

# 环保型硫化剂WK-7在全钢子午线轮胎胎面基部胶中的应用

董凌波,吕丹丹,刘恩冉,李鹏,刘谦

(三角轮胎股份有限公司,山东威海 264200)

**摘要:**研究硫化剂DTDM的替代产品环保型硫化剂WK-7在全钢子午线轮胎胎面基部胶中的应用。结果表明:与硫化剂DTDM胶料相比,硫化剂WK-7混炼胶的硫化返原率略有减小,硫化速率增大,交联密度减小;硫化胶的耐热空气老化性能相当,生热略有升高;成品轮胎的耐久性能相当。硫化剂WK-7可作为硫化剂DTDM的环保替代产品应用于全钢子午线轮胎胎面基部胶中。

**关键词:**硫化剂WK-7;硫化剂DTDM;胎面基部胶;全钢子午线轮胎;动态力学性能;耐久性能

**中图分类号:**TQ330.38<sup>+</sup>5;TQ336.1 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2016)07-29-04

硫化剂DTDM(4,4'-二硫代二吗啡啉)在有效和半有效硫化体系中用作硫黄给予体,在天然橡胶(NR)和合成橡胶中具有防老化和抗硫化返原等作用<sup>[1-2]</sup>。硫化剂DTDM受热分解出有毒的氮氧化物和硫氧化物烟雾,有害身体健康。为提高胶料性能,满足环保要求,硫化剂DTDM的环保替代产品TB710和DTDC等成为橡胶行业的研究热点。

环保型硫化剂WK-7(烷基酚二硫化物)含有活性硫,受热后具有硫化作用且无氮氧化物等毒性物质产生,可作为硫化剂DTDM的环保替代品<sup>[3]</sup>。

本工作研究硫化剂WK-7替代硫化剂DTDM在全钢子午线轮胎胎面基部胶中的应用。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR,牌号SMR20,马来西亚产品;炭黑N375,山东贝斯特化工有限公司产品;白炭黑,山东振兴化工有限公司产品;硫化剂WK-7,淄博万科化工有限公司产品;硫化剂DTDM,市售品。

### 1.2 主要设备与仪器

XK-160型开炼机,沈阳橡胶机械有限公司产品;GK400型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限

公司产品;MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;TS-2000M型电子拉力机,高铁检测仪器有限公司产品;EPLEXOR 500N型动态力学分析仪,德国高宝公司产品;轮胎耐久试验机,天津赛象科技股份有限公司产品。

### 1.3 配方

1<sup>#</sup>配方:NR 100,炭黑和白炭黑 50,氧化锌 4,硬脂酸 2,防老剂 3.5,防焦剂CTP 0.2,硫黄 1.5,硫化剂DTDM 0.5,促进剂NS 1.2,其他 4.5。

2<sup>#</sup>配方:除硫化剂DTDM改为硫化剂WK-7外,其他组分和用量同1<sup>#</sup>配方。

### 1.4 试样制备

#### (1) 小配合试验

小配合试验胶料分两段混炼。

一段混炼在密炼机中进行,混炼工艺为:生胶→压压砣<sup>20s</sup>→提压砣→炭黑、白炭黑和小料→压压砣<sup>30s</sup>→提压砣→压压砣<sup>160℃</sup>→提压砣→排胶。

二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶<sup>2min</sup>→硫黄、促进剂、硫化剂DTDM或WK-7<sup>3min</sup>→薄通5次→下片。

#### (2) 大配合试验

大配合试验胶料分两段混炼,均在密炼机中进行。

一段混炼工艺同小配合试验胶料。

作者简介:董凌波(1984—),男,山东威海人,三角轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎配方研究工作。

二段混炼工艺为:一段混炼胶→压压砣<sup>20s</sup>→压压砣→硫黄、促进剂、硫化剂DTDM或WK-7→压压砣<sup>110℃</sup>→提压砣→排胶。

### 1.5 性能测试

#### (1) 动态力学性能

硫化胶的动态力学性能采用动态力学分析仪进行测试,测试条件为:频率 10 Hz,静态应变 5%,动态应变 5%,升温速率 3℃·min<sup>-1</sup>,温度 30~80℃。

#### (2) 耐久性能

成品轮胎的耐久性能先按照GB/T 4501—2008《载重汽车轮胎性能室内试验方法》进行测试,试验条件为:充气压力 830 kPa,额定负荷 3 350 kg,试验速度 70 km·h<sup>-1</sup>;完成标准规定程序后,每10 h负荷增大10%继续进行试验,负荷至140%保持恒定,至轮胎损坏为止。

#### (3) 其他

胶料其他性能按相应国家标准进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 理化性能

硫化剂WK-7的理化性能如表1所示。从表1可以看出,硫化剂WK-7的硫质量分数为0.289,软化点为108℃,达到企业标准要求。

### 2.2 小配合试验

#### 2.2.1 硫化特性

小配合试验混炼胶的硫化特性如表2所示。

表1 硫化剂WK-7的理化性能

项 目	实测值	企业标准
外观	棕褐色颗粒	淡黄色或棕褐色颗粒
硫质量分数×10 <sup>2</sup>	28.9	27.0~29.0
软化点/℃	108	90~115

表2 小配合试验混炼胶的硫化特性(150℃)

项 目	配方编号	
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>
$F_L$ /(dN·m)	6.3	6.2
$F_{max}$ /(dN·m)	45.8	44.2
$F_{40}^{(1)}$ /(dN·m)	45.0	43.5
硫化返原率 <sup>2)</sup> /%	2.1	1.8
$t_{10}$ /min	4.7	3.7
$t_{90}$ /min	8.7	7.7

注:1)  $F_{40}$ 为混炼胶硫化40 min时的转矩;2) 硫化返原率= $(F_{max}-F_L)/(F_{max}-F_L) \times 100\%$ 。

从表2可以看出,与硫化剂DTDM混炼胶相比,硫化剂WK-7混炼胶的 $F_L$ 和硫化返原率略有减小, $F_{max}$ 减小, $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 缩短,这表明硫化剂WK-7混炼胶的硫化速率增大,交联密度减小。

#### 2.2.2 物理性能

小配合试验硫化胶的物理性能如表3所示。从表3可以看出:与硫化剂DTDM硫化胶相比,硫化剂WK-7硫化胶的邵尔A型硬度和定伸应力略有减小,这可能与硫化剂WK-7硫化胶的交联密度相对较低有关;拉伸强度和回弹值相当,拉断伸长率和撕裂强度增大;热空气老化后拉伸强度下降率和拉断伸长率下降率较小,这表明硫化剂WK-7硫化胶的耐热空气老化性能较好。

表3 小配合试验硫化胶的物理性能

项 目	配方编号					
	1 <sup>#</sup>		2 <sup>#</sup>			
硫化时间(150℃)/min	20	30	60	20	30	60
邵尔A型硬度/度	61	61	60	59	60	59
100%定伸应力/MPa	3.4	3.5	3.6	3.0	3.2	3.1
300%定伸应力/MPa	16.0	16.5	17.2	14.8	15.8	15.5
拉伸强度/MPa	26.3	26.0	25.2	25.9	25.6	24.9
拉断伸长率/%	443	421	414	467	431	435
拉断永久变形/%	28	28	20	28	24	20
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )		48			55	
回弹值/%		64			63	
100℃×48 h热空气老化后						
100%定伸应力/MPa		4.1			4.0	
300%定伸应力/MPa		19.1			18.2	
拉伸强度变化率/%		-14.2			-10.9	
拉断伸长率变化率/%		-17.8			-11.1	

### 2.2.3 动态力学性能

小配合试验硫化胶的损耗因子( $\tan\delta$ )-温度曲线如图1所示。从图1可以看出,在整个温度扫描范围内,与硫化剂DTDM硫化胶相比,硫化剂WK-7硫化胶的 $\tan\delta$ 略有增大,即生热略升高,这与其交联密度较小有关。

## 2.3 大配合试验

### 2.3.1 硫化特性

大配合试验混炼胶的硫化特性如表4所示。从表4可以看出,与硫化剂DTDM混炼胶相比,硫化剂WK-7混炼胶的 $F_L$ 和硫化返原率略有减小, $F_{max}$ 减小, $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 缩短,这与小配合试验结果基本一致。

### 2.3.2 物理性能

大配合试验硫化胶的物理性能如表5所示。从表5可以看出,与硫化剂DTDM硫化胶相比,硫化剂WK-7硫化胶的定伸应力略有减小,邵尔A型硬度、拉伸强度、拉伸伸长率、撕裂强度和回弹值相差不大,耐热空气老化性能相当,这与小配合试验结果基本一致。

## 2.4 成品轮胎性能

分别采用1<sup>#</sup>和2<sup>#</sup>配方胶料试制12R22.5全钢子午线轮胎并对其进行室内机床耐久性能测试,结果如表6所示。从表6可以看出,采用2<sup>#</sup>配方胶料试制的成品轮胎耐久性能与采用1<sup>#</sup>配方胶料试制的成品轮胎相当或略有提高,说明硫化剂WK-7可作为硫化剂DTDM的环保替代产品应用于全钢子午

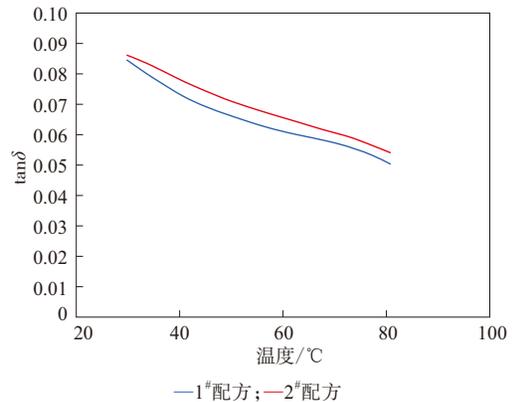


图1 小配合试验硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

表4 大配合试验混炼胶的硫化特性(150 °C)

项 目	配方编号	
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>
$F_L$ /(dN·m)	6.7	6.5
$F_{max}$ /(dN·m)	46.1	44.9
$F_{40}^{1)}$ /(dN·m)	44.5	43.7
硫化返原率 <sup>2)</sup> /%	4.1	3.1
$t_{10}$ /min	4.3	3.5
$t_{90}$ /min	8.5	7.3

注:同表2。

线轮胎胎面基部胶中。

## 3 结论

(1)与硫化剂DTDM胶料相比,硫化剂WK-7混炼胶的硫化返原率略有减小,硫化速率增大,交联密度减小;硫化胶的定伸应力略有减小,邵尔A型硬度、拉伸强度和回弹值变化不大,耐热空气老

表5 大配合试验硫化胶的物理性能

项 目	配方编号					
	1 <sup>#</sup>			2 <sup>#</sup>		
硫化条件(150 °C)/min	20	30	60	20	30	60
邵尔A型硬度/度	59	58	58	58	58	58
100%定伸应力/MPa	2.9	2.9	2.9	2.6	2.6	2.9
300%定伸应力/MPa	14.4	14.8	15.2	13.3	13.8	14.5
拉伸强度/MPa	26.8	25.5	25.0	26.4	26.4	24.6
拉伸伸长率/%	485	452	430	482	464	420
拉伸永久变形/%	16	12	12	16	14	12
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )		55			57	
回弹值/%		67			67	
100 °C×48 h热空气老化后						
100%定伸应力/MPa		3.6			3.2	
300%定伸应力/MPa		16.8			15.7	
拉伸强度变化率/%		-17.3			-17.4	
拉伸伸长率变化率/%		-15.5			-14.0	

表6 成品轮胎耐久性能试验结果

项 目	1#配方 轮胎-1	1#配方 轮胎-2	2#配方 轮胎-1	2#配方 轮胎-2
累计行驶时间/h	145.2	133.9	142.1	150.0
测试结束时 轮胎状况	胎肩脱层	胎肩脱层	胎肩脱层	胎肩脱层

化性能相当,生热略有升高。

(2)采用硫化剂WK-7基部胶试制的轮胎耐久性能与采用硫化剂DTDM基部胶试制的轮胎相当。

硫化剂WK-7可作为硫化剂DTDM的环保替

代产品应用于全钢子午线轮胎胎面基部胶中。

#### 参考文献:

- [1] 连加松. 硫化剂DTDM在橡胶中的应用[J]. 世界橡胶工业, 2003, 31(3):14-16.
- [2] 金玉龙,王子平. 硫化剂DTDM在斜交轮胎内外层胶料配方中的应用[J]. 轮胎工业, 2002, 22(5):284-288.
- [3] 杨建高,祁世宇,孙富强,等. 烷基苯酚二硫化物——不产生亚硝酸的硫黄给予体[J]. 橡胶科技, 2011, 9(5):20-23.

收稿日期:2016-03-16

## Application of Environmentally Friendly Curing Agent WK-7 in the Tread Base Compound of TBR Tire

DONG Lingbo, LYU Dandan, LIU Enran, LI Peng, LIU Qian

(Triangle Tyre Co., Ltd, Weihai 264200, China)

**Abstract:** In this study, the application of curing agent WK-7 in the tread base compound of TBR tire was investigated. Curing agent WK-7 was an environmentally friendly alternative curing agent to replace conventional curing agent DTDM. The results showed that compared with the curing agent DTDM cured rubber, the reversion rate of the compound using curing agent WK-7 was slightly reduced, cure rate increased and crosslinking density decreased, the hot air aging resistance of the vulcanizates was similar while the heat build-up increased slightly, the durability of the finished tire was unchanged. It was demonstrated that curing agent WK-7 could be used as an environmentally friendly curing agent to replace curing agent DTDM in the tread base compound of TBR tire

**Key words:** curing agent WK-7; curing agent DTDM; tread base compound; TBR tire; dynamic mechanical properties; durability

### 中国热科院发现天然橡胶高产遗传线索

中图分类号:TQ332.1 文献标志码:D

中国热带农业科学院橡胶研究所唐朝荣团队联合中科院北京基因组研究所杨猛团队历时5年攻关,破译了橡胶树全基因组,发现了一个可能促使橡胶树进化出高产胶特性的基因组,并提出了乙烯刺激增产机制的新观点。

2016年5月23日国际植物学顶级期刊《Nature Plants》(《自然-植物》)在线发表了唐朝荣团队的研究成果。2016年6月2日出版的最新一期《Nature》(《自然》)杂志在研究亮点栏目中也介绍了该研究成果,体现了国际学术权威对该项

成果的关注。

唐朝荣博士表示,橡胶树产胶潜力的发掘空间很大,即使是产量最大的橡胶树品种的实际橡胶产量还不到理论产量的两成,台风、干旱等自然灾害也会影响橡胶产量。

天然橡胶基因组研究成果为橡胶树功能基因组研究、重要分子标记发掘和高产优质抗逆分子育种奠定了坚实基础,为今后深度挖掘橡胶树产胶潜力、加速选育种进程、提高优良品种选出率等工作指明了方向,同时该成果对橡胶草、银胶菊、莒荃等其他产胶植物的生物学研究和资源利用奠定了基础,有助于加快我国天然橡胶事业的发展。

(王 青)