

抗硫化返原剂WK-901 在无内胎全钢子午线轮胎胎肩垫胶中的应用

唐德全, 胡录伟, 夏科伟, 袁德彬, 杨维建
(四川凯力威科技股份有限公司, 四川 简阳 641400)

摘要: 研究抗硫化返原剂WK-901在无内胎全钢子午线轮胎胎肩垫胶中的应用。结果表明, 在无内胎全钢子午线轮胎胎肩垫胶中加入0.75份抗硫化返原剂WK-901, 可明显减小胶料在150℃和180℃下的硫化返原率, 改善胶料物理性能和耐热老化性能, 降低生热, 提高成品轮胎的耐久性能, 减少肩空缺陷。

关键词: 抗硫化返原剂; 胎肩垫胶; 全钢子午线轮胎; 硫化返原率; 肩空

发达国家80%以上的载重轮胎为无内胎全钢子午线轮胎, 我国随着运输条件的不断改善, 治理超载力度的加强, 尤其是汽车工业的发展和公路等级的不断提高, 无内胎全钢子午线轮胎的需求量也迅猛增长。无内胎全钢子午线轮胎行驶速度快, 里程长, 胎肩温度相对较高, 长时间行驶会因热积聚而导致胎肩胶料产生硫化返原现象, 即交联网络降解, 物理性能降低, 生热升高, 最终导致肩空缺陷。

抗硫化返原剂WK-901[1, 3-双(柠糠酰亚胺甲基)苯]是一种具有独特结构的橡胶助剂, 以热稳定性的C—C交联键补偿硫化返原而损失的交联键, 保持胶料交联密度, 从而提升胶料物理性能保持率, 提高耐热老化性能, 降低动态生热。抗硫化返原剂WK-901用于胎肩垫胶中, 可提高轮胎的耐久性能, 减少肩空缺陷。

1 实验

1.1 原材料

天然橡胶(NR), 牌号SMR20, 马来西亚产品; 抗硫化返原剂WK-901, 武汉径河化工有限公司产品; 炭黑N375, 江西黑猫炭黑有限公司产品; 其它均为橡胶工业常用原材料。

1.2 配方

生产配方: NR, 100; 氧化锌, 6; 硬脂酸, 2; 增粘树脂TKM-M-11, 3; 防老剂, 2; 炭黑, 37; 促进剂, 1.3; 硫化剂, 2.5。

试验配方: 除抗硫化返原剂WK-901为0.75份外, 其他组分同生产配方。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机, 广东湛江机械厂产品; XM370型密炼机, 大连橡塑机械公司产品; GK255型密炼机, 益阳橡塑机械集团有限公司产品; 50 t平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; UL2010型无转子硫化仪、UL2050型门尼粘度仪、UT2060型电子拉力机和UD3500型炭黑分散度仪, 台湾优肯科技股份有限公司产品; GT-RH-2000型压缩生热试验机, 高铁检测仪器有限公司产品; Y401A型热老化试验箱, 江都市天源试验机械有限公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料混炼在XK-160型开炼机上进行。一段混炼加料顺序为: NR→硬脂酸、氧化锌、增粘树脂和防老剂→炭黑→下片→停放4 h。二段混炼加料顺序为: 一段混炼胶→硫化剂和促进剂→下片。

大配合试验胶料混炼分2段进行。一段混炼在XM370型密炼机中进行, 加料顺序为: NR→炭

黑、硬脂酸、氧化锌、增粘树脂和防老剂→压压砣→排胶[排胶温度 $(155 \pm 5)^\circ\text{C}$]。二段混炼在GK255型密炼机中进行,加料顺序为:一段混炼胶→硫化剂和促进剂→压压砣→排胶[排胶温度 $(100 \pm 5)^\circ\text{C}$]。

1.5 性能测试

胶料各项物理性能测试均按照相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

抗硫化返原剂WK-901的理化分析结果见表1。

表1 抗硫化返原剂WK-901理化性质

项 目	实测值	企业标准
初熔点/ $^\circ\text{C}$	76.8	≥ 75.0
终熔点/ $^\circ\text{C}$	84.4	$80.0 \sim 90.0$
灰分含量/%	0.01	≤ 0.3
加热减量 $[(50 \sim 55)^\circ\text{C} \times 2 \text{ h}]/\%$	0.34	≤ 0.5

从表1可以看出,抗硫化返原剂WK-901的理化性质满足企业标准要求。

2.2 小配合试验

2.2.1 硫化特性

为考察胶料的抗硫化返原性能,分别在 150°C 和 180°C 下测试胶料硫化特性,并计算硫化返原率。小配合试验胶料硫化特性见表2和3。

从表2和3可以看出,在2个温度下试验配方胶料与生产配方胶料的硫化速度均相差不大,表明抗硫化返原剂WK-901对胶料的硫化速度无显著影响。还可以看出:硫化温度越高,胶料的硫化返原率越大,硫化返原现象越明显;在2个温度下试验配方胶料的硫化返原率均明显小于生产配方胶料,体现出抗硫化返原剂WK-901具有非常明显的抗硫化返原效果。

2.2.2 物理性能

小配合试验胶料的物理性能见表4。

从表4可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方胶料门尼焦烧时间基本一致;硫化时间20 min时试验配方胶料的硬度、定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率相差不大,压缩生热降低;硫化时间

表2 小配合试验胶料 150°C 硫化仪数据

项 目	试验配方	生产配方
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.88	1.61
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	22.16	21.79
$M_{HF100}^{1)}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	21.70	19.70
t_{10}/min	4.88	4.87
t_{90}/min	12.67	12.08
硫化返原率 $^{2)}/\%$	2.27	10.36

注:1)硫化时间100 min时的转矩;2) $(M_H - M_{HF100}) / (M_H - M_L) \times 100\%$ 。

表3 小配合试验胶料 180°C 硫化仪数据

项 目	试验配方	生产配方
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.67	1.41
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	17.98	17.41
$M_{HF60}^{1)}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	16.94	13.48
t_{10}/min	0.67	0.65
t_{90}/min	1.67	1.63
硫化返原率 $^{2)}/\%$	6.38	24.56

注:1)硫化时间60 min时的转矩;2) $(M_H - M_{HF60}) / (M_H - M_L) \times 100\%$ 。

60 min时试验配方胶料的定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率明显提高,压缩生热降低;试验配方热老化后性能保持率提高。综合来看,加入抗硫化返原剂WK-901的试验配方胶料物理性能更好,生热降低,耐热老化性能提高。

2.3 大配合试验

2.3.1 硫化特性

为进一步验证大配合试验胶料的抗硫化返原性,与小配合试验胶料一样,分别在 150°C 和 180°C 下测试胶料的硫化特性,并计算硫化返原率,结果分别见表5和6。

从表5和6可以看出,大配合试验胶料硫化特性与小配合试验胶料基本一致,都体现出抗硫化返原剂WK-901具有非常明显的抗硫化返原效果。

2.3.2 物理性能

大配合试验胶料物理性能见表7。

从表7可以看出,与生产配方胶料相比,大配合试验的试验配方胶料门尼焦烧时间略长,其它性能与小配合试验结果基本一致,加入抗硫化返原剂WK-901的试验配方胶料物理性能更好,压缩生热降低,耐热老化性能提高。

表4 小配合试验胶料物理性能

项 目	试验配方			生产配方		
门尼焦烧时间 (127 °C)						
t_5/min	23.78			24.08		
t_{35}/min	27.98			28.37		
炭黑分散等级	6.1			6.1		
硫化时间 (150 °C) /min	15	20	60	15	20	60
邵尔A型硬度	60	60	62	60	60	63
100%定伸应力/MPa	2.8	2.7	2.6	2.8	2.6	2.4
300%定伸应力/MPa	13.0	12.9	12.2	13.3	12.3	11.1
拉伸强度/MPa	26.1	26.2	25.2	25.9	26.4	22.5
拉断伸长率/%	488	483	454	472	470	426
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.10			1.10		
压缩生热 ¹⁾ /°C	9.9	9.9	10.2	10.5	10.8	12.4
100 °C × 48 h老化后						
邵尔A型硬度/度	64			66		
邵尔A型硬度变化/度	+4			+6		
拉伸强度/MPa	19.5			16.7		
拉伸强度变化率/%	-25.6			-36.7		
拉断伸长率/%	342			296		
拉断伸长率变化率/%	-29.2			-37.0		

注: 1) 负荷1.0 MPa, 冲程4.45 mm, 温度55 °C, 压缩频率30 Hz。

表5 大配合试验胶料150 °C硫化仪数据

项 目	试验配方	生产配方
M_L /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	2.17	2.49
M_H /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	21.87	21.54
$M_{HF100}^{1)}$ /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	21.33	19.52
t_{10}/min	5.03	4.87
t_{90}/min	12.67	12.18
硫化返原率 ²⁾ /%	2.74	10.60

注: 同表2。

表6 大配合试验胶料180 °C硫化仪数据

项 目	试验配方	生产配方
M_L /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	1.86	1.91
M_H /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	18.36	17.83
$M_{HF60}^{1)}$ /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	17.30	13.87
t_{10}/min	0.70	0.72
t_{90}/min	1.63	1.65
硫化返原率 ²⁾ /%	6.42	24.87

注: 同表3。

2.4 工艺性能

用大配合试验胶料在三复合挤出机上试制295/80R22.5轮胎的肩垫胶, 挤出机螺杆转速 $5.1 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 生产线速度 $15.2 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$, 挤出温度92 °C, 试验配方胶料的工艺参数与生产配方胶料接近。挤出肩垫胶表面光滑, 几何尺寸稳定, 表面粘性好。试验配方胶料生产的肩垫胶在成型过程中接头粘性好, 无接头开裂缺陷。

2.5 成品试验

用大配合试验胶料试制一批295/80R22.5 18PR轮胎, 进行成品轮胎室内耐久性能检测: 在充气压力900 kPa、额定负荷3550 kg, 按GB/T 4501—2008要求行驶47 h后进行试验, 负荷率每10 h增大10%, 至150%时不再增大, 直至轮胎损坏为止。成品轮胎室内耐久性能测试结果见表8。

从表8可以看出, 试验配方轮胎的耐久性能明显优于生产配方轮胎, 表明在无内胎全钢子午线轮

表7 大配合试验胶料物理性能

项 目	试验配方				生产配方	
门尼焦烧时间(127℃)						
t_9/min	22.92				19.85	
t_{35}/min	26.80				24.12	
炭黑分散等级	6.5				6.5	
硫化时间(150℃)/min	15	20	60	15	20	60
邵尔A型硬度/度	60	60	62	60	60	63
100%定伸应力/MPa	2.9	2.7	2.5	2.9	2.7	2.3
300%定伸应力/MPa	13.4	13.1	12.6	13.7	12.8	11.4
拉伸强度/MPa	29.2	28.4	25.9	29.0	27.4	23.1
拉断伸长率/%	514	496	465	502	485	442
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.10				1.10	
压缩生热 ¹⁾ /℃	9.6	9.7	10.5	10.2	10.4	12.1
100℃×48h老化后						
邵尔A型硬度/度	64				65	
邵尔A型硬度变化/度	+4				+5	
拉伸强度/MPa	18.7				15.2	
拉伸强度变化率/%	-34.15				-44.5	
拉断伸长率/%	335				279	
拉断伸长率变化率/%	-32.5				-42.5	

注: 1) 同表4。

表8 成品轮胎室内耐久性能

项 目	试验配方轮胎	生产配方轮胎
行驶速度/($\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$)	70	70
累计行驶时间/h	118.7	105.4
试验结束时轮胎状况	冠空	肩空

胎胎肩垫胶中添加抗硫化返原剂WK-901, 可明显提升成品轮胎性能, 减少肩空缺陷。

3 结语

在无内胎全钢子午线轮胎胎肩垫胶中加入0.75份抗硫化返原剂WK-901, 可明显减小胶料在150℃和180℃下的硫化返原率, 改善胶料物理性能和耐热老化性能, 降低生热, 提高成品轮胎的耐久性能, 减少肩空缺陷, 降低三包退赔率, 具有明显的经济效益和社会效益。

Application of Anti-reversion Agent WK-901 in the Shoulder Pad of Tubeless All-steel Radial Tire

Tang Dequan, Hu Luwei, Xia Kewei, Yuan Debin, Yang Weijian

(Sichuan Kalevei Technology Co., Ltd., Jianyang 641400, China)

Abstract: The application of anti-reversion agent WK-901 in the shoulder pad of tubeless all-steel radial tire was studied. The results showed that, with 0.75 phr of WK-901, the reversion rates of the compound at 150℃ and 180℃ significantly decreased, the physical properties and heat aging resistance were improved and the heat build-

up was reduced. Therefore, the durability of finished tire was better and the tire shoulder defect was minimized.

Keywords: anti-reversion agent; shoulder pad; all-steel radial tire; reversion rate; shoulder separation

信息·资讯

我国气门嘴芯行业进入“微长”时代

2012年我国气门嘴芯行业产量、销售收入、出口创汇等主要经济指标为正增长,但增长幅度均较小,这是我国气门嘴芯行业21世纪以来连续2年以个位数增长,预示我国气门嘴芯行业在经历十几年的高速增长后进入“微长”时代。

中国化工装备协会气门嘴芯专业委员会对我国13家主要气门嘴芯企业统计,2012年气门嘴芯销售收入总计15.85亿元,同比增长1.0%;气门嘴产量14亿套,同比增长1.5%;气门芯产量22.6亿支,同比增长1.4%;出口交货值6.87亿元,同比增长0.1%。专家分析,我国气门嘴芯产量已占世界气门嘴芯总量的80%左右,我国气门嘴芯行业在经历了连续10多年的2位数增长后,很难再高速增长。

2012年我国气门嘴芯行业呈现4个明显特点。一是内销比例提高。由于欧债危机和世界汽车行业不景气,同时欧美强制性推广汽车轮胎气压监测系统(TMPS),导致我国气门嘴芯出口需求量减小。以外贸为主的气门嘴芯企业不得不加大内销力度,气门嘴芯内销比例明显增大。二是气门嘴芯企业大力拓展其它领域业务。江阴市创新气门嘴有限公司重点发展混炼胶业务,上海保隆实业有限公司着力发展汽车排气管业务,这2个企业的非气门嘴芯产品销售

收入已大大超过气门嘴芯。另外,江西气门芯厂和宁波四明汽配有限公司的汽车配件业务发展迅猛,大有超过气门嘴芯业务之势。在气门嘴芯业务增长较慢的时期,气门嘴芯企业利用自身特点向汽车配件产品延伸将成为常态。三是我国汽车轮胎气压监测系统生产呈现加速增长趋势,杭州万通气门嘴有限公司和上海保隆实业有限公司的轮胎气压监测系统均开始产业化。近年来,我国自主研发的轮胎气压监测系统性能达到国际先进水平,具有静态和高速可靠接收、即时反应、低功耗、长寿命等特点。我国汽车轮胎气压监测系统的产业化将大大促进我国气门嘴芯的技术水平的提高,是我国成为气门嘴芯强国的首要条件。四是我国气门嘴芯行业生产自动化程度快速提高。近年劳动力成本大幅提高,同时汽车行业对气门嘴芯稳定性要求提高,我国气门嘴芯企业必须加大技改力度,提高生产自动化水平。目前,主要的气门嘴芯企业已实现生产自动化,产业在做大的同时从业人员呈减少趋势。

2013年我国气门嘴芯行业形势较好,城镇化建设等新政对汽车工业形成利好,气门嘴芯的需求量将稳步增长,气门嘴芯行业仍将保持个位数增长。

陈桂林