

抗硫化返原剂KA9188在绿色载重轮胎中的应用

彭俊彪, 谢斌, 汪灵, 周荣

(双钱集团上海轮胎研究所有限公司, 上海 200245)

摘要: 研究抗硫化返原剂KA9188对绿色载重轮胎硫化胶抗硫化返原性、生热性能、耐磨性能和撕裂强度的影响。结果表明: KA9188用量不小于1.2份时, 可以体现出抗硫化返原效果; KA9188可以有效地提高硫化胶的撕裂强度; 在半有效硫化体系中, KA9188替代部分硫黄且硫化胶定伸应力适当降低时, 硫化胶的耐磨性能大幅提高; 在有效硫化体系中, 采用少量KA9188替代部分硫黄可以降低硫化胶的压缩生热, 提高耐磨性能。

关键词: 抗硫化返原剂; 绿色载重轮胎; 撕裂强度; 耐磨性能; 生热

中图分类号: U463.341⁺.3; TQ330.38⁺5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8171(2016)05-0287-05

通过掺合特种添加剂或交联剂来降低或消除绿色载重轮胎硫化胶的返原是轮胎加工工业的一般要求。尤其在对载重和速度要求变得苛刻的当前, 提高绿色载重轮胎耐热和抗硫化返原性成为轮胎研发人员的重要课题。载重轮胎胶料常用硫化体系为传统硫黄硫化体系和半有效硫化体系(SEV), 通常情况下通过优化硫化体系即可使抗撕裂性能和动态性能满足载重轮胎胶料要求^[1]。但考虑到综合性能, 如高抗撕裂性能、低滞后性能、良好的焦烧安全性和快速硫化特性, 就需要加入一些特殊助剂。

Vulcuren[®] VP KA9188是朗盛公司生产的一种高效交联剂, 其交联的硫化胶在动静态模量、拉伸强度、撕裂强度、硬度、弹性、压缩变形、生热、固特里奇屈挠试验中的蠕变性能和损耗因子(tan δ)保持性等方面表现良好^[1]。KA9188适用于生产高抗硫化返原的天然橡胶(NR)硫化胶。KA9188参与硫黄硫化时形成了热力学稳定且具有柔性的混合交联键, 在与硫黄和促进剂结合时, 硫化胶的性能可以明显得到改善, KA9188用量一般为0.5~3份。

本工作研究KA9188用于SEV和有效硫化体系(EV)轮胎胶料配方中对胶料性能的影响, 考察KA9188的抗硫化返原性及其他特殊性能。

作者简介: 彭俊彪(1986—), 男, 江西崇仁人, 双钱集团上海轮胎研究所有限公司工程师, 硕士, 主要从事轮胎配方开发工作。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 牌号RSS3[#], 泰国产品; 炭黑N234, 上海卡博特化工有限公司产品; Vulcuren[®] VP KA9188, 朗盛公司产品。

1.2 试验配方

本工作研究KA9188对SEV和EV轮胎胶料配方体系的影响, 相应试验配方分别如表1和2所示。

表1 研究KA9188对SEV体系影响的试验配方 份

组 分	配方编号						
	A	B	C	D	E	F	G
硫黄	1.2	1.2	1.2	0.7	0.7	0.7	0.4
促进剂NS	1.2	1	0.8	1.2	1.2	1.2	1.2
KA9188	0	0.5	0.5	0.5	0.8	1.2	2.5

注: 配方其余组分及用量为NR 100, 炭黑N234 50, 硬脂酸 2, 氧化锌 4, 防老剂 2。

表2 研究KA9188对EV体系影响的试验配方 份

组 分	配方编号			
	H	I	J	K
不溶性硫黄	1.2	0.9	0.6	0.3
促进剂NS	3	3	3	3
KA9188	0	0.3	1.2	1.8

注: 同表1。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机, 广东湛江机械厂产品; QLBD型平板硫化机, 湖州橡胶机械厂产品; MDR2000型硫化仪和MV2000E型门尼粘度仪, 美

国阿尔法科技公司产品;H10KS型电子拉力机,美国Hounsfield公司产品;德墨西亚型屈挠试验机和RH-2000型橡胶压缩生热试验机,高铁检测仪器有限公司产品;XQ250型拉力试验机,上海非金属试验机厂产品;ST-CN型热空气老化箱,南通宏达试验仪器有限公司产品;Diammd DNNA型动态力学分析(DMA)仪,美国PE公司产品。

1.4 试样制备

生胶在开炼机上按照常规工艺进行混炼,依次加入小料,待混炼均匀后薄通6次下片备用。混炼胶在硫化仪上测定硫化曲线,并在平板硫化机上硫化,硫化条件为150℃/15 MPa×30 min。

1.5 性能测试

压缩疲劳性能采用压缩生热试验机进行测试,试样为高25 mm、直径18 mm的圆柱体,测试条件为温度 55℃,负荷 25 kg,频率 30 Hz。

动态力学性能采用DMA仪进行测试,测试条件为:试样尺寸 10 mm×4 mm×2 mm,频率 10 Hz,温度 0~80℃,升温速率 3℃·min⁻¹,最大动态负荷 2 N,最大振幅 120 μm,双悬臂梁形变模式。

耐裂口增长性能采用屈挠试验机进行测试,屈挠频率 300 r·min⁻¹,屈挠次数 6万,记录不同屈挠次数时裂口的扩展长度。

其他性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 KA9188对SEV体系的影响

2.1.1 硫化特性

SEV体系胶料的门尼粘度和硫化特性如表3所示。

从表3可以看出:B和C配方固定硫黄用量不

表3 SEV体系胶料的门尼粘度和硫化特性

项 目	配方编号						
	A	B	C	D	E	F	G
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	57.40	65.50	59.80	47.90	57.31	57.59	48.90
门尼焦烧时间(135℃)/min							
t_5	21.40	24.10	24.80	26.10	26.91	27.45	26.21
t_{35}	24.00	25.90	26.60	27.80	27.80	28.55	27.95
硫化特性(150℃)							
M_L (dN·m)	2.83	3.36	2.96	2.32	2.84	2.84	2.25
M_H (dN·m)	28.06	31.07	29.16	23.84	28.41	30.72	23.66
t_{90} /min	8.05	7.56	7.65	8.16	9.37	10.92	11.12

变、添加KA9188并减小促进剂NS用量,胶料的门尼焦烧时间延长, t_{90} 缩短, M_H 提高;D~F配方固定促进剂NS用量不变,减小硫黄用量到0.7份并依次增大KA9188用量,随着KA9188用量的增大,胶料的门尼焦烧时间和 t_{90} 延长, M_H 大幅提高;当G配方硫黄用量进一步减小、KA9188用量继续增大, M_H 降低。

2.1.2 物理性能

SEV体系硫化胶的物理性能如表4所示。

对比表4中配方A和B可以看出,使用少量KA9188可以提高硫化胶的定伸应力,降低拉断伸长率,但胶料老化后的物理性能保持率无明显提高,甚至有降低趋势。对比配方B和C可以发现,当硫黄用量不变、添加0.5份KA9188时,随着促进剂NS用量的减小,硫化胶的定伸应力、拉伸强度和

拉断伸长率同时下降,但撕裂强度及其老化后的保持率明显提高。对比配方D,E和F可以看出,当促进剂NS和硫黄用量不变,随着KA9188用量的增大,硫化胶老化前后的定伸应力和撕裂强度均提高,拉断伸长率略呈下降趋势,拉伸强度和撕裂强度的老化保持率提高。对比配方F和G可以看出,进一步降低硫黄用量的同时提高KA9188用量,可以有效地提高硫化胶老化后的物理性能保持率和撕裂强度。综上所述,只有KA9188用量不小于1.2份并替代部分硫黄,才有利于提高胶料老化后的物理性能保持率。

2.1.3 耐裂口增长性能

SEV体系硫化胶的耐裂口增长性能如表5所示。

从表5中配方A和B可以看出,添加KA9188

表4 SEV体系硫化胶的物理性能

项 目	配方编号						
	A	B	C	D	E	F	G
100%定伸应力/MPa	3.08	3.67	3.25	2.64	2.67	2.90	2.66
300%定伸应力/MPa	14.86	16.15	15.30	13.07	13.93	14.71	13.67
拉伸强度/MPa	28.09	28.25	26.84	27.34	29.06	28.90	28.84
拉断伸长率/%	512	460	448	528	528	508	516
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	87	95	101	108	114	116	121
100℃×24h老化后							
100%定伸应力/MPa	3.39	3.87	3.67	2.83	3.12	3.51	2.72
300%定伸应力/MPa	15.49	17.88	16.73	13.68	14.56	15.73	14.12
拉伸强度/MPa	26.84	24.72	26.53	26.77	27.03	27.86	28.02
拉断伸长率/%	464	392	431	496	476	476	498
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	64	78	86	85	89	91	102

表5 不同屈挠次数时SEV体系硫化胶裂口扩展长度

屈挠次数	配方编号							mm
	A	B	C	D	E	F	G	
0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
2万	2.17	3.11	2.34	2.21	2.01	2.03	2.05	
4万	3.38	6.19	4.82	3.09	3.06	3.71	3.72	
6万	5.62	9.60	8.74	4.77	5.05	5.88	5.86	

后,硫化胶的耐裂口增长性能变差,但对比配方B和C可以发现,随着促进剂NS用量的减小,硫化胶的耐裂口增长性能有好转趋势;当配方中添加KA9188并降低硫黄用量时,硫化胶的耐裂口增长性能变好,但随着KA9188用量的增大,硫化胶的耐裂口增长性能有变差趋势。

2.1.4 压缩生热和动态性能

配方A,B,C,D,E,F和G硫化胶的压缩疲劳温升分别为29.0,25.9,27.1,31.5,27.4,26.6和25.8℃。对比配方A,B和C可以看出,添加KA9188可以降低硫化胶的压缩生热,但随着促进剂NS用量的减小,压缩生热提高;对比配方A,D,E,F和G可以发现,减小硫黄用量,添加KA9188后,压缩生热有所提高,但随着KA9188用量的增大,压缩生热降低。

研究表明,DMA测试中60℃下的tanδ值与橡胶的滚动阻力和生热成正比,因此分析DMA数据可以得出与压缩生热类似的结论。配方A,B,C,D,E,F和G硫化胶60℃下的tanδ分别为0.1361,0.1233,0.1275,0.1425,0.1335,0.1316和0.1245。可以看出,添加KA9188可以降低胶料60℃下的tanδ值,并随着促进剂NS用

量的减小,tanδ值有所提高;减小硫黄用量,添加KA9188后,tanδ值提高,之后增大KA9188用量,胶料的tanδ值降低,这可能是由于交联密度的提高导致滞后损失下降。

综上所述,在SEV体系中,添加KA9188可以有效地降低生热和滚动阻力。

2.1.5 耐磨性能

配方A,B,C,D,E,F和G硫化胶的VMI磨耗量分别为0.3630,0.3682,0.3646,0.2509,0.3297,0.4192和0.2247cm³。对比A,B和C配方可以看出,添加KA9188并调整促进剂NS用量,胶料的耐磨性能几乎无变化。对比配方D,E和F可以看出,当减小硫黄用量时,硫化胶的耐磨性能大幅提高,但随KA9188用量的增大而下降;从配方G可以看出,当KA9188用量为2.5份、硫黄用量为0.4份时,硫化胶的耐磨性能又大幅提高。对比配方D和G可以发现两者的共同点是胶料的定伸应力比无KA9188配方(配方A)略低,即在SEV体系中,添加KA9188,可在适当降低定伸应力的情况下有效地提高硫化胶的耐磨性能。

2.2 KA9188对EV体系的影响

2.2.1 硫化特性

EV体系胶料的门尼粘度和硫化特性如表6所示。

从表6可以看出,对比配方H,配方I采用等量的KA9188部分替代硫黄后,胶料的 t_5 延长,说明其加工安全性增强; t_{90} 延长, M_H 略有减小。从表6还可以看出,随着硫黄用量的减小及KA9188用量的增大,胶料的 t_5 和 t_{90} 延长。

表6 EV体系胶料的门尼粘度和硫化特性

项 目	配方编号			
	H	I	J	K
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	100.0	98.8	97.5	95.8
门尼焦烧时间(135℃)/min				
t_5	16.5	18.8	20.2	20.9
t_{35}	24.8	25.9	25.8	27.4
硫化特性(150℃)				
M_L /(dN·m)	5.96	5.87	5.78	5.85
M_H /(dN·m)	41.22	40.03	42.20	38.88
t_{90} /min	23.23	24.26	24.36	27.36

2.2.2 物理性能

EV体系硫化胶的物理性能如表7所示。

表7 EV体系硫化胶的物理性能

项 目	配方编号			
	H	I	J	K
100%定伸应力/MPa	4.55	4.34	4.63	4.17
300%定伸应力/MPa	20.33	19.54	20.47	18.86
拉伸强度/MPa	21.86	22.21	22.57	23.29
拉伸伸长率/%	320	335	349	364
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	56	67	69	71
100℃×24h老化后				
100%定伸应力/MPa	5.68	5.88	5.61	5.13
300%定伸应力/MPa	—	—	—	21.09
拉伸强度/MPa	18.83	20.49	21.30	22.62
拉伸伸长率/%	257	267	270	330
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	49	52	58	63

从表7可以看出:在EV体系中,KA9188等量部分替代硫黄后,硫化胶的定伸应力略有下降,拉伸强度和撕裂强度提高;随着硫黄用量的减小和KA9188用量的增大,硫化胶的拉伸强度和撕裂强度提高;从配方K可以看出,当硫黄用量进一步减小、KA9188用量进一步增大后,硫化胶的定伸应力下降。对比胶料老化前后的性能可以看出,在EV体系中,添加KA9188可以有效地提高硫化胶老化后的物理性能保持率,同时可以提高撕裂强度。

2.2.3 压缩生热和动态性能

配方H,I,J和K硫化胶的压缩疲劳温升分别为47.6,42.4,41.3和46.5℃。可以看出,采用少量KA9188等量部分代替硫黄后,硫化胶的压缩疲劳温升降低5.2℃,降幅达11%;但当进一步降低硫黄用量到0.6份并增大KA9188的用量后,硫化胶的压缩生热降幅很小;当硫黄用量降低到0.3份,

KA9188用量提高1.8份时,硫化胶的压缩生热非但没有进一步降低,反而提高。

DMA测试中配方H,I,J和K硫化胶60℃下的tanδ分别为0.1485,0.1385,0.1383和0.1472,从中可以得出与压缩生热测试相似的结论。可见对于EV(低硫高促)体系,采用少量KA9188替代部分硫黄可以有效降低生热和滚动阻力,但进一步提高KA9188用量则不能明显地降低生热和滚动阻力。

2.2.4 耐磨性能

配方H,I,J和K硫化胶的VMI磨耗量分别为0.2636,0.2489,0.2649和0.2546cm³。从中可以看出,在EV体系中,采用少量KA9188替代部分硫黄可以提高硫化胶的耐磨性能;随着KA9188用量的增大,硫化胶的耐磨性能下降,这与在SEV体系中的表现相同。对比配方I,J,K与H可以看出,加入KA9188后硫化胶的定伸应力无论是略低于还是高于未添加KA9188硫化胶,其耐磨性能差别均不大。

3 结论

(1)在SEV体系中,KA9188替代部分硫黄且相应硫化胶的定伸应力低于原配方时可以提高硫化胶的耐磨性能;KA9188替代部分硫黄且对应的定伸应力与原配方相当时可以降低硫化胶的生热,耐磨性能不变;KA9188不小于1.2份时,抗硫化返原效果好,并且可以降低生热。

(2)在EV体系中,采用少量KA9188部分替代硫黄可以有效地降低硫化胶的生热,提高耐磨性能;进一步提高KA9188用量并减小硫黄用量,对提高硫化胶的耐磨性能、降低生热和滚动阻力帮助不大,但硫化胶的撕裂强度和老化后的物理性能保持率提高,其抗硫化返原效果比在SEV体系中明显。

参考文献:

- [1] Buding H, Jeske W, Weidenhaupt H-J. Vulcuren Trial Product KA9188: A New Bifunctional Crosslinker for Diene Rubber[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2001, 54(1-2): 8-13.

Application of Anti-reversion Agent KA9188 on Green Truck Tire

PENG Junbiao, XIE Bin, WANG Ling, ZHOU Rong

(Double Coin Group Shanghai Tyre Research Institute Co., Ltd, Shanghai 200245, China)

Abstract: The influence of anti-reversion agent KA9188 on the anti-reversion property, heat build-up, wear resistance and tear strength of green truck tire were studied. The results showed that, when the addition level of KA9188 was 1.2 phr or more, it provided good anti-reversion effect. KA9188 could effectively improve the tear strength of the vulcanizate. In semi effective vulcanization system, when KA9188 was applied to replace part of sulfur and the tensile modulus of the vulcanizate was reduced accordingly, the wear resistance of the vulcanizate was improved significantly. In effective vulcanization system, by using a small amount of KA9188 to replace part of sulfur, the compression heat build-up of the vulcanizate was decreased and the wear resistance was improved.

Key words: anti-reversion agent; green truck tire; tear strength; wear resistance; heat build-up

轮胎定型硫化机旋转式抓胎器

中图分类号: TQ330.4 文献标志码: D

由桂林橡胶机械有限公司申请的专利(公开号 CN 105328843A, 公开日期 2016-02-17)“轮胎定型硫化机旋转式抓胎器”, 涉及的轮胎定型硫化机旋转式抓胎器的抓胎装置安装于转动轴上, 转动轴安装在抓胎机械手的转臂上, 转臂上设有驱动抓胎装置旋转的传动装置。本发明不但能够满足常规抓胎功能, 并能够旋转到任意精确的位置, 使胎坯能够更好对中, 提高轮胎的生产质量。

(本刊编辑部 马 晓)

国内外简讯5则

△2016年3月25日, 广州万力橡胶轮胎有限公司召开“万力轮胎股份有限公司创立大会”, 宣布企业正式更名为“万力轮胎股份有限公司”。此次企业更名将成为万力轮胎发展史上的全新里程碑, 为实现万力轮胎IPO上市奠定坚实的基础, 为万力轮胎的全球化发展创造更优质的环境。

(万力轮胎股份有限公司 樊言果)

△2016年3月26日, 2016年D1 Grand Prix漂移大奖赛首站在东京台场举行, 万力轮胎成为继东洋、固特异、邓禄普和普利司通后, 第5家官方轮胎赞助商, 同时也正式成为首个赞助此项赛事的中国

轮胎品牌。在决赛中, 万力轮胎赞助的以齐藤太吾为代表的WANLI Fat Five Racing车队, 以非同凡响的表现一举夺冠。

(万力轮胎股份有限公司 樊言果)

△倍耐力公司在日内瓦车展上推出其P Zero系列56种新规格原配胎, 而且即将推出3种设计用于3种不同类型车辆的P Zero替换胎。目前该公司已经在全球售出8 000万条P Zero系列轮胎, 该系列2017年新、老款轮胎销售基本上各占一半, 到2018年预计将再售出2 000万条。

MTD (www.moderntiredealer.com), 2016-03-02

△普利司通加拿大有限公司计划扩建其位于魁北克省若利耶特的加拿大轿车和轻型载重轮胎厂, 作为5年投资的一部分, 该项目总投资额将达3亿加元(约合2.5亿美元), 扩建后每天将增产3 000条轮胎。

MTD (www.moderntiredealer.com), 2016-02-26

△东洋轮胎和橡胶有限公司的NanoEnergy品牌轮胎被选为新款丰田普锐斯原配胎。NanoEnergy为东洋全球节油轮胎品牌, 为在节油和湿地抓着性能之间达到平衡, 东洋的纳米平衡技术在分子级别上对胶料开发进行控制。该项技术可以为轮胎提供新款普锐斯所要求的高功能和环境性能。

MTD (www.moderntiredealer.com), 2016-03-09