和弹性略好,氧气氧化法促进剂NS可以替代次氯酸钠法促进剂NS使用。

关键词:促进剂NS;氧气氧化法;次氯酸钠法;全钢子午线轮胎;胎面胶

中图分类号:TQ330.38⁺5;U463.341⁺3 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2016)02-20-03

促进剂NS(N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺)是次磺酰胺类促进剂的重要品种之一,具有防焦烧、硫化速度快、安全、无毒等特点,已成为替代促进剂NOBS的主流绿色促进剂,被称为标准促进剂^[1]。

促进剂NS的传统合成工艺为次氯酸钠法工艺,该工艺会产生大量高浓度含盐废水。随着我国对环境保护的日益重视,橡胶助剂清洁生产显得越来越重要。促进剂NS氧气氧化法合成工艺以有机铜盐或钴盐金属络合物为催化剂,采用无毒、无害、无污染或少污染的原材料,使用高效设备,在生产过程中基本不产生废水,解决了传统生产工艺废水量大问题,实现了节能减排。同时,该工艺反应速度快,选择性好,收率高,流程简单,易于工业化生产^[2]。

本工作进行氧气氧化法促进剂NS在全钢子午线轮胎胎面胶中的应用试验,并与次氯酸钠法促进剂NS进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),牌号SCR5,云南农垦集团有限责任公司产品;炭黑N220,美国卡博特公司产品;氧气氧化法促进剂NS和次氯酸钠法促进剂

NS,山东阳谷华泰化工股份有限公司产品。

1.2 配方

采用的全钢子午线轮胎胎面胶配方为:NR 100,炭黑N220 55,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂 3,芳烃油 4,硫黄 2,促进剂NS(变品种) 1,其他 4.5,合计 176.5。

1.3 主要设备与仪器

X(S)M-1.5 L型密炼机和XK-160型开炼机,青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品;GK270型密炼机,大连橡胶塑料机械股份有限公司产品;MDR2000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,深圳佳鑫电子设备科技有限公司产品;Instron3365电子万能材料试验机,美国英斯特朗公司产品;GT-7017-NM型老化试验机、GT-7012-D型DIN磨耗试验机和GT-7042-RE型橡胶回弹性测定仪,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验胶料

小配合试验胶料混炼分两段进行。一段混炼在X(S)M-1.5 L型密炼机中进行,密炼室初始温度为80℃,转子转速为50 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶→小料→炭黑和芳烃油→排胶[(145±5)℃]。二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶 $\xrightarrow{1\text{min}}$ 硫黄和促进剂 $\xrightarrow{1\text{min}}$ 左右3/4割刀各2次→打三角包6次(最小辊距)→打卷4次→下片。

作者简介:杜孟成(1973—),男,山东聊城人,国家橡胶助剂工程技术研究中心高级工程师,学士,主要从事橡胶助剂研发、应用和科研管理工作。

1.4.2 大配合试验胶料

大配合试验胶料混炼分两段在GK270型密炼机中进行。一段混炼密炼室初始温度为80℃,转子转速为45 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶→小料→炭黑→芳烃油→排胶。二段混炼密炼室初始温度为80℃,转子转速为20 r·min⁻¹,混炼工艺为:一段混炼胶→硫化剂和促进剂→提压砑2~3次→排胶。

1.5 性能测试

胶料性能测试按照相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 理化性能

两种促进剂NS的理化性能见表1。从表1可以看出:氧气氧化法促进剂NS的初熔点比次氯酸钠法促进剂NS略高,两种促进剂NS的其他理化性能相当;两种促进剂NS的理化性能均符合国家标准要求。

表1 两种促进剂NS的理化性能

项 目	促进剂NS		指标 ¹⁾
	氧气氧化法	次氯酸钠法	
外观	淡黄色粒状	奶白色粒状	白色或淡黄色粉末、粒状
初熔点/℃	108.5	107.2	≥104.0
加热减量[(70±2)℃×3 h]/%	0.14	0.19	≤0.40
灰分质量分数×10 ²	0.11	0.19	≤0.30
甲醇不溶物质量分数×10 ²	0.13	0.14	≤1.0
游离胺质量分数×10 ²	0.15	0.15	≤0.50
有效成分质量分数×10 ²	99.0	98.6	≥96.0

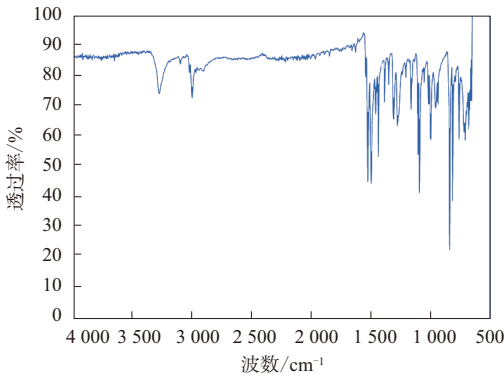
注:1)GB/T 21840—2008《硫化促进剂TBBS》。

两种促进剂NS的红外光谱见图1。从图1可以看出,两种促进剂NS的红外光谱特征峰基本一致,说明二者分子结构一致。

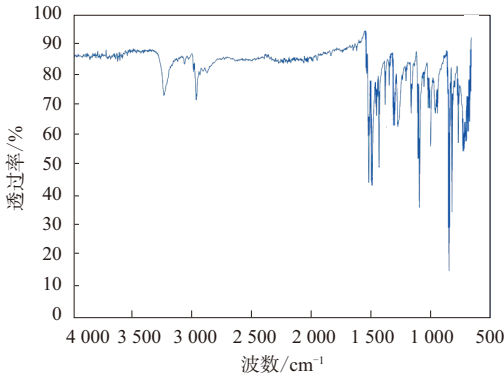
2.2 物理性能

2.2.1 小配合试验

小配合试验胶料性能见表2。从表2可以看出,与次氯酸钠法促进剂NS胶料相比,氧气氧化法促进剂NS胶料的门尼焦烧时间、硫化特性、物理性能和耐热老化性能相当,耐磨性能和弹性略好。总体来看,两种促进剂NS胶料性能的差别不大。



(a) 氧气氧化法促进剂NS



(b) 次氯酸钠法促进剂NS

图1 两种促进剂NS的红外光谱

表2 小配合试验胶料性能

项 目	A配方			B配方		
促进剂NS	氧气氧化法			次氯酸钠法		
门尼焦烧时间(140℃)						
<i>t</i> ₅ /min		15.13			15.12	
<i>t</i> ₃₅ /min		17.25			17.25	
硫化仪数据(151℃)						
<i>F</i> _L /(dN·m)		2.01			1.99	
<i>F</i> _{max} /(dN·m)		23.26			23.22	
<i>F</i> _{max} - <i>F</i> _L /(dN·m)		21.25			21.23	
<i>t</i> _{c10} /min		5.01			5.04	
<i>t</i> _{c50} /min		6.95			6.95	
<i>t</i> _{c90} /min		11.48			11.45	
硫化时间(151℃)/min	15	30	60	15	30	60
邵尔A型硬度/度	67	67	68	67	67	68
100%定伸应力/MPa	3.7	3.7	3.5	3.7	3.7	3.5
300%定伸应力/MPa	18.9	18.8	18.3	18.8	18.8	18.3
拉伸强度/MPa	24.3	24.2	23.8	24.2	24.1	23.8
拉断伸长率/%	429	424	411	427	423	410
拉断永久变形/%	20	20	17	20	20	17
DIN磨耗量/cm ³		0.118			0.122	
回弹值/%		37			36	
100℃×48 h老化后						
拉伸强度变化率/%	-16.1	-16.1	-16.4	-16.2	-16.2	-16.4
拉断伸长率变化率/%	-31.0	-31.1	-31.1	-31.2	-31.2	-31.2

2.2.2 大配合试验

为进一步考察氧气氧化法促进剂NS的性能,进行了大配合试验,大配合试验胶料性能见表3。

表3 大配合试验胶料性能

项 目	A配方			B配方		
促进剂NS	氧气氧化法			次氯酸钠法		
门尼焦烧时间(140℃)						
t_5/min	15.02			15.01		
t_{35}/min	17.12			17.11		
硫化仪数据(151℃)						
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2.12			2.09		
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	23.03			22.98		
$F_{\max}-F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	20.91			20.89		
t_{c10}/min	4.98			4.98		
t_{c50}/min	6.87			6.86		
t_{c90}/min	11.13			11.12		
硫化时间(151℃)/min	15	30	60	15	30	60
邵尔A型硬度/度	67	67	67	66	67	67
100%定伸应力/MPa	3.4	3.4	3.1	3.4	3.4	3.0
300%定伸应力/MPa	18.4	18.3	17.9	18.3	18.2	18.0
拉伸强度/MPa	23.9	23.9	23.4	23.8	23.9	23.5
拉断伸长率/%	403	398	385	401	397	382
拉断永久变形/%	20	20	17	20	20	17
DIN磨耗量/ cm^3	0.133			0.135		
回弹值/%	40			39		
100℃×48h老化后						
拉伸强度变化率/%	-16.3	-16.3	-16.2	-16.4	-16.3	-16.2
拉断伸长率变化率/%	-31.1	-31.2	-31.2	-31.2	-31.2	-31.2

从表3可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致,氧气氧化法促进剂NS可以替代次氯酸钠法促进剂NS使用。

3 结语

促进剂NS氧气氧化法工艺解决了传统次氯酸钠工艺含盐废水量大的问题,而且反应速度快,选择性好,收率高,流程简单,是一种新型的清洁生产工艺,对橡胶助剂行业的绿色化进程起着重要的推进作用。

氧气氧化法促进剂NS的理化性能符合国家标准指标,且初熔点比次氯酸钠法促进剂NS略高。与次氯酸钠法促进剂NS胶料相比,氧气氧化法NS胶料的硫化特性、物理性能和耐热老化性能相当,耐磨性能和弹性略好。氧气氧化法促进剂NS可以替代次氯酸钠法促进剂NS在橡胶工业中使用。

参考文献:

- [1] 余传文. 促进剂NS绿色环保工艺催化氧化法的制备[A]. 第九届全国橡胶工业新材料技术论坛[C]. 北京:中国橡胶工业协会橡胶助剂专业委员会,2009:130-135.
- [2] 许春华. 中国橡胶助剂工业在绿色浪潮中前进[J]. 橡胶科技市场, 2007,5(3):1-9.

收稿日期:2015-08-16

Application of Accelerator NS Produced by Oxygen Oxidation Process in the Tread Compound of TBR Tire

DU Mengcheng, ZHAO Hongxia, LI Yunfeng, WANG Caipeng, LI Hui

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

Abstract: In this study, the accelerator NS produced by oxygen oxidation process was applied in the tread compound of TBR tire. The initial melting point of the NS from oxygen oxidation process was slightly higher than that of the NS from sodium hypochlorite process. The experimental testing results showed that, comparing with the compound using the NS from sodium hypochlorite process, the curing characteristics, physical properties and heat ageing resistance of the compound with the NS from oxygen oxidation process were similar, the wear resistance and resilience were better. This study demonstrated that the NS from oxygen oxidation process could be used to replace the NS from sodium hypochlorite process.

Key words: accelerator NS; oxygen oxidation; sodium hypochlorite; TBR tire; tread compound

欢迎参加“科迈杯”第12届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会征文活动