

抗硫化返原剂在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用

刘永强, 姜 斌, 慈婷楠, 许建欣

[浦林成山(山东)轮胎有限公司, 山东 荣成 264300]

摘要:研究抗硫化返原剂WK901, WY988和KA9188在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明:在胎面胶中加入抗硫化返原剂WK901, 胶料的抗硫化返原性能和耐老化性能最好;加入抗硫化返原剂WY988和KA9188, 胶料的定伸应力、弹性和耐疲劳性能提高, 生热和滚动阻力降低。

关键词:抗硫化返原剂;全钢载重子午线轮胎;胎面胶;抗硫化返原性能;动态力学性能

中图分类号:TQ330.38⁺7;U463.341⁺.3/.6

文章编号:1006-8171(2019)02-0095-04

文献标志码:A

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2019.02.0095

硫黄硫化体系尤其是传统的天然橡胶(NR)硫黄硫化体系的硫化返原问题是影响轮胎胶料性能的重要因素^[1]。硫化返原现象是由于轮胎在硫化或使用过程中多硫键的热降解或疲劳断裂,导致橡胶分子链交联密度减小,胶料的物理性能、弹性和耐磨性能等下降,最终影响轮胎的使用寿命。多年来,我公司一直致力于解决硫化返原问题,以提高轮胎的使用寿命。

抗硫化返原剂WK901[化学名称为1,3-双(柠檬酰压胺甲基)苯]不直接参与硫化反应,只有发生硫化返原时才进行补偿交联,形成热稳定的碳-碳交联键,以补偿硫化返原损失的硫黄硫化交联键,保持交联密度,从而使胶料的物理性能提高;抗硫化返原剂WY988和KA9188[化学名称为1,6-双(N,N'-二苯并噻唑氨基甲酸二硫)-己烷]在硫化过程中参与反应生成结构稳定且柔软的交联键,使胶料形成稳定的交联网络,从而提高胶料的抗硫化返原性能^[2-3]。

本工作主要研究3种抗硫化返原剂WK901, WY988和KA9188在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用。

作者简介:刘永强(1983—),男,山东荣成人,浦林成山(山东)轮胎有限公司工程师,学士,主要从事轮胎配方设计和工艺管理工作。

E-mail: yqliu@prin Chengshan.com

1 实验

1.1 主要原材料

NR, SIR20, 印度尼西亚进口产品。顺丁橡胶(BR), 牌号9000, 中国石化北京燕山石化公司产品。炭黑N121, 河南东泰科技有限公司产品。抗硫化返原剂, 牌号WK901和WY988, 国内某公司产品; 牌号KA9188, 国外进口产品。

1.2 配方

试验配方: NR 70, BR 30, 炭黑N121 50, 硬脂酸 2, 硫黄 1, 抗硫化返原剂 0.5, 其他 12.7。1[#]—3[#]配方中抗硫化返原剂品种分别为WK901, WY988和KA9188。

对比配方(4[#]配方): 硫黄用量为1.5份, 无抗硫化返原剂, 其余均同试验配方。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机, 烟台橡胶机械股份有限公司产品; GK400N型和GK270N型密炼机, 益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品; V502H-18-X型平板硫化机, 迈克诺技术有限公司产品; AI-7000M型应力-应变拉伸试验机, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; MDR2000型无转子硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; 动态热机械分析仪(DMA), 德国耐驰仪器公司产品。

1.4 混炼工艺

小配合试验胶料分两段混炼, 一段混炼在密

炼机(1.5 L)中进行,转子转速为 $55 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,加料顺序为:生胶→小料→炭黑→排胶($170 \text{ }^\circ\text{C}$);二段混炼在开炼机上进行,加料顺序为:一段混炼胶→硫黄、促进剂、抗硫化返原剂→薄通→下片。

大配合试验胶料分三段混炼,一段混炼在GK400N型密炼机中进行,转子转速为 $35 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,依次加入生胶、小料、炭黑等,混炼至 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 排胶;二段混炼在GK400N型密炼机中进行,转子转速为 $25 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,对一段胶料进行空走;三段混炼在GK270N型密炼机中进行,转子转速为 $33 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,依次加入二段混炼胶、硫黄、促进剂、抗硫化返原剂等,混炼至 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 排胶。

1.5 性能测试

应用DMA对硫化胶进行温度扫描,测试条件如下:频率 10 Hz ,静态应变 1.0% ,动态应变 0.25% ,升温速率 $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,温度范围 $-60 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

其他性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

3种抗硫化返原剂的理化分析结果见表1。

表1 3种抗硫化返原剂的理化分析结果

项 目	实测值			企业标准
	WK901	WY988	KA9188	
外观	白色粉末	白色粉末	白色粉末	白色粉末
灰分质量分数	0.003 0	0.033 5	0.032 4	$\leq 0.035 0$
软化点/ $^\circ\text{C}$	84.2	92.0	91.1	≥ 80

从表1可以看出:3种抗硫化返原剂的理化性能均达到企业标准要求,其中抗硫化返原剂WK901的灰分质量分数和软化点均低于抗硫化返原剂WY988和KA9188;抗硫化返原剂WY988和KA9188的理化性能相当。

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见表2,其中 R_{95} 为硫化曲线达到峰值后下降至 $95\%F_{\text{max}}$ 时对应的时间,时间越长,表明抗硫化返原性能越好。

从表2可以看出:4个配方胶料的门尼焦烧时间和正硫化时间相当;2[#]和3[#]配方胶料的 F_{max} 明显大于4[#]配方胶料,表明加入抗硫化返原剂WY988

表2 小配合试验胶料的硫化特性

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼焦烧时间 t_5 ($127 \text{ }^\circ\text{C}$)/min	33.24	33.33	34.30	33.03
硫化仪数据($180 \text{ }^\circ\text{C}$)				
F_L /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	2.07	2.08	2.10	2.03
F_{max} /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	15.35	18.12	17.84	15.73
t_{10} /min	1.13	1.39	1.38	1.08
t_{90} /min	2.80	2.64	2.66	2.61
R_{95} /min	9.62	9.09	9.25	6.94

和KA9188可以使S—S键长度减小,交联密度增大;加入3种抗硫化返原剂胶料的抗硫化返原性能明显提高,其中WK901的抗硫化返原性能最好,KA9188略好于WY988。

2.2.2 物理性能

小配合试验胶料的物理性能见表3。

表3 小配合试验胶料的物理性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.112	1.110	1.117	1.115
邵尔A型硬度/度	65	67	67	66
100%定伸应力/MPa	2.7	3.2	3.4	2.8
300%定伸应力/MPa	14.2	16.1	16.8	14.8
拉伸强度/MPa	19.5	17.4	25.0	23.8
拉断伸长率/%	409	333	422	446
拉断永久变形/%	7	3	6	9
回弹值/%	43	47	48	44
DIN耐磨指数/%	353	353	339	376
压缩生热 ¹⁾ / $^\circ\text{C}$	21.5	18.2	17.3	21.4
压缩疲劳试验 ²⁾				
疲劳寿命/min	117.56	419.32	418.61	39.81
疲劳变形/mm	9.99	8.23	8.68	9.95
100 $^\circ\text{C} \times 96 \text{ h}$ 老化后				
邵尔A型硬度/度	72	74	72	72
100%定伸应力/MPa	3.9	4.9	4.8	4.2
300%定伸应力/MPa	19.2			
拉伸强度/MPa	20.3	16.8	19.5	16.7
拉断伸长率/%	324	254	281	273
拉断永久变形/%	8	6	7	8
回弹值/%	47	49	49	46
DIN耐磨指数/%	213	219	210	175

注:1)试验条件为冲程 4.45 mm ,负荷 1 MPa ,温度 $55 \text{ }^\circ\text{C}$;2)试验条件为冲程 4.45 mm ,负荷 1.5 MPa ,温度 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 。硫化条件为 $145 \text{ }^\circ\text{C} \times 40 \text{ min}$ 。

从表3可以看出:由于WK901为后效性抗硫化返原剂,前期不参与硫化反应,因此老化前其胶料性能与不添加抗硫化返原剂的胶料相当,老化后胶料性能提升明显,耐老化性能最好;添加抗硫化

返原剂WY988和KA9188的胶料的硬度和弹性稍有提升,老化后的定伸应力和耐磨性能明显改善。

从表3还可以看出:抗硫化返原剂WK901对胶料生热影响不大,抗硫化返原剂WY988和KA9188可明显降低胶料生热,其中KA9188的改善效果好于WY988;3种抗硫化返原剂均可显著提高胶料的疲劳寿命,其中抗硫化返原剂WY988和KA9188的改善效果明显好于WK901。

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见表4。

表4 大配合试验胶料的硫化特性

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼焦烧时间 t_5 (127 °C)/min	33.00	32.19	32.56	30.48
硫化仪数据(180 °C)				
F_L /(dN·m)	2.26	2.43	2.42	2.32
F_{max} /(dN·m)	15.39	18.19	17.95	16.68
t_{10} /min	1.15	1.29	1.31	1.05
t_{90} /min	2.71	2.36	2.44	2.24
R_{95} /min	13.15	9.08	9.16	6.49

从表4可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致,加入3种抗硫化返原剂的胶料的抗硫化返原性能明显提高,其中WK901的抗硫化返原性能最好,KA9188略好于WY988。

2.3.2 物理性能

大配合试验胶料的物理性能见表5。

从表5可以看出,添加抗硫化返原剂可在不改变胶料其余性能的前提下,改善胶料的耐磨性能,提高疲劳寿命,其中抗硫化返原剂WY988和KA9188可降低胶料生热。

2.4 DMA分析

胶料的DMA测试结果见表6,其中 $\tan\delta$ 为损耗因子, T_g 为玻璃化温度。

从表6可以看出,加入抗硫化返原剂WY988和KA9188可以降低胶料的滚动阻力,但抗湿滑性能有所下降,因此在对抗湿滑性能有要求的配方中应当慎用。

3 结论

(1)在全钢载重子午线轮胎胎面胶中加入抗硫化返原剂,胶料的门尼焦烧时间和硫化速度变

表5 大配合试验胶料的物理性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
密度/(Mg·m ⁻³)	1.115	1.121	1.120	1.116
邵尔A型硬度/度	63	67	66	66
100%定伸应力/MPa	2.6	3.4	3.0	3.3
300%定伸应力/MPa	13.9	16.2	15.6	17.4
拉伸强度/MPa	24.5	21.7	21.3	25.0
拉断伸长率/%	401	388	390	415
拉断永久变形/%	10	7	6	11
回弹值/%	42	45	45	45
DIN耐磨指数/%	360	339	353	309
压缩生热 ¹⁾ /°C	22.3	21.2	20.1	22.2
压缩疲劳试验 ²⁾				
疲劳寿命/min	134.20	357.46	373.84	82.11
疲劳变形/mm	9.99	9.99	9.85	9.98
100 °C×96 h老化后				
邵尔A型硬度/度	71	72	73	72
100%定伸应力/MPa	4.0	4.9	4.8	5.4
300%定伸应力/MPa	18.5			
拉伸强度/MPa	20.3	18.3	17.1	16.5
拉断伸长率/%	332	275	252	228
拉断永久变形/%	8.8	7.6	6.8	7.2
回弹值/%	45	48	46	46
DIN耐磨指数/%	206	222	216	151

注:同表3。

表6 胶料的DMA测试结果

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
$\tan\delta$				
0 °C	0.139	0.131	0.131	0.139
60 °C	0.117	0.103	0.104	0.112
T_g /°C	-52.6	-52.7	-52.6	-51.7

化不大,但抗硫化返原性能显著提高。

(2)加入抗硫化返原剂WY988和KA9188可提高胶料的定伸应力、耐磨性能和耐疲劳性能,降低胶料的压缩生热和滚动阻力;抗硫化返原剂KA9188降低生热效果好于WY988。

(3)加入抗硫化返原剂WK901对胶料老化前的物理性能影响不大,但耐老化性能最佳。

参考文献:

- [1] 巩丽,王海涛,董成磊,等.不同硫化体系天然橡胶胶料的动态性能研究[J].橡胶工业,2017,64(1):22-25.
- [2] 彭俊彪,谢斌,汪灵,等.抗硫化返原剂KA9188在绿色载重轮胎中的应用[J].轮胎工业,2016,36(5):287-291.
- [3] 安孟学,樊云峰.抗硫化返原剂及应用[J].中国橡胶,2000,16(19):24-25.

收稿日期:2018-10-03

Application of Anti-reversion Agents in Tread Compound of Truck and Bus Radial Tire

LIU Yongqiang, JIANG Bin, CI Tingnan, XU Jianxin

[Prinxchengshan (Shandong) Tire Co., Ltd, Rongcheng 264300, China]

Abstract: The application of anti-reversion agent WK901, WY988 and KA9188 in the tread compound of truck and bus radial tire was investigated. The results showed that, by adding anti-reversion agent WK901 in the tread compound, the anti-reversion property and aging resistance of the compound were the best. By adding anti-reversion agent WY988 and KA9188, the modulus, elasticity and fatigue resistance of the compound were improved, while the heat build-up and rolling resistance decreased.

Key words: anti-reversion agent; truck and bus radial tire; tread compound; anti-reversion property; dynamic mechanical property

固铂扩展Severe Series载重子午线轮胎系列

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2018年10月30日报道:

固铂轮胎橡胶有限公司推出了新固铂Severe Series Mixed Service Drive (MSD) 轮胎,扩展了其Severe Series载重子午线轮胎系列。

固铂Severe Series MSD轮胎(见图1)胎面深度为25.4 mm(1英寸),专为应对最恶劣的越野条件而设计,同时能够满足车队在公路上行驶时所需的长期均匀磨耗。



图1 固铂Severe Series MSD轮胎

固铂全球载重轮胎业务执行董事Gary Schroeder表示:“固铂新一代Severe Series MSD轮胎能够经受非公路轮胎所要求的剧烈刮擦、切割环境。固铂Severe Series MSD轮胎和所有固铂载重轮胎提供的性能有助于降低车队的轮胎运营成本。”

胎肩外侧三角花纹加强筋有助于提高固铂Severe Series MSD轮胎的牵引力,同时减轻了胎踵-胎趾的磨损。为了降低车主总成本,精密化设计的耐久胎体以及排石子设置可以确保多次翻新,使用寿命超过原胎面寿命。

固铂Severe Series MSD轮胎有11R22.5 (LRH)和11R24.5 (LRH)两种规格。

(张 钊摘译 赵 敏校)

一种轮胎材料

由长沙丰畅车辆信息技术有限公司申请的专利(公开号 CN 108530721A,公开日期 2018-09-14)“一种轮胎材料”,涉及的轮胎胶料配方为:橡胶 50~100,炭黑 60~120,粘结剂 10~20,聚芳酰胺 2~5,促进剂 2~3。该配方胶料成本低廉,所制轮胎寿命长、抓着性能好,且具有较优的耐磨性能。

(本刊编辑部 马 晓)