

# 抗硫化返原剂 Perkalink 900 在载重子午线轮胎中的应用

张碧俊

(华南橡胶轮胎有限公司, 广东 番禺 511400)

**摘要:**介绍了抗硫化返原剂 Perkalink 900 抗硫化返原作用机理;对不同硫化体系的载重子午线轮胎胶料进行抗硫化返原剂 Perkalink 900 的应用对比试验。试验结果表明,抗硫化返原剂 Perkalink 900 在不改变硫化胶初始物理性能的前提下,对处于返原情况下的硫化胶有以下显著作用:提高物理性能保持率;降低压缩生热、延长压缩爆破时间;提高耐磨性能。

**关键词:**抗硫化返原剂;硫化返原;载重子午线轮胎

**中图分类号:**TQ330.38<sup>+2</sup>;U463.341<sup>+3</sup> **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8171(2002)04-0217-04

随着高速公路的发展以及对环保重视程度的不断提高,载重子午线轮胎的使用率正在逐年上升。由于载重子午线轮胎行驶速度快、负荷大,且大量使用 NR,使得胶料在硫黄硫化过程以及使用过程中出现不同程度的硫化返原现象。通常,硫化返原是指在硫化温度过高、硫化时间过长以及长期在高温条件下使用时,硫化胶的物理性能逐渐降低的过程<sup>[1]</sup>。对于载重子午线轮胎,在硫化过程中很容易出现硫化不均的问题,在使用过程中由于行驶速度快、负荷量大,使得轮胎使用温度相对过高,以上两种情况都可能导致硫化胶交联网络降解,加之 NR 本身抗返原性能较差,最终导致硫化胶拉伸强度、定伸应力和硬度降低,扯断伸长率增大,生热速度加快,出现发粘现象<sup>[2]</sup>。

长期以来,配方设计人员,特别是载重子午线轮胎配方设计人员一直在寻找解决上述问题的办法。最简单的办法是采用低温硫化,但低温硫化时间长、生产效率低,且交联产生的是多硫键,硫化胶缺乏热稳定性,不能解决载重子午线轮胎在使用过程中产生的硫化返原问题。为解决硫化返原问题而不降低生产效率,配方设计人员采用有效或半有效硫化体系来替代传统硫化体系,即应用高促进剂/硫黄用量比或采用硫给予体以减小

多硫键的生成数量<sup>[3]</sup>。因为双硫键和单硫键具有较高的热稳定性,所以抗硫化返原性得到了提高,这一硫化体系在大中型轮胎等 NR 厚制品中都得到了广泛应用,但对载重子午线轮胎配方设计人员而言,该硫化体系不仅牺牲了硫化胶的动态性能,而且有损胶料的焦烧安全性,使得胶料在压延、挤出过程中易出现焦烧问题,最终导致成型困难。更重要的是,载重子午线轮胎是采用镀黄铜钢丝帘线作为骨架材料,这种硫化体系总硫含量低、硫化速度快,难以与镀黄铜钢丝形成稳定结合,故不适宜用在与钢丝帘线粘合的胶料中。

对载重子午线轮胎胶料配方而言,最理想的硫化体系是:强化抗硫化返原性,但又不能影响硫化胶所期望获得的物理性能,当然焦烧性能、硫化速率也不能受到影响,更重要的是不能影响胶料与钢丝帘线的粘合性能,即钢丝帘布胶料中的总硫含量不能太低。

Perkalink 900 是一种具有独特结构的新型化学助剂,化学名称为 1,3-双(柠糠酰亚胺甲基)苯,结构式见图 1。

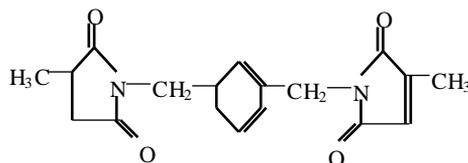


图1 Perkalink 900 化学结构式

**作者简介:**张碧俊(1963-),男,安徽安庆人,华南橡胶轮胎有限公司工程师,硕士,主要从事子午线轮胎配方设计工作。

Perkalink 900 是以一种新的方式——交联补偿来加强抗返原作用的。当返原发生时, Perkalink 900 就产生对热稳定的碳-碳交联键, 从而补偿了胶料中对热不稳定的多硫键的损失, 使得硫化胶的交联密度、物理性能都能保持不变<sup>[4]</sup>。由于 Perkalink 900 在发生返原时, 生成的碳-碳交联键键长与含 7 个硫原子的硫-硫交联键键长相同, 因此这种碳-碳交联键不仅热稳定性好, 而且柔顺性也好, 使得硫化胶动态性能得以提高。因为 Perkalink 900 在不发生硫化返原时不反应, 因而胶料的焦烧安全性和硫化速度都不会受到影响<sup>[5]</sup>, 这一特性也使得配方设计人员可以在不对配方和加工工艺进行任何调整的情况下直接使用 Perkalink 900。

本工作对不同硫化体系的载重子午线轮胎胶料进行了抗硫化返原剂 Perkalink 900 应用对比试验。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

抗硫化返原剂 Perkalink 900, 富莱克斯公司产品; NR, 牌号 SMR20, 马来西亚产品; 炭黑 N220, N660 和 N326, 上海卡博特化工有限公司产品; 硫黄, 牌号 HS-OT-20, 富莱克斯公司产品。

### 1.2 配方

胎肩、胎冠、钢丝帘布层是载重子午线轮胎较为重要的部件, 肩空、冠空、带束层分离是较为常见的质量问题, 因此采用与此相关的胶料作为试验对象。基本配方见表 1。

表 1 硫化体系设定与试样编号

试样编号	促进剂/硫黄用量比	Perkalink 900 用量/份
A <sub>0</sub>	1/1.2	0
A <sub>1</sub>	1/1.2	0.4
B <sub>0</sub>	1/3.0	0
B <sub>1</sub>	1/3.0	0.5
C <sub>0</sub>	1/4.5	0
C <sub>1</sub>	1/4.5	0.5
D <sub>0</sub>	1/7.0	0
D <sub>1</sub>	1/7.0	0.8

注: 胶料基本配方: NR 100; 炭黑 50~70。A<sub>0</sub> 与 A<sub>1</sub> 胶料配方除 Perkalink 900 用量不同外, 其余完全相同。B<sub>0</sub> 与 B<sub>1</sub>, C<sub>0</sub> 与 C<sub>1</sub>, D<sub>0</sub> 与 D<sub>1</sub> 之间的差别和 A<sub>0</sub> 与 A<sub>1</sub> 之间差别相同。

### 1.3 主要试验设备

F270 密炼机, 英国 Farrel 公司产品; GK270 密炼机, 益阳橡胶机械厂产品; MU2000 型门尼粘度计, 孟山都公司产品; MDR2000 型硫化仪和 T10 拉力机, 孟山都公司产品; Doli 屈挠试验机, 德国 Doli 公司产品; Metravib VA2000 粘弹试验机, 法国 Metravib 公司产品; DIN 磨耗试验机, 德国 Zwick 公司产品。

### 1.4 混炼工艺

在本试验中采用生产用密炼机分段混炼制备胶料, 一段混炼加入生胶、炭黑以及其它配合剂, 排胶温度为 150~160, 密炼机的转子转速为 60 r·min<sup>-1</sup>; 根据各种胶料对门尼粘度的不同要求, 分别进行 2~3 次再炼, 再炼排胶温度为 145~155, 密炼机转速为 60 r·min<sup>-1</sup>。一段混炼及再炼都使用 F270 密炼机。终炼在 GK270 密炼机上进行, 将母胶、硫黄和促进剂同时加入, 排胶温度为 100~110, 密炼机转速为 20 r·min<sup>-1</sup>, 密炼机排胶后在出片机上用捣胶架来回捣胶 6 次后出片冷却。

### 1.5 性能测试

试验胶样直接采用出片冷却后的大配合胶料; 硫化仪试验方法见 ISO 6502:1991; 门尼粘度试验方法见 ISO 289-1:1994; 强度试验方法见 ISO 37:1994; 磨耗试验方法见 ISO 4649; 疲劳试验方法见 ASTM D 623/A; 动态粘弹性能试验条件为: 应变 2%, 温度 60, 频率 15 Hz。

## 2 结果与讨论

8 种胶料的门尼粘度及硫化仪试验结果见表 2。

由表 2 可见, Perkalink 900 对混炼胶的门尼粘度无影响, 混炼胶的焦烧安全性、硫化速度和正硫化时间基本上无变化, 这说明在多硫键返原开始前 Perkalink 900 基本上不起任何作用。返原开始后各胶料硫化仪转矩都有所下降。但从表 2 数据可以看出, 硫化仪试验进行到 100 min 时, 加 Perkalink 900 的胶料转矩损失率远远低于不加 Perkalink 900 的胶料, 其中 A<sub>1</sub> 与 A<sub>0</sub> 相差近 1 倍, 这说明 Perkalink 900 在硫化返原发生后形

成的新交联键补偿了多硫键断裂造成的损失。

为进一步验证 Perkalink 900 的抗返原性能,分别对以上胶料进行正硫化( $150 \times t_{90}$ )及过硫化( $150 \times 270 \text{ min}$ )的物理性能检测,结果见表3。

由表3可见,4种使用了 Perkalink 900 的过硫化胶料的300%定伸应力保持率的提高非常明显,拉伸强度保持率也有所提高,最为显著的是在返原情况下,使用 Perkalink 900 的胶料的压缩生热下降明显,压缩爆破时间大部分延长了1倍以上,这一点对提高载重子午线轮胎在高速、高负

荷使用状态下的耐久性非常重要。在返原情况下,使用 Perkalink 900 的胶料的  $\tan$  值也都低于未使用 Perkalink 900 的胶料。从  $A_0$  与  $A_1$  胶料磨耗量对比试验情况看,正硫化时,两种胶料的磨耗量相同,但在返原发生后, $A_0$  的磨耗量比  $A_1$  高出了40.5%。

### 3 结论

(1) Perkalink 900 对胶料的焦烧时间、硫化速度和正硫化胶料物理性能无影响,因其在胶料发生返原前基本不起作用,在实际应用中,这意味

表2 门尼粘度与硫化仪试验结果

项 目	$A_0$	$A_1$	$B_0$	$B_1$	$C_0$	$C_1$	$D_0$	$D_1$
门尼粘度[ML(1+4)100]	44.8	46.7	34.8	33.1	46.9	46.0	50.2	51.3
$t_{s1}/\text{min}$	6.24	6.18	3.98	4.00	2.06	1.63	2.44	1.76
$t_{s2}/\text{min}$	7.79	7.75	4.95	4.95	3.00	2.64	3.52	2.44
$t_{10}/\text{min}$	6.94	6.89	4.35	4.37	3.39	2.94	3.82	2.67
$t_{50}/\text{min}$	9.79	9.78	7.07	7.07	5.99	5.57	6.05	4.77
$t_{90}/\text{min}$	13.50	13.48	11.64	11.71	10.44	10.36	11.71	11.33
$M_L/(\text{N}\cdot\text{m})$	0.18	0.19	0.11	0.11	0.18	0.17	0.17	0.17
$M_H/(\text{N}\cdot\text{m})$	1.52	1.52	1.40	1.40	2.89	2.73	2.75	2.79
$M_{HF}/(\text{N}\cdot\text{m})$	1.33	1.42	0.98	1.10	1.78	1.89	2.16	2.44
$M_H$ 损失率/%	14.2	7.5	32.6	23.3	40.8	32.8	22.9	13.4

注:硫化仪试验温度为  $150$ , 试验时间为  $100 \text{ min}$ ,  $M_{HF}$  为  $100 \text{ min}$  时转矩值。 $M_H$  损失率计算公式为  $(M_H - M_{HF}) / (M_H - M_L) \times 100\%$ 。

表3 不同硫化时间胶料物理性能对比

项 目	$A_0$	$A_1$	$B_0$	$B_1$	$C_0$	$C_1$	$D_0$	$D_1$
正硫化胶料( $150 \times t_{90}$ )								
300%定伸应力/MPa	11.8	11.1	10.3	10.8	18.4	18.2	17.9	18.3
拉伸强度/MPa	27.2	27.4	24.9	25.6	23.6	23.3	23.7	22.5
压缩温升/	76.5	94.8	31.5	30.9	73.2	79.5	75.2	64.4
压缩爆破时间/min	7.2	7.2	48.0	63.1	26.4	26.2	19.6	27.6
$\tan$	0.176	0.190	0.061	0.065	0.136	0.142	0.116	0.122
阿克隆磨耗量/ $\text{mm}^3$	96	96	—	—	—	—	—	—
过硫化胶料( $150 \times 270 \text{ min}$ )								
300%定伸应力/MPa	9.5	11.0	7.8	8.7	13.7	14.6	16.8	18.1
拉伸强度/MPa	22.0	22.7	19.6	20.2	16.2	16.3	17.9	18.3
压缩温升/	94.9	71.6	46.3	38.4	73.7	69.7	60.4	57.0
压缩爆破时间/min	7.4	18.3	39.1	120.0	26.9	57.6	82.7	>120
$\tan$	0.207	0.190	0.117	0.098	0.204	0.181	0.177	0.170
阿克隆磨耗量/ $\text{mm}^3$	177	126	—	—	—	—	—	—
性能保持率/%								
300%定伸应力	80.5	99.1	75.7	80.5	74.5	80.2	93.8	98.9
拉伸强度	80.9	82.9	78.7	78.9	68.6	70.0	75.5	81.3

注:Doli 屈挠试验:测压缩温升时负荷为  $108 \text{ N}$ ,测压缩爆破时间时负荷为  $216 \text{ N}$ ,行程均为  $4.45 \text{ mm}$ ,腔温均为  $100$ 。

着毋需对配方以及加工工艺进行任何调整,可直接加入 Perkalink 900。

(2)使用 Perkalink 900 的胶料在返原后,胶料物理性能保持率,特别是 300%定伸应力保持率提高非常显著,这一点对改善载重子午线轮胎的高速性能和耐久性能极为重要。

(3)使用 Perkalink 900 可以降低载重子午线轮胎胶料在使用过程中的压缩生热和  $\tan \delta$ , 同时也能提高耐磨与耐久性能。

2000年3月用以上胶料分别试制了同规格同花纹 10.00R20 全钢载重子午线轮胎,目前正在实际里程试验。

### 参考文献:

- [1] 黄琛,范汝良,张勇,等. NR 硫化返原过程的动力学研究[J]. 橡胶工业,2000,47(4):195-200.
- [2] 周宏斌. NR 硫化返原过程的动力学及主要抗硫化返原剂[J]. 轮胎工业,2000,20(4):195-198.
- [3] Datta R N. 抗硫化返原剂[J]. 杨辉林摘译. 橡胶工业,1997,44(3):146-149.
- [4] Datta R N. 橡胶加工助剂 Duralink HTS 和 Perkalink 900[J]. 王名东译. 橡胶工业,1998,45(1):22-25.
- [5] 王名东. 用于提高 NR 抗硫化返原性能的硫化活性助剂及其作用机理[A]. 《轮胎工业》编辑部. 第十届全国轮胎技术研讨会论文集[C]. 北京:《橡胶工业》《轮胎工业》编辑部,1998. 11-15.