

国产不溶性硫黄HD OT25在全钢载重子午线轮胎过渡层胶中的应用

焦清伟,刘 强,杨 朔,单 振

(八亿橡胶有限责任公司,山东 枣庄 277800)

摘要:研究国产不溶性硫黄HD OT25替代进口不溶性硫黄HD OT20在全钢载重子午线轮胎过渡层胶中的应用。结果表明:国产不溶性硫黄HD OT25的热稳定性以及在胶料中的分散速度和分散性与进口不溶性硫黄HD OT20相当;使用国产不溶性硫黄HD OT25的过渡层胶性能与使用进口不溶性硫黄HD OT20的过渡层胶相当,不会出现喷霜现象,国产不溶性硫黄HD OT25可完全替代进口不溶性硫黄HD OT20,有效降低胶料成本。

关键词:不溶性硫黄;全钢载重子午线轮胎;过渡层胶;热稳定性

中图分类号:TQ330.38⁺5;U463.341⁺.3 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)06-30-04

随着国内橡胶助剂行业技术水平的不断提高,很多国产原材料性能达到甚至超过同类进口产品。众所周知,全钢子午线轮胎粘合胶(包含胎体胶、过渡层胶和带束层胶等)采用高硫配合硫化体系,以保持胶料的高定伸、高硬度、高强度以及较好的粘合性能,故通常使用高热稳定性不溶性硫黄。

我国自20世纪70年代开始研究不溶性硫黄,1988年实现了不溶性硫黄的工业化生产。经过近40年的不断发展,生产工艺从低温熔融二步法发展到高温液硫雾化直接法,同时开展对国际先进的连续溶剂法工艺的探索,产品由普通不溶性硫黄发展到高含量、高分散性和高热稳定性不溶性硫黄,生产工艺稳定性和产品质量大幅提升,而且产品价格较进口产品具有明显优势,打破了高性能不溶性硫黄依靠进口的局面。

本工作主要研究国产不溶性硫黄HD OT25在全钢载重子午线轮胎过渡层胶中的应用,并与进口同类产品进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),STR20,新远大(泰国)橡胶公

作者简介:焦清伟(1987—),男,山东枣庄人,八亿橡胶有限责任公司工程师,学士,主要从事全钢子午线轮胎配方设计以及胶料密炼工艺管理等工作。

E-mail:jqw2008@163.com

司产品;炭黑N326,河北龙星化工有限公司产品;白炭黑,山东金能科技有限公司产品;氧化锌,大连氧化锌厂产品;防老剂4020,圣奥化学科技有限公司产品;国产不溶性硫黄HD OT20(充油20%),国内某公司产品;国产不溶性硫黄HD OT25(充油25%),山东阳谷华泰化工股份有限公司产品;进口不溶性硫黄HD OT20(充油20%),国外某公司产品。

1.2 配方

(1)分散性配方:NR 100,不溶性硫黄 233(国产不溶性硫黄HD OT20或进口不溶性硫黄HD OT20)或248.5(国产不溶性硫黄HD OT25)。

分散性试验是在高填充等量硫元素的情况下,研究硫黄在胶料中的分散情况。

(2)过渡层胶生产配方:NR 100,炭黑N326 58,氧化锌 8,增粘树脂 2,间苯二酚 1.5,防老剂4020 2,进口不溶性硫黄HD OT20 4.6,促进剂DZ 1.25,其他 5。

试验配方:①采用国产不溶性硫黄HD OT20等量替代进口不溶性硫黄HD OT20,其余同生产配方;②采用4.9份国产不溶性硫黄HD OT25替代4.6份进口不溶性硫黄HD OT20(硫含量相等),其余同生产配方。

1.3 主要设备与仪器

XM30.00SM型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;XK-150型开炼机,广东湛江橡塑机械厂产品;F305型和F370型密炼机,大连橡胶

塑料机械有限公司产品;XLB-D型平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品;GT-M2000-A型橡胶无转子硫化仪、GT-A17000M型电子拉力试验机、GT-7080-S2型门尼粘度计和GT-7042-RE型回弹性试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 分散性试验

胶料在XM30.00SM型密炼机中进行混炼,转子转速为40 r·min⁻¹,加料初始温度为70℃。混炼工艺为:NR→混炼(10 s)→压压砣(40 s)→硫黄→混炼(10 s)→压压砣(90 s)→提压砣(10 s)→压压砣(90 s)→提压砣(10 s)→压压砣(90 s)→排胶,压片。

1.4.2 小配合试验

小配合胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在XM30.00SM型密炼机中进行,转子转速为70 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶→压压砣(30 s)→小料和炭黑→压压砣→提压砣(125℃)→压压砣→排胶(150℃)。终炼在XK-150型开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄、促进剂、粘合剂→薄通8次→下片。终炼胶冷却4 h后进行裁剪,在平板硫化机上硫化,硫化后冷却8 h再进行性能测试。

1.4.3 大配合试验

大配合胶料采用3段混炼工艺。一段混炼在F370型密炼机中进行,转子转速为55 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶→压压砣(25 s)→氧化锌、防老剂4020、增粘树脂和2/3炭黑→压压砣(30 s)→提压砣→压压砣→排胶(160℃);二段混炼在F370型密炼机中进行,转子转速为40 r·min⁻¹,混炼工艺为:一段混炼胶、间苯二酚→压压砣(15 s)→1/3炭黑→提压砣→压压砣→排胶(140℃);三段混炼在F270型密炼机中进行,转子转速为20 r·min⁻¹,混炼工艺为:二段混炼胶、硫黄、促进剂等→压压砣(40 s)→提压砣→压压砣(40 s)→提压砣→排胶(100℃)。

1.5 性能测试

胶料性能按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

不溶性硫黄的理化分析结果如表1所示。

表1 不溶性硫黄的理化分析结果

项 目	不溶性硫黄品种		
	国产HD OT25	国产HD OT20	进口HD OT20
外观	黄色粉末	黄色粉末	黄色粉末
充油量/%	24.8	19.12	19.55
总硫黄质量分数	0.752 0	0.808 8	0.804 5
灰分质量分数×10 ²	0.03	0.03	0.02
无机酸度(硫酸)/%	0.02	0.02	0.01
加热减量 ¹⁾ /%	0.33	0.32	0.22
不溶性硫黄质量分数 ²⁾	0.952 4	0.967 6	0.931 1
加热后不溶性硫黄质量分数 ²⁾			
105℃×15 min	0.856	0.857	0.858
120℃×15 min	0.547	0.524	0.502

注:1)60℃×2 h;2)不溶性硫黄质量/总硫黄质量。

从表1可以看出,在热稳定性方面国产不溶性硫黄之间以及国产不溶性硫黄与进口不溶性硫黄之间的差异不明显。

2.2 分散性试验

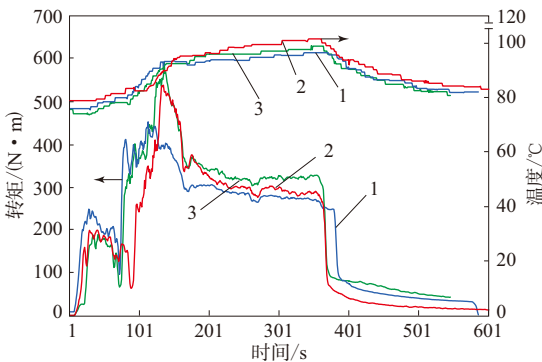
2.2.1 吃粉速度

图1示出了不溶性硫黄的混炼曲线。混炼时加入硫黄的时间是50 s,硫黄开始被NR吃入时,混炼转矩会相应提高,因此可以从转矩或电流骤增的时间点来评价硫黄的吃粉快慢。

从图1可以看出,国产不溶性硫黄HD OT20胶料转矩骤增的时间较晚,约在90 s左右,而国产不溶性硫黄HD OT25与进口不溶性硫黄HD OT20胶料转矩骤增的时间较早,且两者相当,约在60 s左右。因此国产不溶性硫黄HD OT25的吃粉速度与进口不溶性硫黄HD OT20相当,均较快;而国产不溶性硫黄HD OT20的吃粉速度则相对较慢。

2.2.2 分散情况

图2示出了不溶性硫黄的分散情况。

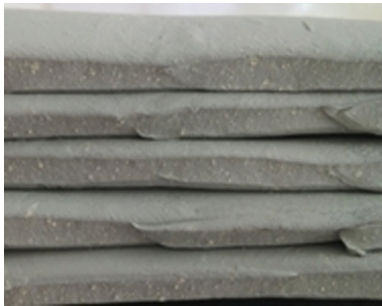


1—国产HD OT25;2—国产HD OT20;3—进口HD OT20。

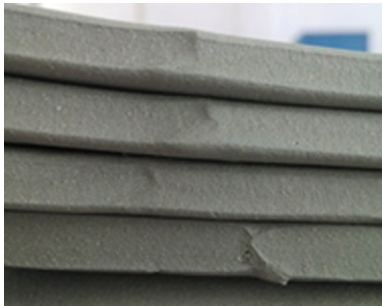
图1 不溶性硫黄的混炼曲线



(a) 国产不溶性硫黄HD OT25



(b) 国产不溶性硫黄HD OT20



(c) 进口不溶性硫黄HD OT20

图2 不溶性硫黄的分散情况

从图2可以看出,国产不溶性硫黄HD OT25的分散性最好,进口不溶性硫黄HD OT20次之,国产不溶性硫黄HD OT20有未分散的硫黄颗粒。

2.3 小配合试验

过渡层胶小配合试验结果如表2所示。

从表2可以看出,在过渡层胶中使用国产不溶性硫黄HD OT25以及HD OT20的胶料性能与使用进口不溶性硫黄HD OT20的胶料性能基本一致。在小配合试验中国产不溶性硫黄表现良好。

2.4 大配合试验

过渡层胶大配合试验结果如表3所示。

从表3可以看出:使用国产不溶性硫黄HD OT20的胶料拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度偏低,且不能测试300%定伸应力,观察胶料断裂

表2 过渡层胶小配合试验结果

项 目	不溶性硫黄品种					
	国产HD OT25		国产HD OT20		进口HD OT20	
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	47		50		49	
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	23. 8		22. 8		23. 5	
硫化仪数据(151 ℃)						
F_L /(dN·m)	1. 87		2. 01		1. 99	
F_{max} /(dN·m)	23. 84		25. 36		25. 37	
t_{30} /min	6. 61		6. 29		6. 86	
t_{60} /min	10. 13		9. 87		11. 03	
t_{90} /min	19. 96		19. 31		21. 93	
$t_{R97}^{1)}/min$	55. 40		55. 60		56. 88	
硫化时间(151 ℃)/min	30	40	30	40	30	40
密度/(Mg·m ⁻³)	1. 174		1. 180		1. 176	
邵尔A型硬度/度	70	70	71	72	70	71
拉伸强度/MPa	24. 9	23. 5	24. 0	23. 3	24. 1	24. 1
100%定伸应力/MPa	4. 4	4. 6	4. 4	5. 1	4. 4	4. 9
300%定伸应力/MPa	17. 2	17. 6	18. 1	18. 6	17. 8	18. 3
300%定伸应力/100%						
定伸应力之比	3. 9	3. 8	4. 1	3. 6	4. 0	3. 7
拉断伸长率/%	429	398	397	386	409	403
拉断永久变形/%	26	24	24	24	24	26
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	52		46		73	
回弹值/%	50		44		49	
粘合强度 ²⁾ /(kN·m ⁻¹)	51. 0		50. 8		48. 7	
100 ℃×48 h老化后						
密度/(Mg·m ⁻³)	1. 180		1. 183		1. 182	
邵尔A型硬度/度	78		79		77	
拉伸强度/MPa	16. 1		15. 9		13. 6	
100%定伸应力/MPa	7. 8		8. 6		8. 6	
拉断伸长率/%	194		175		153	
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	28		27		28	
回弹值/%	51		49		50	
粘合强度 ²⁾ / (kN·m ⁻¹)	44. 8		43. 0		43. 7	

注:1)胶料转矩达到最大值后再下降3%所用的时间;2)硫化胶与3+9+15×0.175钢丝帘线的粘合力。

面,发现有结点状况;与使用进口不溶性硫黄HD OT20的胶料相比,使用国产不溶性硫黄HD OT25的胶料的门尼粘度略有降低, F_L 降低约5%, t_{90} 略有缩短,300%定伸应力略有提高,整体差异不明显。

2.5 工艺性能

由于国产不溶性硫黄HD OT20在大配合试验中分散性较差,因此其胶料未进入下道工序。使用国产不溶性硫黄HD OT25胶料与进口不溶性硫黄HD OT20胶料生产的半成品在生产车间经历温度和湿度差异较大的天气,均未发生喷霜现象。

表3 过渡层胶大配合试验结果

项 目	不溶性硫黄品种			项 目	不溶性硫黄品种		
	国产HD OT25	国产HD OT20	进口HD OT20		国产HD OT25	国产HD OT20	进口HD OT20
门尼粘度[ML(1+ 4)100℃]	74	73	76	300%定伸应力与100%			
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	26.1	27.0	26.8	定伸应力之比	4.0	3.8	— — 3.7 4.0
硫化仪数据(151℃)				拉断伸长率/%	426	400	255 240 454 391
F_L /(dN·m)	3.00	2.93	3.16	拉断永久变形/%	28	28	22 20 30 22
F_{max} /(dN·m)	25.01	24.54	25.44	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	89		67 96
t_{30} /min	7.22	7.51	7.15	回弹值/%	55	56	56
t_{60} /min	10.95	11.32	10.82	粘合强度 ²⁾ /(kN·m ⁻¹)		50.7	47.0 51.8
t_{90} /min	19.34	20.39	19.57	100℃×48 h老化后			
$t_{R97}^{1)}/min$	53.80	57.28	56.16	密度/(Mg·m ⁻³)	1.180	1.178	1.179
硫化时间(151℃)/min	30 40	30 40	30 40	邵尔A型硬度/度	76	75	74
密度/(Mg·m ⁻³)	1.173	1.170	1.172	拉伸强度/MPa	16.8	12.8	17.3
邵尔A型硬度/度	70 70	71 70	70 71	100%定伸应力/MPa	8.8	5.6	7.7
拉伸强度/MPa	24.6 24.4	15.6 14.9	25.4 24.8	拉断伸长率/%	152	176	206
100%定伸应力/MPa	4.2 4.8	4.4 4.5	4.3 4.4	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	28	29	25
300%定伸应力/MPa	16.9 18.1	— —	16.1 17.5	回弹值/%	56	56	54
				粘合强度 ²⁾ /(kN·m ⁻¹)		45.7	49.7 43.5

注:同表2。

2.6 成本分析

以目前原材料市场价格计算,国产不溶性硫黄HD OT25每吨价格较进口不溶性硫黄HD OT20低约0.7万元,可有效降低生产成本。

3 结论

(1) 国产不溶性硫黄HD OT25的热稳定性以及在胶料中的分散速度和分散性与进口不溶性硫

黄HD OT20相当。

(2) 使用国产不溶性硫黄HD OT25的过渡层胶性能与使用进口不溶性硫黄HD OT20过渡层胶相当,均未发生喷霜现象。

(3) 在硫含量相同的情况下,国产不溶性硫黄HD OT25可完全替代进口不溶性硫黄HD OT20,有效降低胶料成本。

收稿日期:2017-11-02

Application of Domestic Insoluble Sulfur HD OT25 in Transition Layer Compound of Truck and Bus Radial Tire

JIAO Qingwei, LIU Qiang, YANG Shuo, SHAN Zhen
(Bayi Rubber Co., Ltd, Zaozhuang 277800, China)

Abstract: The application of domestic insoluble sulfur HD OT25 as a replacement of imported insoluble sulfur HD OT20 in the transition layer compound of truck and bus radial tire was investigated. The results showed that, domestic insoluble sulfur HD OT25 possessed similar thermal stability, mixing speed and dispersion state in the compound as the imported insoluble sulfur HD OT20. Properties of the transition layer compound with domestic insoluble sulfur HD OT25 were equivalent to those of the compound with imported insoluble sulfur HD OT20, and the compound with domestic insoluble sulfur HD OT25 showed no blooming. It was concluded that domestic insoluble sulfur HD OT25 could replace the imported insoluble sulfur HD OT20, and the cost of compound was reduced effectively.

Key words: insoluble sulfur; truck and bus radial tire; transition layer compound; thermal stability