

多功能交联剂WY9188对全钢载重子午线轮胎胎面胶性能的影响

武文杰, 李海, 王颖悟

(上海麒祥化工科技有限公司, 上海 200127)

摘要:研究多功能交联剂WY9188对全钢载重子午线轮胎胎面胶性能的影响,并与交联剂HV-268和WK901进行对比。结果表明,与未加交联剂的胶料相比,加入3种交联剂均可改善胶料的抗硫化返原性、物理性能、动态力学性能和耐磨性,其中交联剂WY9188具有较为突出的综合优势,当其用量为0.5份时,胶料具有较好的物理性能,且能很好地平衡轮胎的抗湿滑性、滚动阻力和耐磨性。

关键词:多功能交联剂;全钢载重子午线轮胎;胎面胶;抗硫化返原性;动态力学性能;耐磨性

中图分类号:TQ330.38⁺5;U463.341⁺.3/.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2018)00-0000-06

随着交通运输业的快速发展,国内外全钢载重子午线轮胎的需求量日益增加。但是,欧盟REACH法规以及美国“双反”政策对我国轮胎出口设置了贸易壁垒,迫使我国轮胎产业进行升级,如今全钢载重子午线轮胎不仅要求具备较好的物理性能,同时对其磨损、滚动阻力和抗湿滑性提出了较高的要求。

多功能交联剂WY9188的化学名称为1,6-双(N,N'-二苯并噻唑氨基甲酸酐二硫)-己烷,其两侧基团与促进剂TBzTD较为接近,中间参与交联的部分为硫代己烷基,在橡胶硫化网络中引入六亚甲基基团,其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,有助于形成稳定的交联网络,胶料中C—C交联键的数量和相对键能增大,从而提高了胶料的热稳定性^[1]。多功能交联剂HV-268的主要化学成分为双马来酰亚胺,其与橡胶的反应与硫化反应同时进行,形成的C—C交联键缺乏柔性,数量少;在硫化过程中大部分发生自聚反应被消耗掉,只有很少部分与分子链反应形成C—C交联键,对硫化返原作用影响较小^[2]。多功能交联剂WK901的主要化学成分为1,3-双(柠康酐

亚胺甲基)苯,在胶料出现返原产生共轭二烯时其与共轭双键进行Diels-Alder反应;缺点是反应初期胶料的抗硫化返原性并不好,到反应后期胶料的抗硫化返原性才会变得突出^[3]。

本工作主要研究多功能交联剂WY9188对全钢载重子午线轮胎胎面胶性能的影响,并与多功能交联剂HV-268和WK901进行对比,同时探讨多功能交联剂WY9188在胎面胶中的最佳用量,为胎面胶配方设计提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SCR5,云南农垦集团有限责任公司产品。炭黑N234,卡博特炭黑有限公司产品。多功能交联剂:WY9188,上海麒祥化工科技有限公司产品;HV-268,山西省化工研究所产品;WK901,武汉径河化工有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

1.3 主要设备和仪器

VR-7130型密炼机和87-M-3104型开炼机,美国法雷尔有限公司产品;10-80-pcd-3L型平板硫化机,磐石油压工业有限公司产品;MV-3000型门尼粘度仪、M-3000A型硫化仪、TCS-2000型拉力试验机和RH-2000型压缩生热试验机,高特威

作者简介:武文杰(1991—),男,山西榆次人,上海麒祥化工科技有限公司工程师,硕士,主要从事产品的应用开发和技术支持工作。

E-mail:627424112@qq.com

表1 试验配方 份

组 分	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
硫黄	1.1	1.1	1.1	0.8	0.6	0.6	0.5
促进剂NS	1.4	1.4	1.4	1.2	1	1	1
HV-268	0	1.5	0	0	0	0	0
WK901	0	0	1.5	0	0	0	0
WY9188	0	0	0	0.5	0.8	1	1.5

注：配方其余组分和用量为NR 100，炭黑N234 50，氧化锌 3.5，硬脂酸 2，防护蜡9332F 1，防老剂RD 1，防老剂4020 1.5。

尔检测仪器有限公司产品；VR-7130型动态力学分析仪，日本上岛株式会社产品；MZ-4060型DIN磨耗试验机，江苏明珠试验机械有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料分两段混炼，一段混炼在密炼机中进行，初始温度为80℃，转子转速为80 r·min⁻¹，混炼时间为4.5 min，加料顺序为：NR→1/2炭黑→氧

化锌、硬脂酸、防老剂RD、防老剂4020和防护蜡9332F→另1/2炭黑→扫车→排胶(155℃)；二段混炼在密炼机中进行，初始温度为70℃，转子转速为40 r·min⁻¹，加料顺序为：一段混炼胶→硫黄、促进剂、多功能交联剂→排胶(95℃)。胶料在开炼机上包辊翻炼3次，下片，停放24 h后进行硫化，硫化条件为150℃×30 min。

1.5 性能测试

动态力学性能：采用拉伸模式，温度扫描测试条件为：温度范围 -60~+80℃，应变 0.2%，频率 10 Hz。

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 硫化特性

胶料的硫化特性如表2所示。

表2 胶料的硫化特性

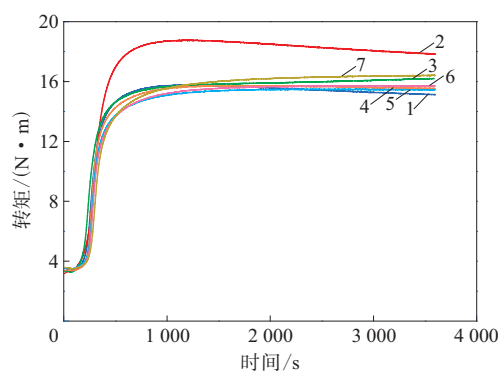
项 目	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	92	91	93	97	95	95	94
门尼焦烧时间(125℃)/min							
<i>t</i> ₅	22.4	19.1	19.6	27.6	28.3	28.3	28.9
<i>t</i> ₃₅	26.7	26.1	23.6	30.5	31.6	31.4	32.4
<i>t</i> _{s1}	3.3	2.4	2.8	3.1	3.5	3.8	3.9
<i>t</i> ₉₀	8.0	8.7	9.4	8.8	10.0	10.9	13.0
151℃硫化仪数据							
<i>F</i> _L /(N·m)	3.2	2.8	3.1	2.7	3.1	3.2	3.1
<i>F</i> _{max} /(N·m)	15.8	18.8	16.2	15.7	15.5	15.7	16.4
<i>R</i> ₉₅ /min	57.9	52.8	0	66.0	0	0	0
<i>R</i> ₉₇ /min	43.1	40.1	0	60.0	0	0	0
<i>t</i> _{s1} /min	1.1	1.1	1.0	1.2	1.3	1.3	1.4
<i>t</i> ₉₀ /min	2.3	2.7	2.5	2.3	2.6	2.8	3.2
170℃硫化仪数据							
<i>F</i> _L /(N·m)	2.8	2.8	2.8	2.9	2.9	3.0	3.0
<i>F</i> _{max} /(N·m)	13.6	15.9	14.6	13.8	13.2	13.6	14.3
<i>R</i> ₉₅ /min	11.0	9.9	0	13.7	20.3	26.2	0
<i>R</i> ₉₇ /min	9.0	8.3	8.9	10.5	14.7	17.9	34.4

注：*R*₉₅和*R*₉₇分别表示胶料过硫后转矩达到*F*_{max}的95%和97%时所需的时间，数值为0表示未发生硫化返原。

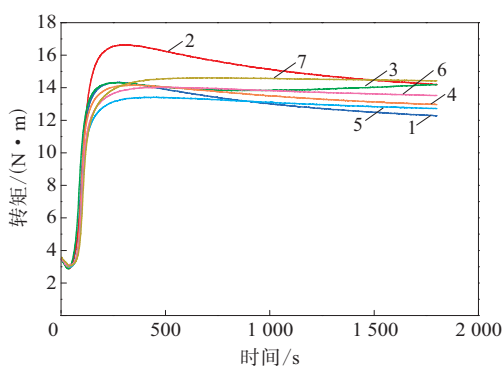
从表2可以看出：与未加交联剂的胶料相比，交联剂HV-268和WK901胶料的焦烧时间变化不明显，交联剂WY9188胶料的焦烧时间略有延长，交联剂WY9188用量对胶料焦烧时间的影响不大；交联剂HV-268胶料的*F*_{max}增大，这可能是因为交联剂HV-268在硫化开始即参与反应，形成了C—C交联键，虽然交联剂HV-268会和硫黄反应使得

交联密度减小，但是C—C键的形成补偿了硫黄减少引起的交联密度减小，因此*F*_{max}增大；比较5[#]和6[#]配方，仅交联剂WY9188用量存在差异，胶料的硫化特性并无明显差异；随着交联剂WY9188用量增大、硫黄用量减小，胶料的转矩变化不大；硫化温度升高，胶料的转矩整体减小。

不同硫化温度下胶料的硫化曲线见图1。



(a) 151 °C



(b) 170 °C

配方编号: 1—1[#]; 2—2[#]; 3—3[#]; 4—4[#]; 5—5[#]; 6—6[#]; 7—7[#]。

图1 不同硫化温度下胶料的硫化曲线

从图1可以看出: 在151 °C下硫化时, 交联剂HV-268胶料的抗硫化返原性不好, 而交联剂WK901和WY9188胶料的抗硫化返原性很好; 当交联剂WY9188用量大于0.8份时, 胶料的抗硫化返原性优异; 在170 °C下硫化时, 交联剂WY9188胶料的抗硫化返原性优于交联剂HV-268胶料及相同用量的交联剂WK901胶料。交联剂WK901胶料在硫化返原后期扭矩明显增大, 这与交联剂WK901胶料的抗硫化返原机理有关, 交联剂WK901在硫化返原初期并不参与反应, 随着硫化时间的延长, 出现共轭二烯时交联剂WK901与共轭双键进行Diels-Alder反应, 形成C—C单键, 因此, 在硫化返原初期, 胶料的抗硫化返原性并不好, 直到硫化返原后期, 胶料的抗硫化返原性才变得突出。

2.2 物理性能

硫化胶的物理性能如表3所示。

从表3可以看出, 与未加交联剂的胶料相比, 交联剂HV-268胶料的定伸应力增大, 交联剂WK901胶料老化后的定伸应力增大, 交联剂WY9188对胶料定伸应力的影响很小, 长时间老化后定伸应力保持率较大。分析认为: 交联剂HV-

表3 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
邵尔A型硬度/度	66	69	68	66	67	68	67
100%定伸应力/MPa	2.8	3.2	3.0	3.0	2.8	2.9	3.1
300%定伸应力/MPa	13.6	15.3	14.1	14.3	13.7	13.9	14.4
拉伸强度/MPa	27.2	26.8	25.8	26.5	26.7	26.5	26.7
拉断伸长率/%	513	476	476	491	501	489	482
100 °C × 96 h 老化后							
邵尔A型硬度/度	70	71	70	69	68	67	70
100%定伸应力/MPa	3.8	4.2	4.6	3.6	3.1	3.2	3.4
300%定伸应力/MPa	15.6	17.7	18.3	15.0	13.6	14.1	15.2
拉伸强度/MPa	17.2	19.0	19.6	18.2	19.1	20.0	22.2
拉断伸长率/%	330	331	320	357	408	414	427
拉伸性能保持率 ¹⁾ /%	41	49	51	50	58	64	74
100 °C × 144 h 老化后							
邵尔A型硬度/度	69	72	71	69	68	68	69
100%定伸应力/MPa	3.9	4.2	4.8	3.4	3.0	3.2	3.3
300%定伸应力/MPa	—	—	—	13.9	12.5	12.8	13.2
拉伸强度/MPa	11.5	14.8	14.2	15.2	14.4	14.1	15.5
拉断伸长率/%	240	276	245	331	345	332	346
拉伸性能保持率 ¹⁾ /%	20	32	28	39	37	36	42

注: 1) 拉伸性能保持率=(老化后拉伸强度×老化后拉断伸长率)/(老化前拉伸强度×老化前拉断伸长率)×100%。

268与橡胶的反应是与硫化反应同时进行的,且形成了较多的C—C单键,使胶料的定伸应力增大;交联剂WK901在老化反应进行一段时间后参与反应,形成了C—C单键,补偿交联密度的损失,因此老化后胶料的定伸应力增大,交联剂WY9188在老化过程中引入了 $S_x-(CH_2)-S_x$,有效阻止了多硫键降解引起的交联密度减小,使胶料的定伸应力一直保持在较高的水平。

从表3还可以看出:与未加交联剂的胶料相比,3种交联剂对胶料拉伸强度的影响较小,老化后拉伸强度保持较好,其中交联剂WY9188胶料的

拉伸性能保持率最大,在一定老化程度内,随着交联剂WY9188用量的增大,胶料的拉伸性能保持率呈增大趋势,长时间老化后胶料的拉伸性能保持率随交联剂WY9188用量的增大而基本不变;对比5[#]和6[#]配方,多加0.2份交联剂WY9188对胶料老化前后的物理性能影响并不大;在不同的老化时间下,加入0.5份交联剂WY9188的胶料老化后拉伸性能保持率较大。

2.3 动态力学性能

硫化胶的动态力学性能如表4所示, $\tan\delta$ 为损耗因子, E' 为弹性模量。

表4 硫化胶的动态力学性能

项 目	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
老化前							
$\tan\delta$							
0 ℃	0.135	0.130	0.133	0.136	0.140	0.137	0.130
60 ℃	0.094	0.096	0.089	0.090	0.101	0.103	0.104
E'/MPa							
-20 ℃	35.47	47.76	46.21	39.67	43.22	42.58	41.91
0 ℃	24.36	33.45	32.03	27.33	29.69	29.39	29.35
20 ℃	19.13	26.70	24.89	21.39	23.08	22.90	23.13
100 ℃×96 h老化后							
$\tan\delta$							
0 ℃	0.136	0.125	0.127	0.135	0.139	0.136	0.133
60 ℃	0.100	0.103	0.104	0.100	0.106	0.101	0.101
E'/MPa							
-20 ℃	45.48	53.12	48.74	43.02	44.86	43.86	45.89
0 ℃	31.14	37.44	33.97	29.77	30.96	30.42	31.97
20 ℃	24.31	30.04	27.04	23.40	24.06	23.85	25.20
100 ℃×144 h老化后							
$\tan\delta$							
0 ℃	0.158	0.147	0.142	0.151	0.153	0.146	0.149
60 ℃	0.121	0.106	0.116	0.102	0.109	0.103	0.104
E'/MPa							
-20 ℃	50.26	53.29	51.27	43.84	44.15	45.28	48.81
0 ℃	32.07	35.30	34.08	28.97	28.96	29.89	32.63
20 ℃	23.95	27.21	26.51	22.19	21.80	22.56	24.86

从表4可以看出:与未加交联剂的胶料相比,3种交联剂对老化前胶料在0和60 ℃时的 $\tan\delta$ 影响不大,老化144 h后胶料在0和60 ℃时的 $\tan\delta$ 均略有减小;交联剂WY9188在平衡0和60 ℃时的 $\tan\delta$ 方面较交联剂HV-268和WK901更优,其中4[#]配方胶料在0 ℃时的 $\tan\delta$ 较大,而在60 ℃时的 $\tan\delta$ 较小,这主要与交联剂对交联键的补偿以及交联密度的影响有关。老化前交联剂HV-268和WK901

胶料的弹性模量明显增大,老化后仍保持在较高水平,交联剂WY9188胶料老化前后的弹性模量变化较小。5[#]和6[#]配方胶料相比,多加0.2份交联剂WY9188对胶料动态力学性能的影响较小;与4[#]配方胶料相比,5[#]和7[#]配方胶料的生热略高,可见采用0.5份交联剂WY9188替代部分硫黄可以降低生热和滚动阻力,但进一步增大交联剂WY9188用量并没有对胶料的滚动阻力和生热产生积极影响。

2.4 压缩生热

硫化胶的压缩生热如表5所示。

从表5可以看出,胶料的压缩生热与动态力学性能分析测试的老化前60 ℃时的tanδ的变化规律基本一致,添加0.8份以下交联剂WY9188胶料的压缩温升和永久变形均比未加和加入交联剂HV-268和WK901的胶料低,其中4[#]配方胶料在压缩温升和永久变形方面均具备优势。

表5 硫化胶的压缩生热

项 目	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
底部温升/℃	21.5	22.1	21.3	20.7	20.9	21.9	22.1
永久变形/%	2.37	2.37	2.77	1.78	1.93	1.98	2.37

注:冲程 4.45 mm,负荷 1 MPa,频率 30 Hz,温度 55 ℃,时间 25 min。

2.5 耐磨性

硫化胶的耐磨性如表6所示。

从表6可以看出,与未加交联剂的胶料相比,老化前3种交联剂胶料的耐磨性均略微下降,老化后耐磨性有所改善,其中交联剂HV-268和WK901的改善效果不明显,交联剂WY9188的改善效果与其添加量密切相关,随着交联剂WY9188用量的增大,老化后胶料的磨耗量均先增大后减小,其中4[#]和7[#]配方胶料老化后的耐磨性均有一定改善。

老化时间对硫化胶耐磨性的影响见图2。

表6 硫化胶的DIN磨耗量 cm³

项 目	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
老化前	0.119 1	0.127 7	0.126 0	0.120 1	0.121 1	0.125 1	0.126 9
100 ℃×2 d老化后	0.153 9	0.152 1	0.150 7	0.148 8	0.152 1	0.154 7	0.144 0
100 ℃×4 d老化后	0.168 7	0.164 8	0.154 2	0.152 8	0.155 1	0.157 1	0.150 5
100 ℃×6 d老化后	0.194 8	0.186 2	0.181 6	0.176 9	0.192 4	0.191 3	0.177 3

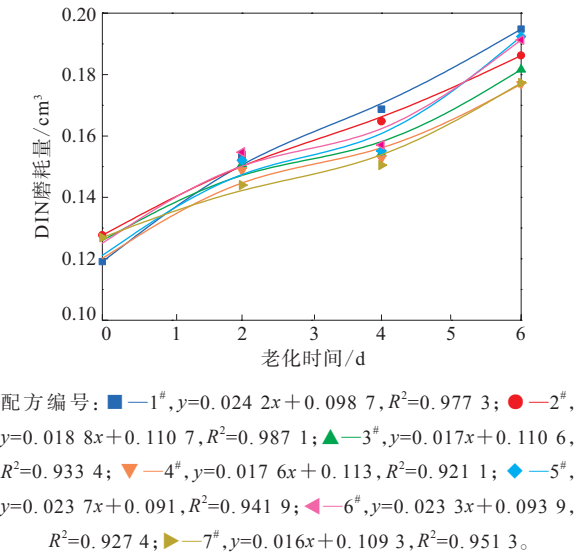


图2 老化时间对硫化胶耐磨性的影响

从图2可以看出,硫化胶的DIN磨耗量随老化时间的延长而呈现较好的线性关系,老化后4[#]和7[#]

配方胶料的耐磨性较优。从线性关系中推测,随着老化时间的延长,4[#]和7[#]配方胶料的耐磨性优势会有进一步体现。同时从经济性考虑,选择添加0.5份交联剂WY9188并适当调整硫化体系,可以获得较优的耐磨性。

2.6 工艺性能

各配方胶料的工艺性能均较好,混炼时吃粉较快,包辊性好,混炼胶中填料的分散性好;胶料的成型性能较优,硫化时的流动性好,硫化后样品表面光洁、缺陷较少。

3 结论

(1) 与交联剂HV-268和WK901胶料相比,交联剂WY9188胶料具有较好的焦烧安全性,同时胶料的 t_{90} 变化不大,高温下的抗硫化返原性较优;经过不同时间老化后,交联剂WY9188胶料的拉伸性能保持率较大,且在保持抗湿滑性和降低滚动阻

力方面优势更明显。

(2) 与未加交联剂的胶料相比,老化后加入3种交联剂的胶料的耐磨性均有所改善,其中交联剂HV-268和WK901的改善效果不明显,交联剂WY9188的改善效果与其添加量密切相关,当加入0.5或1.5份交联剂WY9188时,胶料的耐磨性较优。

(3) 添加0.5份交联剂WY9188的胶料在硫化特性、物理性能、动态力学性能以及耐磨性上优势明显,同时0.5份的用量在成本方面更具优势。

参考文献:

- [1] 李健,苏普文. 多功能交联剂WY988在全钢载重子午线轮胎胎肩垫胶中的应用[J]. 橡胶科技,2015,13(9):23-25.
- [2] Datta R N, Talma A G. Comparative Studies on the Crosslinking Reaction of Bis-Maleimides and Bis-Citraconimides in Squalene and Natural Rubber[J]. Rubber Chem. Technol., 1998, 71(5):1073-1086.
- [3] Datta R N. New Rubber Chemical for Improved Reversion Resistance[J]. K. G. K., 1996, 49(10):671-677.

收稿日期:2017-12-28

Effect of Multifunctional Crosslinking Agent WY9188 on Properties of Tread Compound of All-steel Truck and Bus Radial Tire

WU Wenjie, LI Hai, WANG Yingwu

(Shanghai CheeShine Chemicals Co. Ltd., Shanghai 200127, China)

Abstract: The effect of multifunctional crosslinking agent WY9188 on the properties of tread compound of all-steel truck and bus radial tire was investigated, and compared with crosslinking agent HV-268 and WK901. The results showed that, compared to the compound without crosslinking agents, the anti-reversion property, physical properties, dynamic mechanical property and wear resistance of the compound with three crosslinking agents were all improved. The crosslinking agent WY9188 had an outstanding comprehensive advantage. When the addition level of crosslinking agent WY9188 was 0.5 phr, the compound possessed better physical properties and good balance between wet skid resistance, rolling resistance and abrasion resistance of the tire.

Key words: multifunctional crosslinking agent; all-steel truck and bus radial tire; tread compound; anti-reversion property; dynamic mechanical property; abrasion resistance