

双功能交联剂 WY988 在轮胎胎肩垫胶中的应用

董凌波,刘恩冉,林 科,崔 轶,韩 菁

(三角轮胎股份有限公司,山东 威海 264200)

摘要:研究双功能交联剂 WY988 在轮胎胎肩垫胶中的应用。结果表明:在胎肩垫胶中加入双功能交联剂 WY988,胶料的 t_{10} 和 t_{90} 缩短,抗硫化返原性能提高,损耗因子($\tan\delta$)减小;随着双功能交联剂 WY988 用量的增大,硫化胶的物理性能下降, $\tan\delta$ 增大;双功能交联剂 WY988 用量为 0.5 份,同时减小硫黄或促进剂的用量,硫化胶的物理性能较好, $\tan\delta$ 减小,成品轮胎的耐久性能提高。

关键词:交联剂;胎肩垫胶;抗硫化返原性能;动态力学性能

中图分类号:TQ330.38⁺5;TQ336.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2015)03-0161-04

胶料在硫化过程中由于多硫键热降解而出现交联密度下降、交联键类型及其分布发生变化的现象,被称为“硫化返原”。硫化返原会对胶料的物理性能、动态力学性能和滞后损失等产生不良影响^[1-3]。

随着市场竞争日益激烈,消费者对轮胎综合性能的要求越来越高,改善轮胎胶料的抗硫化返原性能变得尤为重要。目前国内轮胎企业使用的抗硫化返原剂主要有 PK900 和 HTS 等产品。WY988 是一种新型双功能交联剂,既能起到硫化促进剂的作用,又能起到抗硫化返原剂的作用。其形成的交联键既具有单硫键和双硫键的稳定性,又具有类似多硫交联键的柔顺性,在硫化过程中可以形成稳定的交联网络,能提高胶料的抗硫化返原性能,延长轮胎的使用寿命,增加轮胎的翻新次数^[4]。

本工作主要研究双功能交联剂 WY988 在轮胎胎肩垫胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SMR20,马来西亚产品;炭黑 N375,山东贝斯特化工有限公司产品;白炭黑,山东振兴化工有限公司产品;双功能交联剂 WY988,上海麒祥化工有限公司产品。

作者简介:董凌波(1984—),男,山东威海人,三角轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎配方研究工作。

1.2 试验配方

1.2.1 小配合试验

基本配方(配方 A):NR 100,炭黑和白炭黑 42,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂 3.5,防焦剂 CTP 0.2,不溶性硫黄 IS-7020 2.5,促进剂 NS 0.9,其他 3.8。

配方 B,C 和 D 中分别加入 0.5,0.75 和 1 份双功能交联剂 WY988。

1.2.2 大配合试验

大配合试验配方如表 1 所示。

表 1 大配合试验配方 份

组 分	配方编号			
	A	E	F	G
双功能交联剂 WY988	0	0.5	0.5	0.5
不溶性硫黄 IS-7020	2.5	2	1.8	1.9
促进剂 NS	0.9	0.8	0.8	0.9

注:配方其余组分及用量为 NR 100,炭黑和白炭黑 42,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂 3.5,防焦剂 CTP 0.2,其他 3.8。

1.3 主要设备和仪器

XK-160 型开炼机,沈阳橡胶机械有限公司产品;GK320 型密炼机,德国克虏伯公司产品;MDR2000 型硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;TS-2000M 型电子拉力机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;动态力学分析仪(DMA),美国 TA 公司产品;轮胎耐久试验机,天津赛象科技股份有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验

小配合试验胶料在开炼机上进行混炼,加料顺序为:NR→炭黑、白炭黑→氧化锌等小料→硫黄、促进剂、双功能交联剂 WY988→下片。

1.4.2 大配合试验

采用我公司自主研发的一次法自动炼胶系统进行混炼。首先胶料在密炼机中进行混炼,转子转速为 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:NR→压压砵^{20 s}→炭黑、白炭黑、其他小料→压压砵^{40 s}→提压砵→压压砵→排胶(160℃)。后续混炼采用开炼机进行,混炼工艺为:母胶→捣胶→1/3 硫黄、促进剂和双功能交联剂 WY988→捣胶→1/3 硫黄、促进剂和双功能交联剂 WY988→捣胶→1/3 硫黄、促进剂和双功能交联剂 WY988→捣胶→排胶(90℃)。

1.5 测试分析

(1)理化分析。双功能交联剂的熔点按照 GB/T 21781—2008 进行测定,灰分按照 GB/T 9345.1—2008 进行测定。

(2)物理性能。硫化胶的各项物理性能均按照相应的国家标准进行测试。

(3)DMA 分析。硫化胶的温度扫描测试条件为:频率 10 Hz,静态或动态应变 5%,升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,温度范围 30~80℃。

(4)耐久性能。成品轮胎的耐久性试验按照 GB/T 4501—2008 进行,试验条件为:充气压力 830 kPa,额定负荷 3 350 kg,试验速度 $70\text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ 。完成国家标准规定程序后,每 10 h 负荷增大 10%继续进行试验,负荷至 140%保持恒定,直至轮胎损坏为止。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

双功能交联剂 WY988 的理化分析结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出,双功能交联剂 WY988 的各项理化性能均符合企业标准要求。

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 3 所示。

表 2 双功能交联剂 WY988 的理化分析结果

项 目	实测值	指标
外观	淡黄色粉末	白色至黄色粉末
熔点/℃	94.7	≥90
灰分质量分数×10 ²	0.75	≤2.0

表 3 小配合试验胶料的硫化特性(150℃)

项 目	配方编号			
	A	B	C	D
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	8.0	7.9	8.1	8.4
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	43.3	47.8	48.6	49.5
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	35.3	39.9	40.5	41.1
$M_{60}^{1)}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	35.1	44.2	46.4	48.7
t_{10}/min	4.7	4.1	4.0	3.8
t_{90}/min	8.2	5.5	5.3	5.0
返原率 ²⁾ /%	23.2	9.0	5.4	1.9

注:1) M_{60} 为硫化 60 min 时的转矩;2) 返原率 = $(M_H-M_{60})/(M_H-M_L)\times 100\%$ 。

从表 3 可以看出:加入双功能交联剂 WY988 后,胶料的 M_H 增大, t_{10} 和 t_{90} 缩短;抗硫化返原性能提高,且随着双功能交联剂 WY988 用量的增大,抗硫化返原性能明显提高。通常以 M_H-M_L 来表征胶料的交联密度,加入双功能交联剂 WY988 的胶料交联密度增大,且在硫化 60 min 时的交联密度仍较高。这表明双功能交联剂 WY988 既能起到抗硫化返原剂的作用,又能起到硫化剂的作用。

2.2.2 物理性能

小配合试验硫化胶的物理性能如表 4 所示。
从表 4 可以看出,加入双功能交联剂 WY988 后,硫化胶的邵尔 A 型硬度、100%和 300%定伸应力及回弹值增大,拉伸强度、拉断伸长率、拉断永久变形和撕裂强度减小。当双功能交联剂 WY988 用量过大时,硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率等性能急剧下降。分析认为,双功能交联剂 WY988 具有硫化促进剂的作用,过量使用后,胶料的交联密度快速增大,导致硫化胶的综合性能下降。

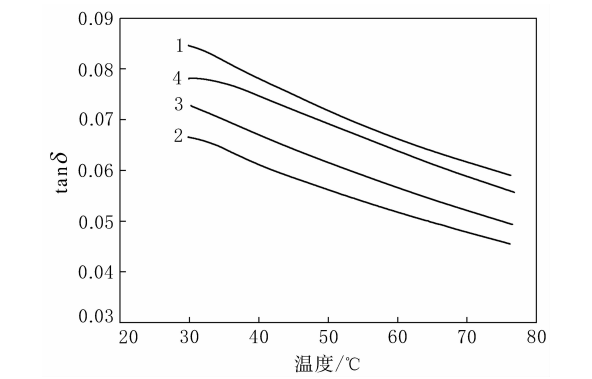
2.2.3 动态力学性能

小配合试验硫化胶的温度扫描曲线如图 1 所示,图中 $\tan\delta$ 为损耗因子。

从图 1 可以看出:加入双功能交联剂 WY988 后,胶料的 $\tan\delta$ 明显减小;但是随着双功能交联剂 WY988 用量的增大,胶料的 $\tan\delta$ 增大。分析

表 4 小配合试验硫化胶的物理性能

项 目	配方编号											
	A			B			C			D		
硫化时间(150 ℃)/min	20	30	60	20	30	60	20	30	60	20	30	60
邵尔 A 型硬度/度	54	53	51	57	57	56	56	57	56	57	58	57
100%定伸应力/MPa	2.0	1.9	1.8	2.3	2.2	2.3	2.3	2.3	2.3	2.2	2.3	2.6
300%定伸应力/MPa	10.1	9.5	9.3	11.7	11.3	12.3	12.0	12.6	12.7	11.2	11.5	13.2
拉伸强度/MPa	26.5	26.1	25.1	25.2	24.8	23.1	25.0	23.3	22.1	22.8	19.6	19.8
拉断伸长率/%	545	538	517	498	480	456	466	432	424	468	415	389
拉断永久变形/%	20	20	18	16	14	14	16	14	14	12	12	10
回弹值/%		65			70			70		69		
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		62			52			50		51		



配方编号:1—A;2—B;3—C;4—D。

图 1 硫化胶的 tanδ-温度曲线

认为,双功能交联剂 WY988 具有硫化剂和抗硫化返原剂的作用,因此随着交联密度的增大,胶料的 tanδ 减小;当过量使用后,由于交联密度过大,分子链间距进一步减小,分子链的脆性增大,tanδ 增大,这与物理性能测试结果相一致。

根据小配合试验结果,双功能交联剂 WY988 用量不宜超过 0.5 份,因此以配方 B 为基础,再次调整配方后进行大配合试验。

2.3 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 5 所示。
从表 5 可以看出:加入双功能交联剂 WY988,同时减小硫黄或促进剂的用量后,胶料的 M_H 减小, t_{10} 略有缩短, t_{90} 明显缩短,抗硫化返原性能提高;4 个配方胶料的 $M_H - M_L$ 基本相当,说明它们的交联密度相当,但是在硫化 60 min 时配方 E,F 和 G 胶料的交联密度较高。

2.3.2 物理性能

大配合试验硫化胶的物理性能如表 6 所示。
从表 6 可以看出:与配方 A 硫化胶相比,配

项 目	配方编号			
	A	E	F	G
$M_L/(dN \cdot m)$	7.8	8.6	8.3	8.1
$M_H/(dN \cdot m)$	45.3	43.8	42.6	44.6
$M_H - M_L/(dN \cdot m)$	37.5	35.2	34.3	36.5
$M_{60}^{1)}/(dN \cdot m)$	36.2	41.0	40.5	42.2
t_{10}/min	4.4	3.9	4.1	4.0
t_{90}/min	8.0	5.4	5.7	5.5
返原率 ²⁾ /%	20.1	6.4	4.9	5.4

注:同表 3。

方 E,F 和 G 硫化胶的邵尔 A 型硬度、100%和 300%定伸应力及回弹值增大,拉伸强度和拉断伸长率相当;热空气老化后,4 个配方胶料的 300%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率基本相当。

2.3.3 动态力学性能

当温度为 60 ℃时,大配合试验胶料的动态力学性能参数如表 7 所示,表中 E' 为储能模量。

从表 7 可以看出,加入双功能交联剂 WY988 后,胶料的 E' 增大,tanδ 减小,其中配方 F 胶料的 tanδ 最小。分析认为,虽然双功能交联剂 WY988 能增大交联密度,但是通过减小硫黄或促进剂的用量,胶料的交联密度适度,滞后损失减小。

2.4 成品性能

采用大配合试验胶料试制 295/80R22.5 16PR 轮胎,并进行耐久性试验。结果显示,采用配方 A,E,F 和 G 胶料生产的轮胎累计行驶时间分别为 95.2,102.8,107.5 和 105.1 h,试验结束时各轮胎状况均为胎肩脱层。

可以看出,采用配方 E,F 和 G 胶料生产的轮胎耐久性能明显优于采用配方 A 胶料生产的轮胎,说明双功能交联剂 WY988 可以降低轮胎生

表 6 大配合试验硫化胶的物理性能

项 目	配方编号											
	A			E			F			G		
硫化时间(150 ℃)/min	20	30	60	20	30	60	20	30	60	20	30	60
邵尔 A 型硬度/度	51	50	49	52	51	52	52	51	51	52	52	54
100%定伸应力/MPa	1.7	1.6	1.6	1.8	1.7	1.8	1.7	1.6	1.7	1.9	1.8	2.0
300%定伸应力/MPa	9.1	8.9	8.6	9.7	9.7	9.8	9.3	8.6	9.5	9.6	9.1	10.7
拉伸强度/MPa	26.9	25.0	24.2	26.7	25.8	26.4	27.3	25.0	25.8	27.0	24.4	24.7
拉断伸长率/%	592	581	564	576	553	544	590	546	543	582	531	518
拉断永久变形/%	20	18	12	14	12	12	14	10	12	12	10	10
回弹值/%		67			69			68			70	
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		47			47			49			53	
100 ℃×48 h 老化后												
300%定伸应力/MPa		12.6			11.6			12.2			11.9	
拉伸强度/MPa		18.2			18.6			18.9			18.1	
拉断伸长率/%		394			406			414			392	

表 7 胶料的动态力学性能参数

项 目	配方编号			
	A	E	F	G
E'/MPa	2.16	2.45	2.45	2.51
tanδ	0.079	0.062	0.055	0.056

热,提高轮胎的耐久性能。

3 结论

(1)在轮胎胎肩垫胶中加入双功能交联剂 WY988,胶料的 t_{10} 和 t_{90} 缩短,抗硫化返原性能提高,tanδ 减小;当双功能交联剂 WY988 用量超过 0.5 份时,硫化胶的物理性能下降,tanδ 增大。

(2)双功能交联剂 WY988 用量为 0.5 份,同

时减小硫黄或促进剂的用量,可以得到最佳的交联网络,硫化胶的物理性能较好,tanδ 减小,成品轮胎的耐久性能提高。

参考文献:

[1] 黄琛,范汝良,张隐西. 硫化返原对 NR 硫化胶结构与性能的影响[J]. 橡胶工业,2001,48(2):69-74.

[2] 温煜明,张涛. 用 FTIR 研究 NR 硫化返原过程和新型抗硫化返原剂 Z-500 作用机理[J]. 橡胶工业,2005,52(8):453-458.

[3] 董凌波,于志勇,马海民,等. 不同硫化体系对轮胎胎肩垫胶抗硫化返原性能的影响[J]. 轮胎工业,2013,33(4):232-236.

[4] 温达,罗秀娟,孙富强,等. 抗硫化返原助剂的应用与进展[J]. 特种橡胶制品,2003,24(5):24-27.

收稿日期:2014-09-29

Application of Bifunctional Curing Agent WY988 in Shoulder Pad of Tire

DONG Ling-bo,LIU En-ran,LIN Ke,CUI Yi,HAN Jing

(Triangle Tire Co.,Ltd, Weihai 264200, China)

Abstract: The application of bifunctional curing agent WY988 in the shoulder pad of tire was investigated. The results showed that, by adding bifunctional curing agent WY988 in the shoulder pad, the t_{10} and t_{90} of the compound were shortened, the anti-reversion property was improved, and the loss factor(tanδ) decreased. As the addition level of WY988 increased, the physical properties of the vulcanizate decreased, and the tanδ increased. When the addition level of WY988 was 0.5 phr, and the addition level of sulfur or accelerator was reduced, the physical properties of vulcanizate were good, the tanδ was low, and the endurance of finished tire was good.

Key words: curing agent; shoulder pad; anti-reversion characteristic; dynamic mechanical property