

抗硫化返原剂 WK-901 在无内胎全钢载重子午线轮胎胎面基部胶中的应用

胡录伟, 杨利伟, 杨维建, 袁德彬, 黄照力

(四川凯力威科技股份有限公司, 四川 简阳 641400)

摘要:研究抗硫化返原剂 WK-901 在无内胎全钢载重子午线轮胎胎面基部胶中的应用。结果表明:在胎面基部胶中加入 0.5 份抗硫化返原剂 WK-901, 可以明显提高胶料的抗硫化返原性, 改善硫化胶的物理性能和耐热老化性能, 降低生热, 提高成品轮胎的耐久性能, 减少肩空现象。

关键词:抗硫化返原剂; 无内胎全钢载重子午线轮胎; 胎面基部胶; 抗硫化返原性

中图分类号: TQ330.38⁺7; U463.341⁺.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8171(2014)06-0353-04

发达国家无内胎子午线轮胎在载重轮胎中占 80% 以上, 而我国随着运输条件的不断改善, 国家治理超载力度的加强, 尤其是汽车工业的发展和公路等级的不断提高, 以及无内胎全钢载重子午线轮胎无法比拟的优势, 其需求量迅猛增加。无内胎全钢载重子午线轮胎在使用过程中, 因行驶速度快、里程长, 使得胎肩及胎面基部温度相对较高, 长时间行驶会因热积聚而导致胎肩和胎面基部胶产生返原现象, 即交联网络降解, 物理性能下降, 生热升高, 最终导致轮胎产生肩空和冠空缺陷。目前无内胎轮胎胎面均采用两方两块结构, 基部胶在胎面底部贯通, 因此, 降低胎面基部胶生热、提高抗硫化返原性是减少肩空和冠空缺陷的重要措施。

抗硫化返原剂 WK-901 的化学名称为 1,3-双(柠糠酰亚胺甲基)苯, 是以热稳定性的碳-碳交联键补偿硫化返原而损失的交联键, 保持胶料的交联密度, 从而提高硫化胶的物理性能和耐热老化性能。本工作主要研究抗硫化返原剂 WK-901 在无内胎全钢载重子午线轮胎胎面基部胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), SMR20, 马来西亚产品; 抗硫

化返原剂 WK-901, 武汉径河化工有限公司产品。

1.2 配方

生产配方: NR 100, 炭黑/白炭黑 49, 氧化锌 4, 硬脂酸 2, 防老剂 3.5, 不溶性硫黄 2.5, 促进剂 1.5, 其他 4.3。

试验配方中加入 0.5 份抗硫化返原剂 WK-901, 其余均同生产配方。

1.3 主要设备和仪器

TY-160 型开炼机、25 t 平板硫化机和 Y401A 型热老化试验箱, 江苏天源试验设备有限公司产品; XM370 型密炼机, 大连橡胶塑料机械股份有限公司产品; GK255 型密炼机, 益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品; UL2010 型无转子硫化仪、UL2050 型门尼粘度仪、UT2060 型电子拉力机和 UD3500 型炭黑分散度仪, 台湾优肯科技股份有限公司产品; UA-2087 型四工位耐久试验机, 青岛高校测控技术有限公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料采用两段混炼工艺在开炼机上进行制备。一段混炼加料顺序为: NR→硬脂酸、氧化锌、防老剂等小料→炭黑/白炭黑→下片, 停放 4 h; 二段混炼加料顺序为: 一段混炼胶→促进剂、不溶性硫黄、抗硫化返原剂 WK-901→下片。

大配合试验胶料分三段混炼, 均执行自动混炼工艺。一、二段混炼在 XM370 型密炼机中进行, 一段混炼工艺为: NR→压压砣(转子转速为

50 r · min⁻¹) $\xrightarrow{35\text{ s}}$ 氧化锌、硬脂酸等小料、白炭黑、2/3 炭黑 $\rightarrow$ 压压砣(转子转速为 45 r · min⁻¹) $\xrightarrow{32\text{ s}}$ 提压砣 $\xrightarrow{5\text{ s}}$ 压压砣(转子转速为 40 r · min⁻¹) $\xrightarrow{40\text{ s}}$ 排胶[(155±5)℃]。二段混炼转子转速为 45 r · min⁻¹,混炼工艺为:一段混炼胶 $\rightarrow$ 压压砣 $\xrightarrow{20\text{ s}}$ 1/3 炭黑、防老剂 $\rightarrow$ 压压砣 $\xrightarrow{35\text{ s}}$ 提压砣 $\xrightarrow{5\text{ s}}$ 压压砣 $\xrightarrow{32\text{ s}}$ 排胶[(150±5)℃]。三段混炼在 GK255 型密炼机中进行,转子转速为 25 r · min⁻¹,混炼工艺为:二段混炼胶、促进剂、不溶性硫黄、抗硫化返原剂 WK-901 $\rightarrow$ 压压砣 $\xrightarrow{40\text{ s}}$ 提压砣 $\xrightarrow{5\text{ s}}$ 压压砣 $\xrightarrow{35\text{ s}}$ 排胶[(100±5)℃]。

1.5 性能测试

各项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

抗硫化返原剂 WK-901 的理化分析结果见表 1。从表 1 可以看出,抗硫化返原剂 WK-901 的理化性能满足企业标准要求。

表 1 抗硫化返原剂 WK-901 的理化分析结果

项 目	实测值	指标 ¹⁾
初熔点/℃	77.2	≥75.0
终熔点/℃	84.7	80.0~90.0
灰分质量分数×10 ²	0.02	≤0.3
加热减量[(50~55℃)×2 h]/%	0.31	≤0.5

注:1)企业标准 K LWJS 16—2013。

2.2 小配合试验

2.2.1 硫化特性

为考察胶料的抗硫化返原性,分别在 150 和 190℃下测试胶料的硫化特性,并计算硫化返原率。小配合试验胶料的硫化特性见表 2 和 3。

从表 2 和 3 可以看出:无论是在 150℃还是 190℃下测试,试验配方胶料的硫化速度均与生产配方胶料相差不大,表明加入抗硫化返原剂 WK-901 对胶料的硫化速度无显著影响;硫化温度越高,胶料的硫化返原率越大,硫化返原现象越明显,但无论是 150℃还是 190℃,试验配方胶料的硫化返原率均明显小于生产配方胶料,说明抗

表 2 小配合试验胶料 150℃×100 min 下的硫化特性

项 目	试验配方	生产配方
t ₁₀ /min	4.37	4.93
t ₉₀ /min	14.22	14.53
M _L /(dN·m)	1.13	1.10
M _H /(dN·m)	15.95	15.49
M ₁₀₀ ¹⁾ /(dN·m)	15.71	14.46
硫化返原率 ²⁾ /%	1.62	7.16

注:1)硫化 100 min 时的转矩;2)(M_H-M₁₀₀)/(M_H-M_L)×100%。

表 3 小配合试验胶料 190℃×30 min 下的硫化特性

项 目	试验配方	生产配方
t ₁₀ /min	0.47	0.48
t ₉₀ /min	1.12	1.13
M _L /(dN·m)	0.80	0.82
M _H /(dN·m)	11.29	11.28
M ₃₀ ¹⁾ /(dN·m)	10.14	8.23
硫化返原率 ²⁾ /%	10.96	29.16

注:1)硫化 30 min 时的转矩;2)(M_H-M₃₀)/(M_H-M_L)×100%。

硫化返原剂 WK-901 具有显著的抗硫化返原效果。

2.2.2 物理性能

小配合试验胶料的物理性能见表 4。

表 4 小配合试验胶料的物理性能

项 目	试验配方			生产配方		
门尼焦烧时间(127 ℃)						
t_5/min	21.60			21.78		
t_{35}/min	26.98			27.73		
炭黑分散度/级	6.8			6.8		
硫化时间(150 ℃)/min	20	30	90	20	30	90
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.13			1.13		
邵尔 A 型硬度/度	64	64	64	64	64	63
100%定伸应力/MPa	3.5	3.5	3.2	3.5	3.5	3.0
300%定伸应力/MPa	16.9	16.5	16.4	16.4	15.9	14.5
拉伸强度/MPa	26.6	26.4	25.3	26.2	25.7	23.1
拉断伸长率/%	462	453	434	427	430	419
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	130			130		
压缩生热 ¹⁾ /℃	16.5	16.5	17.2	17.2	17.3	17.9
100 ℃×72 h 老化后						
邵尔 A 型硬度/度	68			69		
100%定伸应力/MPa	5.2			5.4		
拉伸强度/MPa	21.2			18.3		
拉断伸长率/%	297			249		
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	98			88		

注:1)冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa,温度 55℃,压缩频率 30 Hz。

从表 4 可以看出:与生产配方相比,试验配方胶料的门尼焦烧时间基本一致;硫化 20 或 30 min 时试验配方胶料的硬度、100%定伸应力和撕裂强度相同,300%定伸应力和拉伸强度相差不大,压缩生热降低,但在硫化 90 min 的过硫状态下,试验配方胶料的 100%定伸应力、300%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率明显增大,压缩生热降低;试验配方胶料热老化后拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度的保持率均增大。综合来看,加入抗硫化返原剂 WK-901 的试验配方胶料物理性能更好,压缩生热降低,耐热老化性能提高。

2.3 大配合试验

2.3.1 硫化特性

为进一步验证大配合试验胶料的抗硫化返原性,与小配合试验胶料一样,分别在 150 和 190 ℃ 下测试胶料的硫化特性,并计算硫化返原率。大配合试验胶料的硫化特性见表 5 和 6。

表 5 大配合试验胶料 150 ℃×100 min 下的硫化特性

项 目	试验配方	生产配方
t_{10}/min	4.56	4.74
t_{90}/min	14.35	14.61
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.04	0.96
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	16.55	16.43
$M_{100}^{1)}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	16.16	15.16
硫化返原率 ²⁾ /%	2.51	8.23

注:同表 2。

表 6 大配合试验胶料 190 ℃×30 min 下的硫化特性

项 目	试验配方	生产配方
t_{10}/min	0.47	0.48
t_{90}/min	1.10	1.17
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	0.85	0.84
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	11.85	11.79
$M_{30}^{1)}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	10.64	8.71
硫化返原率 ²⁾ /%	11.00	28.13

注:同表 3。

从表 5 和 6 可以看出,大配合试验胶料的硫化特性与小配合试验结果基本一致,都表现出抗硫化返原剂 WK-901 具有明显的抗硫化返原效果。

2.3.2 物理性能

大配合试验胶料的物理性能见表 7。

从表 7 可以看出,大配合试验胶料性能与小

表 7 大配合试验胶料的物理性能

项 目	试验配方			生产配方		
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	61			62		
门尼焦烧时间(127 ℃)						
t_5/min	20.38			20.47		
t_{35}/min	26.32			26.44		
炭黑分散度/级	6.6			6.6		
硫化时间(150 ℃)/min	20	30	90	20	30	90
密度/(Mg·m ⁻³)	1.13			1.13		
邵尔 A 型硬度/度	64	64	64	64	64	64
100%定伸应力/MPa	3.4	3.2	3.3	3.4	3.2	2.8
300%定伸应力/MPa	17.6	17.9	17.3	17.9	17.6	15.8
拉伸强度/MPa	27.6	27.3	26.9	27.5	26.8	25.2
拉断伸长率/%	477	452	459	435	435	409
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	136			132		
压缩生热 ¹⁾ /℃	16.3	16.7	17.4	16.9	17.5	18.1
100 ℃×72 h 老化后						
邵尔 A 型硬度/度	68			69		
100%定伸应力/MPa	5.1			5.5		
拉伸强度/MPa	22.4			20.9		
拉断伸长率/%	294			261		
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	118			95		

注:同表 4。

配合试验结果基本一致,加入抗硫化返原剂 WK-901 的试验配方胶料物理性能更好,压缩生热降低,耐热老化性能提高。

2.4 工艺性能

采用试验配方胶料在双复合挤出机上试制 12R22.5 轮胎的复合胎面,试验配方胶料的工艺参数与生产配方胶料接近;挤出的胎面基部胶气孔少,无破边缺陷,几何尺寸稳定;试验配方胎面在成型过程中接头平整,无接头开裂缺陷。

2.5 成品试验

采用试验配方胶料试制一批 12R22.5 18PR 轮胎,并按 GB/T 4501—2008 进行室内耐久性试验。试验条件为:充气压力 930 kPa,额定负荷 3 550 kg,行驶速度 70 km·h⁻¹,按国家标准要求行驶 47 h 后,每 10 h 负荷率增大 10%,至 150%时不再增加,试验直至轮胎损坏为止。

试验轮胎和生产轮胎的累计行驶时间分别为 128.3 和 109.9 h,试验结束时轮胎状况均为花纹沟底裂。可以看出,试验轮胎的耐久性能明显优于生产轮胎,表明无内胎全钢载重子午线轮胎胎面基部胶中加入抗硫化返原剂 WK-901,可以明显提升成品轮胎的使用性能,减少肩空现象。

3 结论

在无内胎全钢载重子午线轮胎胎面基部胶中加入 0.5 份抗硫化返原剂 WK-901,可以明显减小胶料高温条件下的硫化返原率,改善胶料在过

硫及老化状态下的性能保持率,提升成品轮胎的耐久性能,减少肩空和冠空缺陷,降低三包退赔率,具有明显的经济效益和社会效益。

收稿日期:2014-03-19

Application of Anti-recovery Agent WK-901 in Tread Base Compound of Tubeless Truck and Bus Radial Tire

HU Lu-wei, YANG Li-wei, YANG Wei-jian, YUAN De-bin, HUANG Zhao-li

(Sichuan Kalevei Technology Co., Ltd., Jianyang 641400, China)

Abstract: The application of anti-recovery agent WK-901 in the tread base compound of tubeless truck and bus radial tire was investigated. The results showed that, by adding 0.5 phr anti-recovery agent WK-901 in the tread base compound, the anti-reversion property was improved significantly, the physical properties and thermal aging property were also improved, the heat build-up decreased, the endurance of the finished tire was improved and the shoulder separation problem was reduced.

Key words: anti-recovery agent; tubeless truck and bus radial tire; tread base compound; anti-reversion characteristic

普利司通 Dueler H/L Alenza Plus 豪华轮胎上市

中图分类号:TQ336.1;U463.341⁺.59 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2014年4月4日报道:

普利司通美洲轮胎运营公司(BATO)已推出其最新高速公路豪华轮胎——Dueler H/L Alenza Plus(见图1),装配于高级SUV、CUV和轻型卡车上。



图1 Dueler H/L Alenza Plus 轮胎

Dueler H/L Alenza Plus 轮胎提供 12.9 万 km 的胎面磨损里程保证。该款轮胎旨在提供绿色豪华驾驶概念,包括改善燃油经济性和减少尾气排放,且胎面胶包含 5% 的再生胶。

BATO 消费轮胎产品经理 Justin Hayes 称:

“在普利司通,所有的轮胎设计均是可靠的,为现代驾驶者提供智能操作的新技术,我们将最畅销轮胎之一的 Dueler H/L Alenza 性能进一步提升”。

为了提供终极奢华的驾驶体验,Dueler H/L Alenza Plus 轮胎可提供高速公路平稳驾驶性能、优异的操纵性能和值得信赖的全天候牵引力。Dueler H/L Alenza Plus 轮胎还具有如下特点:

- 精细调整的胎面花纹提供安静舒适的全天候驾驶环境;
- 时尚的设计与豪华车的外观相得益彰,包括独特的胎面花纹和经久不变的黑色胎侧,使外观持久亮丽;
- 普利司通环保产品设计理念,如部分使用回收材料,低滚动阻力提供更高的燃油效率和节约自然资源。

普利司通于 2004 年首次推出 Dueler H/L Alenza 轮胎,新一代 Dueler H/L Alenza Plus 轮胎于近期上市。该款轮胎共有 34 个规格,轮辋直径为 15~20 英寸。

(肖大玲摘译 吴淑华校)