

抗硫化返原剂 WK901 在全钢载重子午线轮胎中的应用

黄义钢 林向阳 逢 华

(青岛双星轮胎工业有限公司, 山东 胶南 266400)

摘要 研究抗硫化返原剂 WK901 在全钢载重子午线轮胎上三角胶中的应用效果, 并与抗硫化返原剂 Perkalink® 900(简称 PK900)进行对比。结果表明, 与 PK900 一样, 加入 WK901 可明显提高胶料的抗硫化返原性, 同时对胶料的加工安全性、硫化速率没有影响, 两种抗硫化返原剂对硫化胶物理性能的影响基本相同; WK901 用量在 0.7 份时胶料的综合性价比最优。

关键词 抗硫化返原剂; 硫化返原; 全钢载重子午线轮胎; 三角胶

中图分类号: TQ330.38+7; U463.341+.6 文献标识码: B 文章编号: 1006-8171(2005)01-0016-04

抗硫化返原剂是一种新型功能性橡胶助剂, 国内外不少橡胶助剂生产商在不断研究开发, 已经有不少产品问世。在目前已推广应用的产品中, 以抗硫化返原剂 Perkalink® 900(简称 PK900)应用效果最好。据介绍, 武汉径河化工有限公司开发的抗硫化返原剂 WK901 具有与抗硫化返原剂 PK900 相似的抗硫化返原作用, 即该助剂只在胶料产生返原时才参与反应, 可保持硫化胶的物理性能。本工作研究了抗硫化返原剂 WK901 在全钢载重子午线轮胎上三角胶中的应用效果, 并与抗硫化返原剂 PK900 进行了对比, 以期用国内产品替代进口产品。

1 实验

1.1 原材料

NR 牌号 SMR20, 马来西亚产品; 抗硫化返原剂 PK900, 富莱克斯公司产品; 抗硫化返原剂 WK901, 武汉径河化工有限公司产品; 其它材料为生产常用材料。

1.2 基本配方

试验基本配方: NR 100, 炭黑 43, 防护体系 3.5, 硫化体系 10.5, 抗硫化返原剂 变品

种、变量, 其它 6.5。配方 A₀ 中未加抗硫化返原剂, 配方 A₁(生产配方)中抗硫化返原剂 PK900 用量为 0.7 份, 配方 A₂, A₃ 和 A₄ 中抗硫化返原剂 WK901 用量分别为 0.7, 1 和 1.5 份。

1.3 试验设备和仪器

GK400N 型密炼机, 德国克虏伯公司产品; GK255N 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, 广东湛江机械厂产品; MDR2000E 型硫化仪、MV2000 型门尼粘度仪和 TENSOMETER2000 型电子拉力机, 美国埃迩法科技有限公司产品; 1.0 MN 蒸汽平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; 401B 型老化试验箱, 江都试验机械厂产品。

1.4 胶料混炼工艺

1.4.1 小配合试验

小配合试验胶料混炼在 XK-150 型开炼机上进行, 其工艺为: 生胶塑炼→加小料(硫黄和促进剂除外)→加炭黑→加油料→加促进剂和硫黄等。

1.4.2 大配合试验

大配合试验胶料母炼在 GK400N 型密炼机中进行, 终炼在 GK255N 型密炼机中进行。母炼段工艺为: 生胶塑炼 $\xrightarrow{60\text{ s}}$ 提压砵, 加小料、炭黑, 压压砵 $\xrightarrow{40\text{ s}}$ 注油, 提压砵再压 $\xrightarrow{20\text{ s}}$ 提压砵再压至 160 ℃排胶。密炼机转速为 50 r·min⁻¹, 抗硫

作者简介: 黄义钢(1976-), 男, 江西高安人, 青岛双星轮胎工业有限公司工程师, 学士, 主要从事轮胎配方设计与工艺管理工作。

化返原剂在母炼段加入。终炼段工艺为:投母炼胶、硫黄、促进剂,压压砣 $\xrightarrow{40\text{ s}}$ 提压砣再压 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 提压砣再压 $\xrightarrow{20\text{ s}}$ 提压砣再压至 105 ℃排胶。密炼机转速为 20 r · min⁻¹。

1.5 性能测试

抗硫化返原剂的化学分析按富莱克斯公司内控标准检测,胶料的硫化特性和物理性能按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

抗硫化返原剂 WK901 与 PK900 的理化分析结果见表 1。从表 1 可以看出,抗硫化返原剂 WK901 和 PK900 的各项理化性质分析结果均达到富莱克斯内控标准。

表 1 抗硫化返原剂 WK901 与 PK900 的理化分析结果

项 目	实测结果		内控指标
	WK900	PK900	
外观	浅白色粉末	浅白色颗粒	同认可产品
初熔点/℃	87.8	84.3	≥75
终熔点/℃	89.5	85.4	80 ~ 90
加热减量(105 ℃)/%	0.26	0.20	≤0.5
灰分质量分数	0.000 3	0.000 1	≤0.003

2.2 小配合试验

以 WK901 用量为变量的试验配方和使用 PK900 的生产配方小配合对比试验结果如表 2 和 3 所示。

表 2 小配合试验胶料的硫化特性和焦烧性能

项 目	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
门尼焦烧时间(127 ℃)/min	16.55	15.73	15.70	15.87	15.93
硫化仪数据(185 ℃ × 30 min)					
M _L /(dN · m)	0.54	0.82	1.04	0.9	0.85
M _H /(dN · m)	10.95	11.24	11.49	11.51	11.20
M _F ¹⁾ /(dN · m)	5.63	8.39	8.81	9.64	10.86
ΔM' ²⁾ /%	51.1	27.35	25.62	17.62	3.29
t ₃₀ /min	0.65	0.65	0.65	0.65	0.67
t ₆₀ /min	0.85	0.85	0.85	0.83	0.85
硫化仪数据(151 ℃ × 120 min)					
M _L /(dN · m)	0.63	0.92	1.18	1.00	0.96
M _H /(dN · m)	13.6	13.68	13.51	13.65	13.43
M _F ³⁾ /(dN · m)	9.18	11.54	11.65	12.43	13.22
ΔM' ²⁾ /%	34.08	16.77	15.09	9.64	1.68
t ₁₀ /min	3.03	3.08	3.15	3.05	3.07
t ₅₀ /min	4.98	5.10	5.15	5.05	5.15
t ₉₀ /min	9.17	9.43	9.43	9.42	9.78

注 1)M_F指硫化仪测试结束时对应的转矩值(硫化仪试验时间为 30 min ,此处 M_F为 30 min 时的转矩值) 2)ΔM' =(M_H - M_F)/(M_H - M_L) × 100% 3)硫化仪试验时间为 120 min ,此处 M_F为 120 min 时的转矩值。

表 3 小配合试验胶料的物理性能

项 目	A ₀		A ₁		A ₂		A ₃		A ₄	
硫化时间(151 ℃)/ min	20	120	20	120	20	120	20	120	20	120
密度/(Mg · m ⁻³)	1.110		1.110		1.110		1.110		1.111	
邵尔 A 型硬度/度	64	61	64	64	64	64	64	63	65	66
100% 定伸应力/MPa	2.1	1.6	2.3	2.0	2.2	2.1	2.2	2.0	2.0	2.4
300% 定伸应力/MPa	9.4	7.3	9.9	9.3	9.7	9.6	9.8	9.4	8.9	11.4
拉伸强度/MPa	27.4	21.3	27.1	23.5	27.2	23.0	26.9	24.8	27.8	22.9
拉断伸长率/%	565	574	512	540	509	496	485	473	459	449
拉断永久变形/%	41	23	41	20	41	19	39	20	39	16
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	82	36	85	40	82	41	81	40	84	41
回弹值/%	48.9		48.7		48.6		49.6		45.1	
100 ℃ × 72 h 热空气老化后										
邵尔 A 型硬度/度	69		70		70		69		71	
100% 定伸应力/MPa	3.6		3.8		4.1		4.1		4.0	
拉伸强度/MPa	14.9		15.6		16.8		15.2		16.7	
拉断伸长率/%	299		304		298		292		306	
拉断永久变形/%	15		12		17		12		17	
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	34		29		35		38		31	
回弹值/%	45.9		47.9		48.0		47.4		46.8	

从表 2 可以看出,配方 A₁ ~ A₄ 胶料的门尼焦烧时间基本一致,与配方 A₀ 胶料基本接近,表明加入抗硫化返原剂 WK901 与加入抗硫化返原剂 PK900 一样,对胶料的加工安全性基本没有影响。不论是在硫化温度 151 ℃ 还是在高温 185 ℃,配方 A₁ ~ A₄ 胶料的 M_H和硫化速率(以 t₃₀、t₆₀和 t₉₀表征)基本与配方 A₀ 胶料一致,配方 A₁ ~ A₄ 胶料的 ΔM^[1]依次减小,其中配方 A₂ 与 A₁ 基本一致,表明随着抗硫化返原剂 WK901 用量增大,胶料的抗硫化返原性逐渐提高,同样用量下,抗硫化返原剂 WK901 与 PK900 一样,在对胶料的 M_H和硫化速率无影响的前提下,可有效提高胶料的抗硫化返原性。

从表 3 可看出,在胶料正硫化(20 min 点)时,配方 A₁ ~ A₄ 胶料老化前的硬度、100% 和 300% 定伸应力、拉伸强度、拉断永久变形、撕裂强度及弹性与配方 A₀ 胶料基本一致,但是配方 A₁ ~ A₄ 胶料的拉断伸长率均低于配方 A₀ 胶料。过硫化(120 min 点)后,配方 A₁ ~ A₄ 胶料的 100% 和 300% 定伸应力、拉伸强度均优于配方 A₀ 胶料,其中配方 A₂ 与 A₁ 基本一致。在经 100 ℃ × 72 h 热空气老化后,配方 A₁ ~ A₄ 胶料的拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率均优于配方 A₀ 胶料,其中配方 A₂ 与 A₁ 基本接近。这表明加入同样用量的抗硫化返原剂 WK901,可以达到与抗硫化返原剂 PK900 相似的抗硫化返原效果。

2.3 大配合试验

根据小配合对比试验结果,考虑到性能价格比因素,认为抗硫化返原剂 WK901 用量为 0.7 份时的试验配方(A₂)综合性价比最优,因此采用该试验配方进行了大配合试验,并与生产配方进行了对比。试验结果见表 4 和 5。

从表 4 和 5 可以看出,使用相同用量(0.7 份)的抗硫化返原剂,可以获得基本相同的物理性能。其中胶料的硫化速率和 ΔM'相近,表明二者抗硫化返原的作用机理相似、效果相当。

3 结论

(1)抗硫化返原剂WK901不影响胶料的加

表 4 大配合试验胶料的硫化特性和焦烧性能

项 目	试验配方	生产配方
门尼焦烧时间(127 ℃) / min	29.13	33.08
硫化仪数据(185 ℃ × 30 min)		
M _L / (dN · m)	1.57	0.96
M _H / (dN · m)	10.83	10.34
M _F ⁽¹⁾ / (dN · m)	8.55	8.25
ΔM ⁽²⁾ / %	24.62	22.28
t ₃₀ / min	0.91	0.87
t ₆₀ / min	1.17	1.13
硫化仪数据(151 ℃ × 120 min)		
M _L / (dN · m)	1.62	1.09
M _H / (dN · m)	12.97	12.85
M _F ⁽³⁾ / (dN · m)	11.17	11.04
ΔM ⁽²⁾ / %	15.86	15.39
t ₁₀ / min	6.08	5.88
t ₅₀ / min	9.19	9.26
t ₉₀ / min	14.27	14.46

注:同表 2。

表 5 大配合试验胶料的物理性能

项 目	试验配方		生产配方	
硫化时间(151 ℃) / min	20	120	20	120
密度 / (Mg · m ⁻³)	1.108		1.102	
邵尔 A 型硬度 / 度	63	62	63	62
100% 定伸应力 / MPa	2.2	2.1	2.3	1.9
300% 定伸应力 / MPa	10.0	9.9	10.1	9.2
拉伸强度 / MPa	27.2	24.2	27.3	23.7
拉断伸长率 / %	570	548	567	542
拉断永久变形 / %	34	16	32	16
撕裂强度 / (kN · m ⁻¹)	83.6	51.9	88.4	48.7
回弹值 / %	48.5	45.2	50.0	48.5
100 ℃ × 72 h 热空气老化后				
邵尔 A 型硬度 / 度	67		68	
100% 定伸应力 / MPa	3.6		3.5	
拉伸强度 / MPa	9.0		6.8	
拉断伸长率 / %	203		179	
拉断永久变形 / %	4		4	
撕裂强度 / (kN · m ⁻¹)	36.7		34.8	
回弹值 / %	51.3		51.9	

工安全性和硫化速率,可明显改善胶料的抗硫化返原性。

(2)随着抗硫化返原剂 WK901 用量的增大,胶料的抗硫化返原性逐渐提高,但是胶料性能价格比呈下降趋势。抗硫化还原剂 WK901 用量以 0.7 份为佳。

(3)同样用量下,抗硫化返原剂WK901可

以提供与抗硫化返原剂 PK900 相当的抗硫化返原效果,两种抗硫化返原剂对硫化胶物理性能的影响基本相同。用国产 WK901 替代进口产品是可行的。

参考文献:

- [1] 张碧俊. 抗硫化返原剂 Perkalink® 900 在载重子午线轮胎中的应用[J]. 轮胎工业 2002 22(4) 217-220.

第 13 届全国轮胎技术研讨会论文

Application of anti-recovery agent WK901 in BTR tire

HUANG Yi-gang LIN Xiang-yang PANG Hua

(Qingdao Doublestar Tire Industry Co. , Ltd Jiaonan 266400 ,China)

Abstract The application of anti-recovery agent WK901 in the upper bead filler of BTR tire was investigated and compared to anti-recovery agent Perkalink® 900(PK900). The results showed that both WK901 and PK900 improved the anti-reversion of rubber compound without affecting the processibility and curing rate ,two anti-recovery agents gave the similar effects on the physical properties of vulcanizates ;and the rubber compound with the optimal comprehensive properties was obtained by using 0.7 phr of WK901.

Keywords anti-recovery agent ,reversion ,BTR tire ,bead filler

“ 进口废旧轮胎 ” 专家论证会在京召开

中图分类号 :TQ336.1+6 ;F272.3 文献标识码 :D

由中国橡胶工业协会组织的“ 进口废旧轮胎 ”专家论证会于 2004 年 12 月 21 日下午在北京召开 ,参加会议的有来自中国橡胶工业协会轮胎分会、废橡胶综合利用分会、有关轮胎企业、中国工商联以及媒体共 30 多名代表 ,国家质量监督检验检疫总局也派代表到会听取各方面意见。

会议之前 ,即 2004 年 12 月 21 日上午 ,应国家质量监督检验检疫总局的邀请 ,中国橡胶工业协会和中国轮胎翻修利用协会分别派 8 名和 6 名专家到总局阐述各自的观点和理由 ,国家发改委和商务部也派人到场听取意见。

随着我国国民经济的发展 ,有关我国资源、环境保护等关系我国可持续发展战略的重大问题日益显得突出 ,轮胎工业也同样面临着这些重大问题。能否进口废旧轮胎关系到国家利益 ,引起了方方面面的关注。2004 年 11 月 30 日 ,近 20 家大轮胎企业向国家质量监督检验检疫总局发出了“ 强烈要求国家禁止进口废旧轮胎的呼吁书 ” ,轮胎分会申述了关于不能进口废旧轮胎的理由和意见 ,废橡胶综合利用分会从国家利益出发也表明

了不能进口废旧轮胎的态度。

主张进口旧轮胎的一方认为 ,进口旧轮胎有利于翻胎工业 ,有利于资源综合利用。实际上 ,废、旧轮胎是难以分清的 ,进口时逐条检验可操作性很难 ,如果放开“ 进口旧轮胎 ”这个口子 ,大量的废旧轮胎必将拥入国内 ,不仅造成对新胎市场的严重冲击 ,而且存在许多安全隐患 ,最终也加大了我国处理废轮胎的难度 ,对环境保护显然是极为不利的。

绝大多数代表认为 ,中国目前已是世界第二大产生废旧轮胎的国家 ,集中力量研究如何处理、利用废旧轮胎才是我国轮胎循环经济发展的主题。目前 ,我国仅载重子午线轮胎产量就已接近 1 800 万条 ,随着严重超载的抑制 ,可翻新轮胎将会越来越多 ,国内胎源是充足的 ,翻胎行业也必将得到发展。同时 ,随着国家相应政策、法规的出台 ,对废旧轮胎的综合利用也必将有新的领域出现。因此 ,与会代表以科学为依据 ,以实事求是的负责态度 ,恳请国家有关部门禁止进口废旧轮胎。

(北京橡胶工业研究设计院
陈志宏供稿)