

抗硫化返原剂 PK900 在全钢载重子午线轮胎胎肩垫胶中的应用

赵建林, 沈 波, 刘恒武
(银川佳通轮胎有限公司, 宁夏 银川 750011)

摘要: 试验研究抗硫化返原剂 PK900 在全钢载重子午线轮胎胎肩垫胶中的应用效果。结果表明, 在胎肩垫胶中加入抗硫化返原剂 PK900, 可以明显提高胶料的抗硫化返原性能, 改善硫化胶的动态性能, 对胶料的硫化特性和硫化胶的物理性能无明显影响。

关键词: 抗硫化返原剂; 全钢载重子午线轮胎; 胎肩垫胶; 抗硫化返原性能; 动态性能

中图分类号: TQ330.38⁺5; U463.341⁺.6 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-8171(2006)03-0164-04

抗硫化返原剂 PK900 的活性组分主要为 1,3-双(柠糠酰亚胺甲基)苯的混合物, 可通过生成热稳定的碳-碳交联键来补偿因返原而损失的硫化交联键, 从而保持胶料的交联密度, 使硫黄硫化胶具有长期的热稳定性。本工作研究抗硫化返原剂 PK900 在全钢载重子午线轮胎胎肩垫胶中的应用效果。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 牌号 SMR10, 马来西亚产品; 抗硫化返原剂 PK900 和不溶性硫黄, 富莱克斯公司产品; 炭黑 N375, 上海卡博特化工有限公司产品; 炭黑 N660, 嘉峪关炭黑厂产品; 氧化锌, 江苏东进氧化锌厂产品。

1.2 配方

基本配方为 NR 100, 炭黑 N375 22.5, 炭黑 N660 22.5, 氧化锌 3.5, 硬脂酸 2, 不溶性硫黄 1.74, 促进剂 1.4, 防老剂 3.5, 其它 2.1。

改进配方在基本配方的基础上添加 1 份抗硫化返原剂 PK900。

1.3 主要设备和仪器

GK400N 型和 GK255N 型密炼机, 德国 WP 公司产品; TSR450 型双螺杆挤出机, 日本神户制

钢公司产品; TENSOMETER 2000 型电子拉力试验机、RPA2000 型橡胶加工分析仪、MDR2000 型硫化仪和 MV2000 型门尼粘度仪, 美国埃迩法科技公司产品。

1.4 试样制备

胶料分两段在密炼机中混炼, 一段混炼在 GK400N 型密炼机中进行, 加料顺序为: 生胶→氧化锌、硬脂酸、防老剂、抗硫化返原剂等小料→炭黑→排胶(160℃), 挤出下片; 二段混炼在 GK255N 型密炼机中进行, 加料顺序为: 一段混炼胶→不溶性硫黄、促进剂→排胶(105℃)。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准或企业标准进行测定。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

抗硫化返原剂 PK900 的理化分析结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出, 抗硫化返原剂 PK900 的各

表 1 抗硫化返原剂 PK900 的理化分析结果

项 目	实测	指标 ¹⁾
外观	褐色片状	褐色片状
熔点/℃	80	80~90
灰分质量分数(550℃)	0.001	≤0.003
加热减量(65℃)/%	0.12	≤0.5

注: 1) 富莱克斯公司指标。

作者简介: 赵建林(1978-), 男, 宁夏平罗人, 银川佳通轮胎有限公司助理工程师, 学士, 主要从事配方设计和工艺管理工作。

项理化分析结果均符合指标要求。

2.2 硫化特性

抗硫化返原剂 PK900 对 NR 胶料硫化特性的影响如表 2 所示。

从表 2 可以看出,当硫化温度为 151 ℃时,加

入抗硫化返原剂 PK900 的胶料的硫化特性与空白胶料基本相当。

为了考察胶料高温下的热硫化返原性能,利用硫化仪进行了 185 ℃硫化特性测试,其硫化曲线见图 1,硫化仪数据见表 2。

表 2 抗硫化返原剂 PK900 对 NR 胶料硫化特性的影响		
项 目	空白	加入 PK900
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	52.6	52.9
门尼焦烧时间(127 ℃)/min	23.27	23.58
151 ℃硫化仪数据		
$M_L/(dN \cdot m)$	1.46	1.78
$M_H/(dN \cdot m)$	13.58	13.54
t_{s1}/min	3.27	3.58
t_{s2}/min	4.16	4.44
t_{10}/min	3.42	4.09
t_{30}/min	4.56	5.22
t_{60}/min	5.58	6.27
t_{90}/min	8.14	8.59
185 ℃硫化仪数据		
$M_L/(dN \cdot m)$	1.41	1.53
$M_H/(dN \cdot m)$	11.67	11.54
t_{s1}/min	0.28	0.28
t_{s2}/min	0.35	0.36
t_{10}/min	0.28	0.28
t_{30}/min	0.40	0.41
t_{60}/min	0.52	0.54
t_{90}/min	1.10	1.12
$M_{20}^{1)}/(dN \cdot m)$	8.2	10.2
$R^{2)}/\%$	29.73	11.61

注:1) M_{20} 为硫化 20 min 时的转矩;2) 硫化返原率 $R = (M_H - M_{20})/M_H \times 100\%$ 。

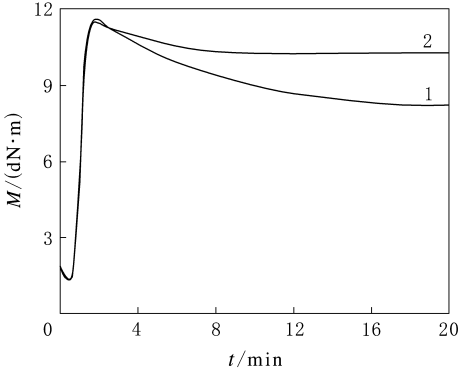


图 1 加入抗硫化返原剂 PK900 的 NR 胶料的硫化曲线(185 ℃)

1—空白;2—加入抗硫化返原剂 PK900。

从图 1 和表 2 可以看出,加入抗硫化返原剂 PK900 后,胶料的热降解速度相对较低,硫化返原率仅为 11.61%,比空白胶料明显下降。

2.3 物理性能

抗硫化返原剂 PK900 对 NR 硫化胶物理性能的影响如表 3 所示。

从表 3 可以看出,与空白胶料相比,加入抗硫化返原剂 PK900 的硫化胶物理性能无明显变化,老化后硫化胶的定伸应力略有提高。

表 3 抗硫化返原剂 PK900 对硫化胶物理性能的影响

项 目	空白				加入 PK900			
硫化时间(151 ℃)/min	20	30	40	60	20	30	40	60
邵尔 A 型硬度/度	58	58	58	58	58	58	58	58
100%定伸应力/MPa	3.1	3.3	3.0	3.1	3.0	3.5	3.3	3.2
300%定伸应力/MPa	15.3	15.5	15.3	15.1	14.5	16.0	16.0	15.2
拉伸强度/MPa	24.6	25.6	24.3	23.3	25.3	25.6	24.3	23.7
拉断伸长率/%	442	451	435	433	440	468	437	434
拉断永久变形/%		20				20		
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		61				59		
回弹值/%		61				60		
100 ℃×48 h 热老化后								
100%定伸应力/MPa		4.0				4.1		
300%定伸应力/MPa		18.2				18.8		
拉伸强度/MPa		20.6				21.0		
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		53				54		
回弹值/%		66				66		

2.4 动态性能

加入抗硫化返原剂 PK900 的硫化胶的应变扫描曲线和频率扫描曲线分别如图 2 和 3 所示。

从图 2 和 3 可以看出,加入抗硫化返原剂 PK900 后,硫化胶的损耗因子($\tan\delta$)明显低于空白胶料,说明加入抗硫化返原剂 PK900 的胶料的

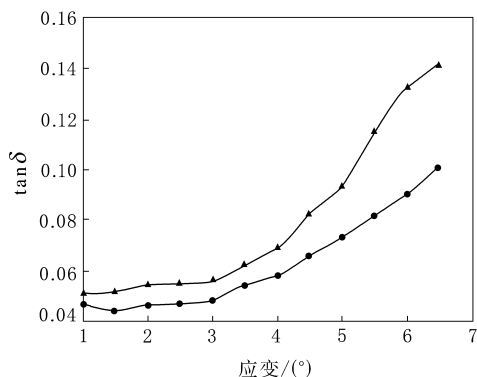


图 2 加入抗硫化返原剂 PK900 的硫化胶的应变扫描曲线

▲—空白;●—加入抗硫化返原剂 PK900。

硫化条件为 $151\text{ }^{\circ}\text{C} \times 20\text{ min}$;测试条件为:应变扫描范围 $1\sim 7^{\circ}$,频率 $100\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

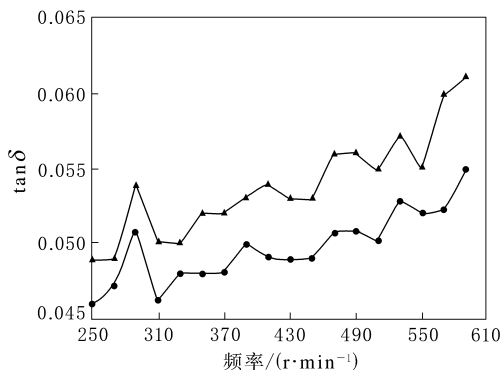


图 3 加入抗硫化返原剂 PK900 的硫化胶的频率扫描曲线

▲—空白;●—加入抗硫化返原剂 PK900。

硫化条件为 $151\text{ }^{\circ}\text{C} \times 20\text{ min}$;测试条件为:频率扫描范围 $250\sim 600\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,应变 0.5° ,温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

弹性优势相对明显,且应变越大,优势越明显。优良的弹性可以使轮胎在使用过程中的生热较低,这对避免轮胎高速行驶条件下因胎肩高温而导致的肩空现象十分有利。

2.5 工艺性能

添加抗硫化返原剂 PK900 的胶料挤出胶条表面光滑致密,尺寸稳定,成型时贴合良好,与空白胶料相比无明显变化。

2.6 成品试验

采用改进配方胶料试制 4 条 11.00R20 16PR 轮胎,并选出 1 条按企业标准进行室内高速试验。具体试验方法如下:在负荷率为 119% 的条件下,以 $80\text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ 的速度试验 5 h,停放 2 h 后仍以 $80\text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ 的速度开始试验,然后每 2 h 增大速度 $10\text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$,直到轮胎损坏,记录轮胎累计行驶时间。高速试验结果如表 4 所示。

表 4 成品轮胎室内高速试验结果

项 目	试验轮胎	生产轮胎
累计行驶时间/h	13.2	12.4
轮胎状况	胎肩脱层	胎肩脱层
结果判定	通过试验	通过试验

注:充气压力 790 kPa ;负荷 $3\ 891\text{ kg}$ 。

从表 4 可以看出,试验轮胎的累计行驶时间超过同期正常例查的生产轮胎,达到企业标准要求 ($\geq 11\text{ h}$),最终轮胎损坏现象为常见的胎肩脱层。

3 结论

在全钢载重子午线轮胎胎肩垫胶中加入抗硫化返原剂 PK900,可以明显提高胶料的抗硫化返原性能,改善硫化胶的动态性能,对胶料的硫化特性和硫化胶的物理性能无明显影响。

致谢:本文在撰写过程中得到本公司陈刚副总工程师的指导和帮助,特此表示感谢!

收稿日期:2005-10-01

Application of anti-recovery agent PK900 in shoulder pad of BTR tire

ZHAO Jian-lin, SHEN Bo, LIU Heng-wu

(Yinchuan Grand Tour Tire Co., Ltd, Yinchuan 750011, China)

Abstract: The application of anti-recovery agent PK900 in shoulder pad of BTR tire was experi-

mentally investigated. The results showed that the dynamic properties, especially the anti-reversion of vulcanizate improved by adding anti-recovery agent PK900 in shoulder pad without any adverse effect on curing behaviour of rubber compound and physical properties of vulcanizate.

Keywords: anti-recovery agent; BTR tire; shoulder pad; anti-reversion; dynamic properties

风神研制成功 315/70R22.5 全钢载重子午线轮胎

中图分类号: U463.341⁺.3/6 文献标识码: D

为增强对全钢载重子午线轮胎市场的应变能力, 扩大欧美等海外市场份, 风神轮胎股份有限公司新近研制成功 315/70R22.5 全钢载重子午线轮胎。

该产品属于国际市场畅销的 70 系列低断面无内胎轮胎, 主要用于中型载重汽车, 胎面花纹采用适于子午线轮胎的 HN236 花纹和 HN305 花纹。

HN236 花纹为条形纵向花纹, 外观新颖大方, 中部采用 4 条纵向花纹沟, 肩部设计采用封肩形式, 具有良好的防不规则磨损性能、抓着性能和抗撕裂性能。胎面胶具有高弹性、高耐磨性、耐疲劳、生热低等优点, 轮胎一次寿命较长, 高速性能优异。

HN305 花纹为等节距块状花纹, 采用加深花纹设计, 具有较深的花纹沟, 耐磨性能和耐刺扎性能优异。花纹美观大方, 纵横向花纹沟具有良好的排水性能, 自洁性好, 在碎石路面及泥泞路面上抓着力大, 牵引性能优异, 适用于驱动轮在高速公路等路况较好路面上行驶。目前这两种花纹还只是适用于中短途运输, 公司正致力于开发适用于长途运输的花纹。

截至 2005 年 11 月底, 公司共生产销售该规格轮胎 15 000 余条, 成品各项性能全部达到或超过欧洲标准, 深受用户好评。

(风神轮胎股份有限公司 张 鹏
尚永宁供稿)

米其林 2010 年前停止使用芳烃油

中图分类号: TQ336.1; TQ330.38⁺.4 文献标识码: D

美国《橡胶与塑料新闻》2005 年 10 月 3 日 6 页报道:

为了应对对可疑致癌物质或有毒物质的法规

限制, 米其林集团将于 2010 年年底在其全球各轮胎厂停止使用芳烃操作油, 同时还在寻找氧化锌的替代品。

米其林的自愿约束行动超出了欧盟关于 2009 年以后在欧盟范围内销售的轮胎不得含芳烃油法规的范围。

胶料, 尤其是 SSBR/白炭黑胶料中使用的芳烃油含有被列入致癌物的多环芳香烃 (PAH)。芳烃油对轮胎抗湿滑和牵引性能有积极作用。

为了实现这一变化而不影响目前轮胎的使用性能, 而且尽可能不影响加工性能和生产经营, 米其林从 20 世纪 90 年代末开始自己研发替代品并寻找替代品的供应商。

米其林正在测试的替代品——所谓“非芳烃油”所含 PAH 比传统油约减少了 98%。但是米其林仍然说, 这些替代品作为原材料仍属危险品类, 因为其毒性大小尚未在混入胶料后得到证实。

米其林说, 该公司正在研究减少硫化促进剂氧化锌应用的途径, 因为溶于水的锌盐被认为是有毒物质。在典型轿车轮胎配方中氧化锌的含量约为 1%, 随着轮胎磨损, 锌被遗弃到环境中。

米其林估计, 西欧每年由轮胎遗弃到环境中的锌约有 4 500 t。考虑中的解决办法可减小氧化锌用量 50%~80%。

米其林还说, 要证实使用替代品制造的轮胎与被替代品制造的轮胎一样安全、可靠, 以及把这些替代品大批量投放市场, 还必须经过长期验证。

米其林没有谈及改用替代材料所需的成本, 但是欧洲橡胶贸易组织 BLIC 估计欧洲轮胎公司为此总计要花费数亿美元。颁布禁用芳烃油法令的欧洲委员会估计, 禁用芳烃油的代价不到 7 500 万美元。

(涂学忠摘译)