

# 抗硫化返原剂在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用试验

李再琴,刘 强,焦清伟,单 振

(八亿橡胶有限责任公司,山东 枣庄 277800)

**摘要:**研究4种抗硫化返原剂在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明:添加多功能交联剂WY988胶料的硫黄用量减小,加工安全性能、抗硫化返原性能、物理性能和耐磨性能好,生热低,弹性模量( $G'$ )大;添加抗硫化返原剂WK901,PK900和VIVA77胶料的抗硫化返原性能依次降低, $G'$ 依次减小;添加抗硫化返原剂对胶料滚动阻力影响不大。

**关键词:**全钢载重子午线轮胎;胎面胶;抗硫化返原剂;抗硫化返原性能;弹性模量

**中图分类号:**TQ330.38<sup>+</sup>5;TQ336.1 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)08-22-04

胶料在高温硫化反应中或在较高贮存温度下,由于多硫键热降解而出现交联密度减小、交联键类型及其分布变化的现象称为硫化返原。硫化返原会导致胶料物理性能和动态力学性能降低、滞后损失增大<sup>[1-3]</sup>。

随着轮胎市场竞争日益激烈,消费者对轮胎性能的要求不断提高,改善轮胎胶料的抗硫化返原性能变得尤为重要。目前我国轮胎企业使用的抗硫化返原剂主要有抗硫化返原剂WK901, VIVA77, PK900和多功能交联剂WY988等。

抗硫化返原剂WK901和PK900的主要成分相同,均为1,3-双(柠糠酰亚胺甲基)苯。在长时间和高温硫化下,其通过经典的狄尔斯-阿尔德反应产生新的具有热稳定性的柔性碳-碳交联键以替代或补偿胶料硫化返原过程中被破坏的各种硫-硫交联键。

抗硫化返原剂VIVA77(主要成分为双马来酰亚胺)用于以硫黄为主体的硫化体系。在硫化返原过程中,其杂合交联键转换为两侧各有一个硫原子的六亚甲基基团,使橡胶分子链具有更好的弹性,耐动态屈挠性能提高。

多功能交联剂WY988[主要成分为1,6-双(N, N'-二苯并噻唑氨基甲酰二硫)-己烷]不但具有交

联作用,且兼具良好的抗硫化返原性能。其形成的交联键既具有硫-硫单键和双键的稳定性,又具有类似多硫键的柔顺性,在交联网络中引入柔性碳链,使胶料在硫化过程中形成稳定的交联网络,热稳定性和耐动态屈挠性能提高。

本工作进行几种抗硫化返原剂在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用试验,对比其胶料性能差异,为抗硫化返原剂的选用提供参考。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),STR20,泰国产品;炭黑N134,龙星化工股份有限公司产品;白炭黑,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;抗硫化返原剂WK901,武汉径河化工有限公司产品;抗硫化返原剂VIVA77,台州市黄岩东海化工公司产品;抗硫化返原剂PK900,山东阳谷华泰化工股份有限公司产品;多功能交联剂WY988,上海麒祥化工有限公司产品。

### 1.2 试验配方

配方如表1所示。由于多功能交联剂WY988参与硫化反应,因此A4配方减小了硫黄用量。

### 1.3 主要设备和仪器

XK-150型开炼机,广东湛江机械厂产品;门尼粘度仪、硫化仪、拉力测试机和DIN磨耗试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;邵氏A型

作者简介:李再琴(1987—),男,四川达州人,八亿橡胶有限责任公司助理工程师,学士,主要从事全钢载重子午线轮胎配方设计与胶料混炼工艺研究。

表1 试验配方

组 分	配方编号				
	A1	A2	A3	A4	A5
硫黄	1	1	1	0.7	1
促进剂TBBS	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
抗硫化返原剂WK901	0.5	0	0	0	0
抗硫化返原剂VIVA77	0	0.5	0	0	0
抗硫化返原剂PK900	0	0	0.5	0	0
多功能交联剂WY988	0	0	0	0.5	0

注:其余组分和用量为NR 100,炭黑和白炭黑 53,氧化锌 3.5,硬脂酸 2,防老剂 3,其他 2。

硬度计和老化箱,江都市腾达试验仪器厂产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品。

#### 1.4 混炼工艺

胶料混炼在开炼机上分两段进行。一段混炼的加料顺序为:NR→小料→炭黑和白炭黑→混炼均匀→下片,停放8 h。二段混炼的加料顺序为:一

段混炼胶→硫黄、促进剂和抗硫化返原剂→打三角包→薄通6次→下片。

#### 1.5 性能测试

胶料性能按照相应国家标准进行测试。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 抗硫化返原剂的理化性质

抗硫化返原剂的理化性质如表2所示。

从表2可以看出:抗硫化返原剂WK901, VIVA77和PK900的初熔点和终熔点比较接近,灰分质量分数略有差异;多功能交联剂WY988的熔点较高。4种产品的理化性质均满足企业标准指标。

#### 2.2 混炼胶性能

混炼胶性能如表3所示。

从表3可以看出:与空白(A5配方)胶料相比,

表2 抗硫化返原剂的理化性质

项 目	抗硫化返原剂WK901	抗硫化返原剂VIVA77	抗硫化返原剂PK900	多功能交联剂WY988	企业标准
外观	浅白色颗粒	浅白色粉末	浅白色颗粒	白色至黄色粉末	
初熔点/℃	80.7	82.4	83.4		≥75
终熔点/℃	84.5	87.9	88.3		80~90
熔点/℃				95.0	≥90
加热减量[(43~47)℃×2 h]/%	0.37	0.69	0.20		≤1.00
灰分质量分数(800℃灼烧至恒质量)×10 <sup>2</sup>	0.03	0.13	0.11	0.20	≤0.30

表3 混炼胶性能

项 目	配方编号				
	A1	A2	A3	A4	A5
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	73	71	72	74	74
门尼焦烧时间 $t_5$ (127℃)/min	18.7	18.6	18.5	21.3	18.1
硫化仪数据(161℃)					
$F_L$ /(dN·m)	2.27	2.56	2.59	2.67	2.70
$F_{max}$ /(dN·m)	17.69	17.46	17.43	18.61	17.67
$t_{30}$ /min	2.21	2.38	2.35	2.49	2.40
$t_{60}$ /min	2.80	2.86	2.80	2.84	2.87
$t_{90}$ /min	5.07	4.23	3.96	4.28	4.22
$t_{R97}^{1)}$ /min	22.84	18.96	19.16	27.70	14.78

注:1)转矩达到 $F_{max}$ 后再下降至97% $F_{max}$ 的时间。

添加4种抗硫化返原剂胶料的门尼粘度差异不大;添加多功能交联剂WY988胶料的门尼焦烧时间最长,加工安全性能最好;添加抗硫化返原剂

WK901, VIVA77和PK900胶料的门尼焦烧时间相当。

从表3还可以看出:与空白胶料相比,添加抗硫化返原剂WK901, VIVA77和PK900胶料的 $F_{max}$ 相当,交联密度相近;添加多功能交联剂WY988胶料的 $F_{max}$ 较大,说明交联剂WY988参与了硫化反应,形成了稳定的交联网络;5种胶料硫化速度接近。

用 $t_{R97}$ 表征胶料的抗硫化返原性能是目前普遍采用的方法。 $t_{R97}$ 越长,胶料的抗硫化返原性能越好。从表3还可以看出:与空白胶料相比,添加4种抗硫化返原剂胶料的 $t_{R97}$ 较长,抗硫化返原性能有不同程度提高;其中,添加多功能交联剂WY988胶料的 $t_{R97}$ 最长,抗硫化返原性能最好,添加其他3种抗硫化返原剂胶料的抗硫化返原性能高低顺序为WK901胶料、PK900胶料、VIVA77胶料。

2.3 硫化胶性能

2.3.1 物理性能

硫化胶性能如表4所示。

从表4可以看出:与空白胶料相比,添加4种抗硫化返原剂胶料的硬度、定伸应力和拉伸强度相差不大;添加多功能交联剂WY988胶料的生热较

表4 硫化胶物理性能

项 目	配方编号														
	A1			A2			A3			A4			A5		
硫化时间(151℃)/min	30	40	60	30	40	60	30	40	60	30	40	60	30	40	60
邵尔A型硬度/度	67	66	65	65	65	65	66	65	66	64	64	64	65	65	66
100%定伸应力/MPa	2.8	2.8	2.8	2.8	2.9	2.8	3.0	2.9	2.8	2.9	2.8	2.9	2.8	2.8	2.8
300%定伸应力/MPa	14.4	15.1	15.0	15.0	15.2	14.7	15.1	15.4	14.0	14.7	15.0	15.8	14.7	14.9	14.7
拉伸强度/MPa	29.1	29.3	29.3	29.2	27.7	27.3	28.0	27.9	27.0	29.0	28.6	28.0	28.2	28.8	26.9
拉伸伸长率/%	520	506	506	520	483	485	501	483	487	526	502	476	517	519	483
拉断永久变形/%	20	16	16	20	16	16	17	16	17	18	18	16	18	19	18
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	102			103			106			100			108		
回弹值/%	47			46			44			46			44		
压缩疲劳温升 <sup>1)</sup> /℃	25			24			26			23			25		
相对磨损体积/mm <sup>3</sup>		105			100			104			98			103	
密度/(Mg·m <sup>-3</sup> )	1.118			1.118			1.115			1.118			1.116		
100℃×48h老化后															
邵尔A型硬度/度	71			69			71			71			69		
100%定伸应力/MPa	3.8			3.6			3.6			3.9			3.9		
300%定伸应力/MPa	19.1			17.9			17.8			19.1			17.9		
拉伸强度/MPa	24.2			23.6			25.1			23.4			24.7		
拉伸伸长率/%	372			378			409			347			407		
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	56			59			104			53			54		
回弹值/%	49			48			45			48			46		
压缩疲劳温升 <sup>1)</sup> /℃	24			25			26			23			26		
相对磨损体积/mm <sup>3</sup>		128			129			131			128			124	
密度/(Mg·m <sup>-3</sup> )	1.116			1.116			1.116			1.115			1.117		

注:1)温度 (55±1)℃,冲程 (4.45±0.03)mm,时间 25min,预应力 (1±0.03)MPa。

低,耐磨性能较好;添加4种抗硫化返原剂胶料的耐热老化性能差异不大。

2.3.2 动态力学性能

用RPA2000橡胶加工分析仪对硫化胶进行动态力学性能测试,考察抗硫化返原剂对胶料弹性模量( $G'$ )和损耗因子( $\tan\delta$ )的影响,结果如表5—7所示。

从表5—7可以看出:与空白胶料相比,添加4种抗硫化返原剂胶料的 $G'$ 总体增大;添加多功能

表5 不同温度下硫化胶的动态力学性能

项 目	配方编号				
	A1	A2	A3	A4	A5
温度60℃					
$G'$ /kPa	1 287.70	1 244.42	1 294.91	1 334.46	1 289.68
$\tan\delta$	0.204	0.203	0.213	0.201	0.202
温度80℃					
$G'$ /kPa	1 277.49	1 252.13	1 282.40	1 333.51	1 279.20
$\tan\delta$	0.193	0.190	0.199	0.191	0.194

表6 不同应变下硫化胶的动态力学性能

项 目	配方编号				
	A1	A2	A3	A4	A5
应变0.5%					
$G'$ /kPa	1 477.74	1 462.32	1 472.86	1 548.93	1 462.18
$\tan\delta$	0.207	0.207	0.215	0.207	0.207
应变1.0%					
$G'$ /kPa	1 245.84	1 225.55	1 245.49	1 301.08	1 239.36
$\tan\delta$	0.200	0.202	0.204	0.200	0.200

表7 频率为10 Hz时硫化胶的动态力学性能

项 目	配方编号				
	A1	A2	A3	A4	A5
$G'$ /kPa	1 597.84	1 552.10	1 595.13	1 654.64	1 578.20
$\tan\delta$	0.237	0.236	0.239	0.241	0.234

交联剂WY988胶料的 $G'$ 最大,添加其他3种抗硫化返原剂胶料的 $G'$ 从大到小总体排序为WK901胶料、PK900胶料、VIVA77胶料;5种胶料60℃时的 $\tan\delta$ 相近,说明滚动阻力接近。

### 3 结论

(1) 添加多功能交联剂WY988胶料的加工安全性和抗硫化返原性能最好, 添加其他3种抗硫化返原剂胶料的抗硫化返原性能的高低顺序为WK901胶料、PK900胶料、VIVA77胶料。

(2) 添加0.5份多功能交联剂WY988, 同时减小硫黄用量的胶料交联密度大、物理性能好、生热低、耐磨性能好。

(3) 添加多功能交联剂WY988胶料的 $G'$ 最大, 添加其他抗硫化返原剂胶料的 $G'$ 大小顺序为

WK901胶料、PK900胶料、VIVA77胶料; 添加抗硫化返原剂对胶料滚动阻力影响不大。

#### 参考文献:

- [1] 黄琛, 范汝良, 张隐西. 硫化返原对NR硫化胶结构与性能的影响[J]. 橡胶工业, 2001, 48(2): 69-74.
- [2] 温煜明, 张涛. 用FTIR研究NR硫化返原过程和新型抗硫化返原剂Z-500作用机理[J]. 橡胶工业, 2005, 52(8): 453-458.
- [3] 董凌波, 于志勇, 马海民, 等. 不同硫化体系对轮胎胎肩垫胶抗硫化返原性能的影响[J]. 轮胎工业, 2013, 33(4): 232-236.

收稿日期: 2018-01-16

## Application Experiment of Anti-reversion Agent on TBR Tire Tread

LI Zaiqin, LIU Qiang, JIAO Qingwei, SHAN Zhen

(Bayi Rubber Co., Ltd., Zaozhuang 277800, China)

**Abstract:** Application of four kinds of anti-reversion agents in TBR tire tread was studied in this paper. The results showed that, the compound with multi-functional crosslinking agent WY988 and reduced sulfur dosage had good processing safety performance, anti-reversion characteristic, physical properties and wear resistance, low heat build-up and high elastic modulus ( $G'$ ). The anti-reversion property and  $G'$  of the compounds containing anti-reversion agent WK901, PK900 and VIVA77 decreased in turn. Addition of anti-reversion agent had little effect on the rolling resistance of the compound.

**Key words:** TBR tire; tread; anti-reversion agent; anti-reversion characteristic; elastic modulus

### 橡胶行业多项新制修订国家标准批准实施

中图分类号: TQ336.1; T-652.1 文献标志码: D

国家质量监督检验检疫总局和国家标准化管理

委员会近期批准了多项国家标准, 其中《丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)》等11项与橡胶行业相关的新制修订国家标准(如表1所示)即将实施。

表1 近期批准实施的橡胶行业新制修订国家标准

标准号	名称	代替标准号	实施日期
GB/T 1683—2018	硫化橡胶 恒定形变压缩永久变形的测定方法		2018年9月1日
GB/T 3511—2018	硫化橡胶或热塑性橡胶 耐候性	GB/T 3511—2008	2018年9月1日
GB/T 35804—2018	硫化橡胶或热塑性橡胶 耐臭氧龟裂 测定试验箱中臭氧浓度的试验方法		2018年9月1日
GB/T 35807—2018	硫化橡胶 热扩散系数的测定 闪光法		2018年9月1日
GB/T 35819—2018	天然橡胶生产良好操作规范		2018年9月1日
GB/T 35858—2018	硫化橡胶 盐雾老化试验方法		2018年9月1日
GB/T 14837.3—2018	橡胶和橡胶制品 热重分析法测定硫化胶和未硫化胶的成分 第3部分: 抽提后的烃橡胶、卤化橡胶、聚硅氧烷类橡胶		2018年10月1日
GB/T 15904—2018	橡胶 聚异戊二烯含量的测定	GB/T 15904—1995	2018年10月1日
GB/T 22157—2018	声学 测量道路车辆和轮胎噪声的试验车道技术规范	GB/T 22157—2008	2018年10月1日
GB/T 36089—2018	丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)		2018年10月1日
GB/T 18241.3—2018	橡胶衬里 第3部分: 浮选机衬里	GB/T 18241.3—2000	2018年12月1日

(本刊编辑部)