抗硫化返原剂WY9188在不同硫化体系配方中的应用

李代强

（贵州轮胎股份有限公司，贵州 贵阳 550008）

摘要：研究抗硫化返原剂WY9188在不同硫化体系配方中的应用。结果表明：抗硫化返原剂WY9188在硫化过程中既能起到部分硫黄的作用，也能起到一定促进剂的作用；抗硫化返原剂WY9188用于不同的硫化体系配方，尤其是高硫低促配方体系中能够得到很好的抗硫化返原、焦烧安全和快速硫化的效果，但对部分物理性能有一定的负面影响，在对物理性能要求很高的产品中使用时需要适当调整配方以达到产品的使用要求。

关键词：抗硫化返原剂；硫化体系；高硫低促体系；高硫高促体系；硫化特性；物理性能

中图分类号：TQ330.38^{+}5；TQ336.1　　**文章编号**：1006-8171(2021)01-0036-04

文献标志码：A　　**DOI**：10.12135/j.issn.1006-8171.2021.01.0036

OSID开放科学标识码
（扫码与作者交流）

硫化返原通常指当硫化温度过高、硫化时间过长或硫化胶经无氧老化时，正硫化后出现硫化曲线下降的现象[1]。胶料过硫后，部分多硫键断裂生成双硫键和单硫键、甚至环硫键，使胶料的交联密度减小，而环硫键对胶料的物理性能无任何贡献[2-4]。目前，提高天然橡胶（NR）抗硫化返原性能主要有以下措施：（1）改变促进剂的种类和用量；（2）加入硫载体化合物；（3）加入补偿型硫化体系以弥补交联键的损失；（4）添加有机锌皂类化合物[1]。

抗硫化返原剂WY9188化学名称为1,6-双（N,N-二苯并噻唑氨基甲酰二硫）-己烷，分子结构如图1所示。从分子结构看，抗硫化返原剂WY9188两侧的苄基秋兰姆与促进剂TBzTD较为接近，中间参与交联的部分则与抗硫化返原剂HTS相似[5]。抗硫化返原剂WY9188特殊的结构使其能在胶料硫化过程中参与交联，与硫黄共同作用形成碳-硫杂链交联键，不仅具有单硫键和双硫键的稳定性，而且具有多硫键的柔顺性，有助于胶料形成稳定的交联网络，在改善胶料抗硫化返原性能的同时，提高胶料老化后的各项性能保持率[5]。抗硫化返原剂WY9188对胶料的抗硫化返原机理主要是起到硫载体化合物的作用，以—S—$(CH_2)_6$—S—取代部分多硫链，形成稳定性更高的互穿网络，如图2所示。但由于其在硫化过程中既能起到部分硫黄的作用，也能起到一定的促进剂的作用，会打破原有的硫化体系，导致硫化胶在硫化速率和物理性能方面产生较大变化。

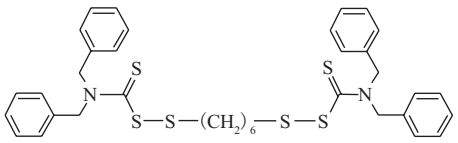


图1　抗硫化返原剂WY9188的分子结构

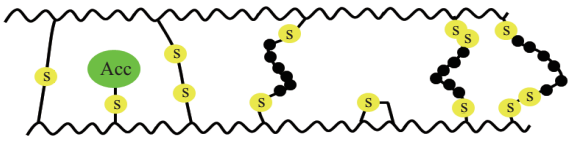


图2　抗硫化返原剂WY9188在硫化过程中形成稳定的网络架构并保持高弹性

本工作主要研究加入抗硫化返原剂WY9188后，通过调整硫黄和促进剂用量，使得硫化胶的定伸应力保持在原配方水平，并研究抗硫化返原剂WY9188在不同硫化体系（主要基于较高硫黄用量体系）中对硫化胶抗硫化返原性能、加工性能和物理性能等方面的影响。

作者简介：李代强（1977—），男，贵州遵义人，贵州轮胎股份有限公司工程师，学士，主要从事全钢子午线轮胎的配方设计和技术管理工作。

E-mail：lidaiqiang@gtc.com.cn

1　实验

1.1　主要原材料

NR，STR20，泰国普吉宏曼丽（橡胶）有限公司产品；顺丁橡胶（BR），牌号9000，中国石化北京燕山石油化工有限公司产品；炭黑N330，江西黑猫炭黑股份有限公司产品；防老剂TMQ，科迈化工股份有限公司产品；防老剂6PPD，圣奥化学科技有限公司产品；防老剂MDPPD，江苏国立化工科技有限公司产品；抗硫化返原剂WY9188，上海麒祥化工科技有限公司产品。

1.2　试验配方

高硫低促和高硫高促配方分别如表1和2所示。

表1　高硫低促配方　　份

项　目	配方编号	
	1#	2#
硫黄	2.6	1.5
促进剂TBBS	0.65	0.65
抗硫化返原剂WY9188	0	1

注：配方其余组分及用量为NR　100，炭黑N330　45，氧化锌　4，硬脂酸　2，防老剂　2.5，芳烃油　4，防焦剂　0.2。

表2　高硫高促配方　　份

项　目	配方编号	
	3#	4#
硫黄	2.1	1.5
促进剂TBBS	1.8	1.5
抗硫化返原剂WY9188	0	1

注：同表1。

1.3　主要设备和仪器

LJ-150型开炼机，青岛巨融机械技术有限公司产品；LP6000型平板硫化机，德国MonTech公司产品；C型3 L密炼机，美国法雷尔公司产品；MV2000型门尼粘度仪和MDR2000型无转子硫化仪，美国阿尔法科技有限公司产品；T2000E型电子拉力机，北京友深电子仪器有限公司产品。

1.4　试样制备

小配合试验胶料分2段进行混炼。一段混炼在3 L密炼机中进行，转子转速为80 r·min^{-1}，混炼工艺如下：NR、氧化锌、硬脂酸、防老剂→压压砣$\xrightarrow{30\ s}$提压砣→炭黑N330→压压砣→提压砣（温度110 ℃）→芳烃油→排胶（温度145 ℃）；终炼在开炼机上进行，混炼工艺如下：一段混炼胶→硫黄、促进剂、防焦剂和抗硫化返原剂WY9188→薄通6次→打2个卷后下片。

胶料在平板硫化机上硫化，硫化条件为151 ℃×20 min。

1.5　性能测试

胶料各项性能均按照相应的国家标准进行测试。

2　结果与讨论

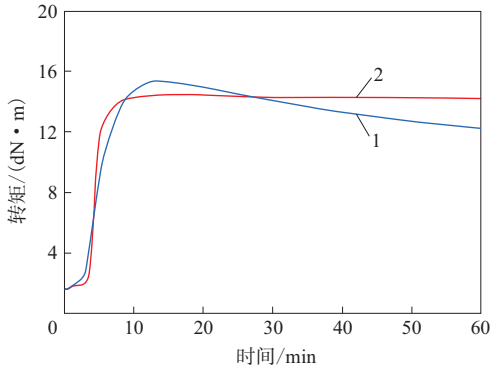
2.1　硫化特性

胶料的加工安全性和硫化特性如表3所示，高硫低促和高硫高促配方胶料的硫化曲线分别如图3和4所示。

从表3可以看出：在焦烧安全性方面，添加抗硫化返原剂WY9188的2#和4#试验配方胶料的t_5分别与1#和3#试验配方胶料相比均延长9%左右；在硫化速率方面，添加抗硫化返原剂WY9188的2#和4#试验配方胶料的t_{90}分别与1#和3#试验配方胶料相比缩短了28%和14%；Δt_{30}缩短45%左右；在高硫低促配方体系中使用抗硫化返原剂WY9188比在高硫高促配方体系中使用抗硫化返原剂WY9188对

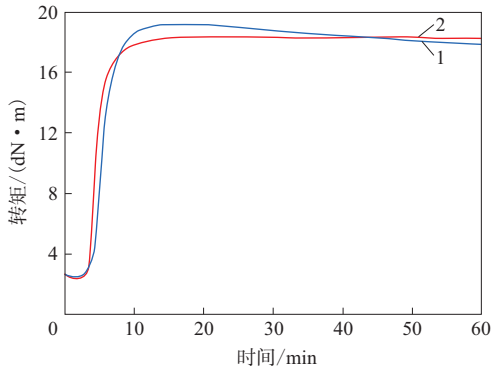
表3　胶料的加工安全性和硫化特性　　min

项　目	高硫低促配方		高硫高促配方	
	1#	2#	3#	4#
门尼焦烧时间（127 ℃）				
t_5	18.68	20.45	15.29	16.60
Δt_{30}	3.05	1.72	2.44	1.32
硫化仪数据（151 ℃）				
t_{10}	3.17	3.72	4.24	3.82
t_{50}	4.97	4.42	5.47	4.58
t_{90}	8.72	6.26	8.15	7.02



配方编号：1—1#；2—2#。

图3　高硫低促试验配方胶料的硫化曲线（150 ℃）



配方编号：1—3#；2—4#。

图4 高硫高促配方胶料的硫化曲线(150 ℃)

胶料的焦烧安全性和硫化速率影响稍大。

2.2 抗硫化返原性能

在抗硫化返原性能的评估上，除了采用最经典的t_{R97}(胶料硫化转矩达到F_{max}后再下降至97%F_{max}所对应的时间)以外，还采用了更能直观表现出胶料发生硫化返原程度的转矩保持率(60 min时的转矩值F相对F_{max}的保持率，由于设备不能自动读取数值，本次研究的该项数值全部通过硫变曲线进行估计得到)。胶料的抗硫化返原性能如表4所示。

表4 胶料的抗硫化返原性能

项 目	高硫低促配方		高硫高促配方	
	1#	2#	3#	4#
F_{max}/(dN·m)	15.38	14.45	19.17	18.37
$F_{60\,℃}$/(dN·m)	12.20	14.20	17.80	18.20
转矩保持率/%	79.32	98.27	92.85	99.07
t_{R97}/min	20.17	—	31.30	—

从表4可以看出：高硫低促和高硫高促配方体系中，未加抗硫化返原剂WY9188的胶料分别在20.17和31.30 min返原出现t_{R97}，而加入抗硫化返原剂WY9188的胶料均没出现t_{R97}；高硫低促和高硫高促配方体系中，加入抗硫化返原剂WY9188的胶料转矩保持率分别提高了18.95%和6.22%。由于增大促进剂用量也能提高硫化胶的抗硫化返原性能，因此与高硫低促配方体系相比，高硫高促配方体系中加入抗硫化返原剂WY9188对胶料抗硫化返原性能的提高幅度较低。

从图3和4可以看出，加入抗硫化返原剂WY9188的2#和4#配方胶料的硫化曲线与未加抗硫化返原剂的1#和3#配方胶料相比平坦许多。

2.3 物理性能

硫化胶的物理性能如表5所示。

表5 硫化胶的物理性能

项 目	高硫低促配方		高硫高促配方	
	1#	2#	3#	4#
邵尔A型硬度/度	61	61	68	68
100%定伸应力/MPa	2.33	2.58	3.98	3.76
300%定伸应力/MPa	10.42	11.08	16.34	15.83
拉伸强度/MPa	26.23	25.66	26.42	23.83
拉断伸长率/%	566	535	442	445
撕裂强度/(kN·m^{-1})	80	55	48	46
回弹值/%	59.3	60.9	58.5	59.3

从表5可以看出：抗硫化返原剂WY9188对高硫低促和高硫高促配方胶料的硬度和定伸应力影响不大；与未加抗硫化返原剂WY9188的胶料相比，加入抗硫化返原剂WY9188的胶料拉伸强度和撕裂强度均有不同程度的减小，且回弹值增大。

对于两种硫化体系，高硫低促配方胶料在加入抗硫化返原剂WY9188后表现出明显的拉断伸长率和撕裂强度的下降，这可能受两个因素的影响，一方面是1#配方促进剂用量小，硫化胶中的多硫键多，表现出拉断伸长率和撕裂强度好；另一方面2#配方胶料中的—S—$(CH_2)_6$—S—取代部分多硫键后，导致拉断伸长率和撕裂强度下降。高硫高促配方胶料加入抗硫化返原剂WY9188后拉伸强度降幅更大，拉断伸长率和撕裂强度则几乎不受影响。这是因为高硫高促配方中促进剂用量更大，硫化胶多硫键相比高硫低促配方要少，抗硫化返原剂WY9188中的—S—$(CH_2)_6$—S—在取代部分多硫键的同时，也取代了部分单硫键和双硫键，故拉断伸长率和撕裂强度保持较好。此外，3#配方胶料与1#配方胶料相比定伸应力稍高，即在只存在硫化体系差异的情况下，3#配方胶料的交联密度更高，也会导致拉断伸长率和撕裂强度下降。

3 结论

(1)抗硫化返原剂WY9188在硫化过程中既能起到部分硫黄的作用，也能起到一定促进剂的作用。

(2)抗硫化返原剂WY9188能够延长胶料的焦烧安全时间，提高硫化速率，且在高硫低促配方体系中效果更明显。

(3)抗硫化返原剂WY9188能够明显提高胶料的抗硫化返原性能,且在高硫低促配方体系中效果更明显。

(4)在不同的硫化体系(主要是高硫体系)中加入抗硫化返原剂WY9188,胶料的弹性稍有增大,拉伸强度和撕裂强度均有不同程度地减小,且抗硫化返原剂WY9188对高硫低促配方体系影响更大,导致其拉断伸长率也有所减小。

综上所述,抗硫化返原剂WY9188用于高硫低促配方体系中能够得到很好的抗硫化返原、焦烧安全和快速硫化的效果,但对物理性能有一定负面影响,用于对强度性能和撕裂性能等物理性能要求很高的产品时需要适当地调整配方以达到产品性能要求。

参考文献:

[1] 樊建军. 巨型工程轮胎抗硫化返原研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2019.

[2] 徐世传. 抗硫化返原性能评价方法的研究[J]. 橡胶科技,2015,13(6):14-18.

[3] 王贤彬,赵晨旭,陆浩,等. 抗硫化返原剂WK-901在橡胶隔震支座胶料中的应用[J]. 橡胶工业,2019,66(7):534-536.

[4] 刘永强,姜斌,慈婷楠,等. 抗硫化返原剂在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2019,39(2):95-98.

[5] 李旭,邓涛. 不同配比的WY988/S硫化体系对"绿色"V带压缩胶老化前后力学性能及动态生热性能的影响[J]. 橡塑技术与装备(橡胶),2017,43(19):6-9.

收稿日期:2020-08-16

Application of Anti-reversion Agent WY9188 in Different Curing System Formulations

LI Daiqiang

(Guizhou Tyre Co. ,Ltd,Guiyang　550008,China)

Abstract: The application of anti-reversion agent WY9188 in different curing system formulations was studied. The results showed that anti-reversion agent WY9188 could not only play a part of the role of sulfur in the curing process,but also play the role of a certain accelerator. The anti-reversion agent WY9188 could provide good anti-reversion property,scorch safety and rapid vulcanization effect when it was used in different curing system formulations,especially in the high sulfur and low acceleration formula system,but it had a certain negative effect on some physical properties. It was necessary to adjust the formula to meet the requirements of the product when WY9188 was used in the products requiring high physical properties.

Key words:anti-reversion agent;curing system;high sulfur and low acceleration system;high sulfur and high acceleration system;curing characteristics;physical property

赛轮沈阳全钢载重子午线轮胎项目投产

2020年11月18日,赛轮(沈阳)轮胎有限公司年产330万套高性能智能化全钢载重子午线轮胎项目正式投产。

该项目占地面积13万m^2,充分利用了人工智能、大数据等技术,实现了全工艺流程的自动化、数字化和智能化管控,大大提升了公司生产线的智能化水平,提高了公司生产效率和产品品质。此外,项目还全面接入"橡链云"工业互联网平台,可实时监控生产全过程和设备运行情况,上接原材料采购,下连海陆运和经销商及零售终端。每条轮胎都将装上"RFID"芯片身份证,可通过读写终端实时监控其使用过程。

基于战略发展布局和市场需求,在新冠肺炎疫情对全球经济造成严重影响的背景下,赛轮集团仍然坚决推进沈阳工厂二期项目建设,短短230余天就实现了投产,又一次刷新了"赛轮速度"。未来,赛轮集团将继续以"做一条好轮胎"为使命,向着技术自主化、制造智能化、品牌国际化的战略目标持续前进,努力为全球轮胎用户提供更优质的产品与服务。

(摘自《中国化工报》,2020-11-20)