

抗龟裂剂D-99在农业子午线轮胎中的应用

李华峰

(东营市黄海轮胎有限公司, 山东 东营 257336)

摘要:研究抗龟裂剂D-99在农业子午线轮胎胎面胶和胎侧胶中的应用。结果表明:添加2份抗龟裂剂D-99,胎面胶和胎侧胶的挤出和成型工艺性能良好,硫化特性和拉伸性能变化不大,生热降低,弹性、耐屈挠龟裂性能、耐磨性能、耐热老化性能和耐天候老化性能提高;成品轮胎的物理性能改善,使用寿命延长。

关键词:抗龟裂剂;农业子午线轮胎;胎面胶;胎侧胶

中图分类号:U463.341;TQ330.38⁺2 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2016)10-0604-04

随着我国农业机械的快速发展,农业机械出口量日益增多,对农业轮胎的要求越来越高。为了提高农业轮胎产品品质,在市场竞争中取得优势,轮胎企业纷纷开发农业子午线轮胎,并加快应用及研发新型防老化材料。

胎面和胎侧是农业轮胎的主要受压、受热部件。胎面胶和胎侧胶应具有良好的动态疲劳性能和耐热老化性能。抗龟裂剂D-99是一种新型防护助剂,对于抑制橡胶老化龟裂、提高橡胶抗屈挠性能和耐热老化性能均有很好的效果^[1-2]。本工作主要研究抗龟裂剂D-99在农业子午线轮胎胎面胶和胎侧胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SMR20,马来西亚产品;丁苯橡胶(SBR,牌号为1500和1712)和顺丁橡胶(BR,牌号为9000),中国石化齐鲁石油化工有限公司产品;炭黑N660和N330,太原三强炭黑有限公司产品;抗龟裂剂D-99,朝阳恒兴橡塑助剂有限公司产品。

1.2 配方

1.2.1 胎面胶

1[#]配方(生产配方):SBR1500 70,SBR1712 34.8,炭黑N220 30,炭黑N330 36,氧化锌 4,硬脂酸 3,防老剂 5.5,芳烃油 10,粘合剂

及其他 7,促进剂 2.05,硫黄 1.8。

2[#],3[#]和4[#]配方(试验配方):分别添加1,1.5和2份抗龟裂剂D-99,其他同1[#]配方。

1.2.2 胎侧胶

5[#]配方(生产配方):NR 55,BR 45,炭黑N330 45,炭黑N660 18,氧化锌 3,硬脂酸 2,防老剂 5.5,芳烃油 6.5,粘合剂 3,促进剂 0.8,硫黄 1.4。

6[#],7[#]和8[#]配方(试验配方):分别添加1,1.5和2份抗龟裂剂D-99,其他同5[#]配方。

1.3 主要设备和仪器

F270型密炼机和GK255型密炼机,大连华韩密炼机公司产品;XK-160型开炼机和XLB-400×400型平板硫化机,青岛一鸣机械有限公司产品;MV2000门尼粘度仪和MDR2000无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;TH-8203S电子式拉力机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;ALPHA炭黑分散度测定仪,青岛富杰科技有限公司产品;GABOMETER系列橡胶压缩生热试验机,德国GABO公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料分两段混炼进行,一段混炼在开炼机中进行,加料顺序为:生胶→氧化锌、硬脂酸、防老剂和抗龟裂剂D-99等小料→炭黑→芳烃油→薄通下片,停放4 h后,进行二段混炼。二段混炼加料顺序为:一段混炼胶→硫黄和促进剂→薄通下片。

大配合试验胶料采用2段混炼工艺进行混

作者简介:李华峰(1982—),男,山东诸城人,东营市黄海轮胎有限公司工程师,学士,主要从事轮胎配方设计及工艺管理工作。

炼。一段混炼在F270型密炼机中进行,加料顺序为:生胶→小料、抗龟裂剂D-99、炭黑→芳烃油→排胶,停放4 h后,进行二段混炼。二段混炼在GK255型密炼机中进行,加料顺序为:一段混炼胶→硫黄和促进剂→下片。

1.5 性能测试

胶料性能按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

抗龟裂剂D-99的理化性能如表1所示。

表1 抗龟裂剂D-99理化分析结果		
项 目	测试值	企业标准
外观	白色颗粒	白色颗粒
滴熔点/%	65	62~66
加热减量 (65 ℃×2 h)/%	1.5	≤2

从表1可以看出,抗龟裂剂D-99的理化分析结果符合企业标准要求。

2.2 小配合试验

2.2.1 胎面胶

胎面胶小配合试验对比结果见表2。

从表2可以看出,随着抗龟裂剂D-99用量增大,胶料的硫化特性和拉伸性能变化不大,抗撕裂性能和耐磨性能提高,回弹值增大,生热降低,耐热老化性能和耐天候老化性能明显改善。

2.2.2 胎侧胶

胎侧胶小配合试验对比结果见表3。

从表3可以看出,随着抗龟裂剂D-99用量增大,胶料的硫化特性和拉伸性能变化不大,回弹值增大,压缩生热降低,耐屈挠性能明显提高,耐热空气老化性能和耐天候老化性能明显改善。

2.3 大配合试验

2.3.1 胎面胶

为了进一步验证小配合试验结果,选用1[#]生产配方与4[#]试验配方进行大配合对比试验,试验结果如表4所示。

从表4可以看出,与生产配方胶料相比,添加2份抗龟裂剂D-99的试验配方胶料硫化特性和拉伸性能相差不大,撕裂强度提高2.5%,阿克隆磨耗量减小12%,生热降低11%,回弹值略增大,耐热空气

表2 胎面胶小配合试验对比结果				
项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	58	56	56	56
门尼焦烧时间 t_5 (120 ℃)/min	28.53	28.45	28.52	28.20
硫化特性(150 ℃)				
M_L /(dN·m)	1.54	1.64	1.70	1.74
M_H /(dN·m)	7.50	7.60	7.80	8.00
t_{10} /min	7.0	6.8	6.7	6.8
t_{90} /min	15.5	15.8	16.0	16.2
硫化胶性能(143 ℃×40 min)				
邵尔A型硬度/度	67	68	68	67
300%定伸应力/MPa	12.6	12.8	12.5	12.2
拉伸强度/MPa	18.6	18.8	19	19
拉断伸长率/%	550	560	565	570
拉断永久变形/%	24	24	20	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	80	82	83	84
回弹值/%	58	58	60	62
压缩生热 ¹⁾ /℃	90	85	80	78
阿克隆磨耗量/cm ³	0.25	0.24	0.24	0.22
密度/(Mg·m ⁻³)	1.134	1.134	1.135	1.135
100 ℃×24 h热空气老化后				
邵尔A型硬度/度	72	73	73	74
300%定伸应力/MPa	14.6	15.0	15.2	15.4
拉伸强度下降率/%	12.7	8.3	5.1	4.2
拉断伸长率下降率/%	18.2	14.3	12.1	10.0
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	60	64	68	70
天候老化试验裂纹情况				
15 d	无	无	无	无
30 d	粗,较多	粗,较多	细,较多	细,较少
45 d	粗,深,较多	粗,深,较多	粗,较多	细,较多

注:1) 试验条件为负荷 1 MPa, 冲程 4.45 mm, 温度 55 ℃。

老化性能和耐天候老化性能明显改善,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

2.3.2 胎侧胶

为了进一步验证小配合试验结果,选用5[#]生产配方与8[#]试验配方进行大配合对比试验,试验结果见表5。

从表5可以看出,与生产配方胶料相比,添加2份抗龟裂剂D-99的试验配方胶料硫化特性和拉伸性能相差不大,撕裂强度提高5.3%,回弹值增大3.3%,生热降低8.2%,耐屈挠裂口长度减小11.2%,耐热老化性能和耐天候老化性能改善。大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

2.4 工艺性能

试验胎面胶和胎侧胶工艺性能如下:

(1) 混炼胶表面光滑,韧性好,均匀致密,分散

表3 胎侧胶小配合试验对比结果

项 目	5#配方	6#配方	7#配方	8#配方
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	52	52	51	52
门尼焦烧时间 t_5 (120℃)/min	25.53	25.45	25.50	25.20
硫化特性(150℃)				
M_L /(dN·m)	1.34	1.32	1.30	1.28
M_H /(dN·m)	6.5	6.4	6.3	6.2
t_{10} /min	5.0	4.8	4.8	5.0
t_{90} /min	12.5	12.8	12.2	12.5
硫化胶性能(143℃×40 min)				
邵尔A型硬度/度	55	56	55	56
300%定伸应力/MPa	8.5	8.4	8.2	8.2
拉伸强度/MPa	18.6	19.0	19.0	18.8
拉断伸长率/%	580	575	570	565
拉断永久变形/%	24	20	16	16
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	76	74	76	74
回弹值/%	58	58	60	62
压缩生热 ¹⁾ /℃	90	85	80	78
屈挠裂口增长长度(屈挠15万次)/mm	10.1	9.8	9.5	8.9
密度/(Mg·m ⁻³)	1.12	1.122	1.122	1.123
100℃×24 h热空气老化后				
邵尔A型硬度/度	62	63	62	62
300%定伸应力/MPa	9.6	9.6	9.4	9.4
拉伸强度/MPa	17.0	18.0	18.0	18.2
拉伸强度下降率/%	8.6	5.3	5.3	3.2
拉断伸长率/%	450	480	510	520
拉断伸长率下降率/%	22.4	16.5	10.5	8.0
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	60	64	68	70
撕裂强度下降率/%	21.0	13.5	8.1	5.4
天候老化试验裂纹				
15 d	无	无	无	无
30 d	粗,较多	粗,较多	细,较多	细,较少
45 d	粗,深,较多	粗,深,较多	粗,较多	细,较多

注:同表2。

良好;

(2) 挤出胎面和胎侧表面光滑,尺寸稳定,无破边现象,断面均匀致密;

(3) 成型工艺正常,胎面胶和胎侧胶粘合性能好,胎坯挺性好。

2.5 成品性能

用4[#]和8[#]试验配方生产12.4R24农业子午线轮胎,测试成品轮胎物理性能,并与生产轮胎进行对比,结果见表6。从表6可以看出,试验轮胎物理性能优于生产轮胎。

用12.4R24试验轮胎与生产轮胎混合装车进行道路试验。试验1个月后,生产轮胎的胎面和胎侧部位出现较深的老化裂纹,而试验轮胎未发现

表4 胎面胶大配合试验对比结果

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	54	56
门尼焦烧时间 t_5 (120℃)/min	28.11	27.23
硫化特性(150℃)		
M_L /(dN·m)	1.42	1.50
M_H /(dN·m)	7.20	7.50
t_{10} /min	7.2	6.8
t_{90} /min	14.8	14.5
硫化胶性能(143℃×40 min)		
邵尔A型硬度/度	69	68
300%定伸应力/MPa	13.0	12.6
拉伸强度/MPa	19.8	19.5
拉断伸长率/%	580	560
拉断永久变形/%	24	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	82	80
回弹值/%	62	60
压缩生热 ¹⁾ /℃	80	90
阿克隆磨耗量/cm ³	0.22	0.25
密度/(kg·m ⁻³)	1.132	1.134
100℃×24 h热空气老化后		
邵尔A型硬度/度	73	71
300%定伸应力/MPa	15.2	14.2
拉伸强度下降率/%	9.4	12.9
拉断伸长率下降率/%	13.8	19.6
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	66	62
天候老化试验裂纹情况		
15 d	无	无
30 d	细,较少	粗,较多
45 d	细,较多	粗,深,较多

注:同表2。

表5 胎侧胶大配合试验对比结果

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	50	52
门尼焦烧时间 t_5 (120℃)/min	26.20	26.53
硫化特性(150℃)		
M_L /(dN·m)	1.26	1.30
M_H /(dN·m)	6.1	6.3
t_{10} /min	4.2	4.5
t_{90} /min	12.4	12.6
硫化胶性能(143℃×40 min)		
邵尔A型硬度/度	58	60
300%定伸应力/MPa	8.2	8.5
拉伸强度/MPa	18.8	18.5
拉断伸长率/%	565	560
拉断永久变形/%	16	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	80	76
回弹值/%	62	60
压缩生热 ¹⁾ /℃	78	85
密度/(Mg·m ⁻³)	1.122	1.120
屈挠裂口增长长度(屈挠15万次)/mm	8.7	9.8

续表5		
项 目	试验配方	生产配方
100 ℃×24 h热空气老化后		
邵尔A型硬度/度	60	63
300%定伸应力/MPa	9.4	9.6
拉伸强度下降率/%	5.3	8.1
拉断伸长率下降率/%	15.0	19.6
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	66	60
天候老化试验裂纹情况		
15 d	无	无
30 d	细,较少	粗,较多
45 d	细,较多	粗,深,较多

注:同表2。
裂纹,试验轮胎使用寿命明显延长。

3 结论

在农业子午线轮胎胎面胶或胎侧胶中添加2份抗龟裂剂D-99,胶料的挤出和成型工艺性能良好,硫化特性和拉伸性能变化不大,耐磨性能和弹性提高,生热降低,耐屈挠龟裂性能、耐热老化性能和耐天候老化性能明显改善;混炼、挤出和成型工艺性能良好;成品轮胎的物理性能良好,使用寿命明显延长。

表6 成品轮胎物理性能				
项 目	试验轮胎		生产轮胎	
	胎面	胎侧	胎面	胎侧
邵尔A型硬度/度	68	56	67	56
300%定伸应力/MPa	13.0	8.8	12.6	9.0
拉伸强度/MPa	20.2	19.0	19.5	18.5
拉断伸长率/%	580	550	560	540
拉断永久变形/%	24	20	24	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	82	84	79	80
回弹值/%	58	66	55	60
阿克隆磨耗量/cm ³	0.22		0.25	
屈挠裂口增长长度(屈挠15万次)/mm		8.2		9.5
100 ℃×24 h热空气老化后				
邵尔A型硬度/度	72	60	71	60
300%定伸应力/MPa	14.2	9.5	13.6	9.6
拉伸强度下降率/%	4.3	5.3	8.4	8.1
拉断伸长率下降率/%	11.2	5.5	19.6	10.2
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	68	68	60	62

参考文献:

[1] 吕玉翠,武玺. 防老剂FHD在轮胎胶料中的应用[J]. 轮胎工业, 1999,19(11):656-657.

[2] 莫力瑛,郑淑芹. 新型防老剂MD-40在轮胎胶料中的应用[J]. 橡胶工业,1997,44(2):241.

收稿日期:2016-04-16

Application of Crack Resistant Additive D-99 in Agriculture Radial Tire

LI Huafeng

(Dongying Huanghai Tyre Co. ,Ltd,Dongying 257336,China)

Abstract: The application of crack resistant additive D-99 in the tread compound and side wall compound of agriculture radial tire was investigated. The test results showed that,when the addition level of D-99 was 2 phr,the extruding and forming process of tread compound and side wall compound was good, curing characteristic and tensile properties changed little, heat build-up was reduced, elasticity, flex crack resistance, abrasion resistance, heat aging resistance and weathering resistance were improved, the physical properties of finished tire were improved,and the service life was prolonged.

Key words: crack resistant additive; agriculture radial tire;tread compound;sidewall compound

充气轮胎

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

由住友橡胶工业株式会社申请的专利(公开号 CN 105793072A,公开日期 2016-07-20)“充气轮胎”,涉及一种充气轮胎,具有胎面、胎侧、胎

体和胎圈芯,以及从胎圈芯向轮胎径向外侧以尖细形状延伸的三角胶,胎圈加强材料螺旋卷绕于三角胶或三角胶与胎圈芯的复合体上。该充气轮胎的操纵稳定性好且生产效率高。

(本刊编辑部 李静萍)