

抗硫化返原剂KA9188在半钢子午线轮胎带束层胶中的应用

徐文龙, 宫亭亭, 徐 旗, 李崇兵

[浦林成山(山东)轮胎有限公司, 山东 荣成 264300]

摘要: 研究抗硫化返原剂KA9188在半钢子午线轮胎带束层胶中的应用。结果表明: 添加0.5份抗硫化返原剂KA9188, 胶料的硫化速度加快, 门尼焦烧时间延长, 抗硫化返原性能提高; 硫化胶的拉伸伸长率降低, 定伸应力增大; 老化前及热老化后钢丝粘合性能提高, 耐蒸汽老化和盐雾老化性能稍有提升; 成品轮胎的高速和耐久性能提升, 滚动阻力降低。

关键词: 半钢子午线轮胎; 带束层; 抗硫化返原剂; 粘合性能; 滚动阻力

中图分类号: TQ330.38⁺7; U463.341⁺.4/.6

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2022)11-0671-03

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2022.11.0671



OSID 开放科学标识码
(扫码与作者交流)

带束层是轮胎的主要受力部件, 用来箍紧胎体、限制轮胎变形兼有缓冲的作用^[1], 也决定着轮胎强度和充气状态下的轮廓, 可提升轮胎的刚性、稳定性和均匀性^[2-3]。带束层中橡胶与钢丝帘线间是否可保持长久有效的粘合性, 对轮胎的使用寿命起决定作用^[4]。低生热、耐热氧老化的带束层可有效提升轮胎的高速和耐久性能。

半钢子午线轮胎带束层胶配方通常采用高硫低促的传统硫化体系。生胶体系为天然橡胶(NR)、采用硫黄硫化体系的胶料物理性能优异, 但在高温硫化或低温长时间硫化过程中会出现硫化返原现象。硫化曲线表现为转矩达到最高转矩($F_{\max}$)后, 随着硫化时间的延长转矩降低, 交联网络密度减小; 宏观表现为硫化胶的拉伸强度、定伸应力及撕裂强度等性能下降, 进而影响轮胎的使用寿命^[5]。

本工作主要研究抗硫化返原剂KA9188(简称KA9188)对高硫低促NR体系带束层胶性能的影响。

作者简介: 徐文龙(1989—), 男, 山东青岛人, 浦林成山(山东)轮胎有限公司工程师, 硕士, 主要从事半钢轮胎胎面配方设计及基础理论研究工作。

E-mail: wlxu89@163.com

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 20[#]颗粒胶, 马来西亚产品; 炭黑N326, 江西黑猫炭黑股份有限公司产品; KA9188(硫质量分数为27%), 进口产品; 3×0.28ST钢丝帘线, 江苏兴达帘线股份有限公司产品。

1.2 配方

原配方(用量份): NR 100, 炭黑N236 55, 氧化锌 8.5, 硫黄 5, 其他 19.25。1[#]—3[#]试验配方分别是在原配方的基础上加入0.5份KA9188、1份KA9188和0.27份硫黄。

1.3 主要设备和仪器

GK1.5N型密炼机, 德国克虏伯公司产品; MDR2000型无转子硫化仪和MV2000型门尼粘度计, 美国阿尔法科技有限公司产品; DKD-K-16801型自动硬度计, 德国Bareiss公司产品; Eplexor500N型动态粘弹谱分析仪, 德国GABO公司产品; CMT-4503型电子拉力试验机, 深圳新三思试验设备有限公司产品。

1.4 混炼工艺

小配合胶料分2段混炼。

一段混炼密炼机转子转速为75 r·min⁻¹, 混炼工艺为: 生胶(20 s)→炭黑N326(30 s)→环保芳烃油、防老剂等小料(30 s)→调整转子转速至40

$\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 并升温至 $150 \sim 155\text{ }^{\circ}\text{C}$ (90 s) $\rightarrow$ 排胶。胶料在开炼机上过辊(辊距为3 mm)45 s,下片并停放24 h。

二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶 $\rightarrow$ 硫黄和促进剂 $\rightarrow$ 混炼均匀 $\rightarrow$ 下片。

1.5 性能测试

胶料的各项性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

胶料的硫化特性如表1所示。

表1 胶料的硫化特性

项 目	试验配方编号			原配方
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	
门尼粘度[ML(1+4) 100 $^{\circ}\text{C}$]	64	65	64	65
门尼焦烧时间 t_5 (127 $^{\circ}\text{C}$)/min	22.90	23.45	19.00	19.12
硫化仪数据(161 $^{\circ}\text{C}$)				
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.73	1.67	1.73	1.94
$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	24.46	24.63	24.54	23.24
t_{30}/min	2.73	2.85	2.81	2.87
t_{60}/min	4.11	4.31	4.33	4.35
t_{95}/min	8.66	8.93	9.58	9.35
$t_{95}^{1)}/\text{min}$	35.67	38.45	17.34	19.45

注:1)表征胶料硫化返原至95%时对应的时间。

从表1可以看出:加入KA9188后,胶料的门尼粘度变化不大,门尼焦烧时间延长,硫化速度稍快,抗硫化返原性能提升;补加硫黄造成胶料的抗硫化返原性能下降。

2.2 物理性能

胶料物理性能如表2所示。

从表2可以看出:添加KA9188的胶料的邵尔A型硬度稍有增大,拉断伸长率降低,定伸应力增大,其他物理性能相当;KA9188用量为0.5和1份的胶料的物理性能基本一致;补加硫黄胶料的邵尔A型硬度增大,拉伸强度和拉断伸长率都降低。

2.3 动态性能

胶料的动态性能如表3所示。

从表3可以看出:与原配方胶料相比,加入KA9188的胶料60 $^{\circ}\text{C}$ 时的损耗因子($\tan\delta$)减小,表明胶料的生热降低,有利于降低滚动阻力;25 $^{\circ}\text{C}$ 时的储能模量(E')增大,表明胶料的刚性提升,

表2 胶料的物理性能

项 目	试验配方编号			原配方
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	
邵尔A型硬度/度	76	76	77	75
100%定伸应力/MPa	5.9	5.9	5.3	5.2
300%定伸应力/MPa	19.7	19.7	17.3	17.7
拉伸强度/MPa	21.0	20.0	17.5	21.7
拉断伸长率/%	344	321	311	367
回弹值(室温)/%	49.6	50.8	48.7	48.8
撕裂强度 ¹⁾ /($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	43	50	42	50
100 $^{\circ}\text{C} \times 72\text{ h}$ 老化后				
邵尔A型硬度/度	81	80	83	81
拉伸强度/MPa	8.3	8.4	8.9	9.1
拉断伸长率/%	81	82	67	73
回弹值(室温)/%	49.0	47.9	48.0	46.9
撕裂强度 ¹⁾ /($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	20	21	17	21

注:硫化条件为161 $^{\circ}\text{C} \times 20\text{ min}$;1)直角形试样,不割口。

表3 胶料的动态性能

项 目	试验配方编号			原配方
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	
玻璃化温度/ $^{\circ}\text{C}$	-41.7	-41.7	-41.8	-42.8
25 $^{\circ}\text{C}$ 时的 E'/MPa	46.00	46.43	38.01	36.23
$\tan\delta$				
最大	0.679	0.761	0.678	0.908
60 $^{\circ}\text{C}$	0.082	0.079	0.094	0.102

有利于提升轮胎的高速和耐久性能;补加硫黄胶料的滚动阻力稍有降低。

2.4 粘合性能

胶料老化前后抽出力如表4所示。

表4 胶料老化前后的抽出力 N

项 目	试验配方编号			原配方
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	
老化前	496	518	476	458
热老化后(100 $^{\circ}\text{C} \times 72\text{ h}$)	449	467	370	378
蒸汽老化后(100 $^{\circ}\text{C} \times 72\text{ h}$)	279	270	259	249
盐水老化后(质量分数为0.05的NaCl溶液中浸泡168 h)	379	360	360	355

从表4可以看出:添加了KA9188和补加硫黄的胶料老化前的抽出力均增大,是由于KA9188和硫黄会增大橡胶的交联密度,同时KA9188可改善NR的抗硫化返原性;热老化后,添加KA9188胶料具有较好的抽出力保持性,而补加硫黄的胶料与原配方胶料的抽出力相当;蒸汽老化和盐水老化后,试验配方胶料的抽出力较原配方胶料稍有增大。

2.5 成品轮胎性能

2.5.1 高速和耐久性能

选择原配方和1[#]试验配方进行成品轮胎试制,

轮胎规格为205/55R16 91V,并根据GB/T 4502—2016《轿车轮胎性能室内试验方法》进行高速和耐久性能测试,测试结果分别如表5和6所示。

表5 成品轮胎的高速性能测试结果

项 目	1 [#] 试验配方轮胎	原配方轮胎
最高行驶速度/(km·h ⁻¹)	300	280
最高速度行驶时间/min	6	8
累计行驶时间/min	116	98
试验结束时轮胎状况	轮胎爆破	轮胎爆破

表6 成品轮胎的耐久性能测试结果

项 目	1 [#] 试验配方轮胎	原配方轮胎
累计行驶时间/h	120.9	109.2
试验结束时轮胎状况	胎冠爆破	胎冠爆破

从表5和6可以看出,1[#]试验配方轮胎的高速和耐久性能均较原配方轮胎提升。这是由于1[#]试验配方带束层胶的生热较低,刚性较大,同时配方中含有抗硫化返原剂,降低了轮胎在滚动过程中因生热造成的带束层性能下降,从而提升了轮胎高速和耐久性能。

2.5.2 滚动阻力

按照ECER117对试制轮胎进行滚动阻力测试,得到原配方和1[#]试验配方轮胎的滚动阻力系数分别为8.312和8.087 N·kN⁻¹,1[#]试验配方轮胎的滚动阻力系数较原配方轮胎降低了0.225 N·kN⁻¹。

3 结论

(1)添加KA9188后,混炼胶的门尼粘度变化不大,门尼焦烧时间延长,硫化速度加快,抗硫化返原性能提升。

(2)添加KA9188后,硫化胶的邵尔A型硬度稍有增大,定伸应力增大,拉断伸长率降低,其他物理性能相当。

(3)添加KA9188后,胶料60℃时的tanδ减小,25℃时的E'增大。

(4)添加KA9188胶料的老化前及热老化后的抽出力明显增大,蒸汽老化和盐水老化后抽出力稍有增大。

(5)添加KA9188后,成品轮胎的高速和耐久性能提升,滚动阻力降低。

参考文献:

- [1] 刘勇,杨卫民.带束层对轮胎性能的影响[J].橡胶工业,2002,49(2):90-93.
- [2] 顾建,骆文武,钱熠.轮胎制造过程中影响轮胎均匀性和动平衡的要素与控制[J].橡塑技术与装备,2020,46(1):50-55.
- [3] 黄兆阁,李长宇,孟祥坤,等.235/45R18轮胎带束层帘线的有限元优化设计[J].橡胶工业,2020,67(3):209-213.
- [4] 马良清.汽车轮胎的突出质量问题与解决措施建议[J].轮胎工业,2021,41(3):137-142.
- [5] 唐军辉,张保生,王雪飞,等.抗硫化返原剂并用对NR性能的影响[J].特种橡胶制品,2020,41(5):12-15.

收稿日期:2022-08-25

Application of Anti-reversion Agent KA9188 in Belt Compound of Steel-belted Radial Tire

XU Wenlong, GONG Tingting, XU Qi, LI Chongbing

[Prinx Chengshan (Shandong) Tire Co., Ltd, Rongcheng 264300, China]

Abstract: The application of anti-reversion agent KA9188 in the belt compound of steel-belted radial tire was studied. The results showed that adding 0.5 phr of anti-reversion agent KA9188, the vulcanization speed of the compound was accelerated, the Mooney scorch time was prolonged, and the anti-reversion property was improved. The elongation at break of the vulcanizate decreased, and the modulus increased. The adhesion between the compound and steel wire was improved before aging and after thermal aging, and the resistance to steam aging and salt spray aging was also slightly improved. As a result, the high speed performance and durability of the finished tires were improved, and the rolling resistance was reduced.

Key words: steel-belted radial tire; belt; anti-reversion agent; adhesive property; rolling resistance