



防老剂 JOL 在载重汽车轮胎配方中的应用

杨树田

(辽宁轮胎厂 122009)

摘要 大量实验室模拟试验及工业化应用试验结果、逾百万套轮胎实际使用情况表明,防老剂 JOL 应用于载重汽车轮胎胎面、胎侧、帘布层等配方中,等量替代防老剂 A,无论是单用还是与防老剂 4010NA、石蜡并用,均达到防老剂 A 的水平,同时简化了工艺,且降低防老剂原材料成本 39.97%。

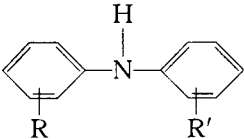
关键词 防老剂 JOL,耐老化性能,轮胎

自 50 年代初至今 40 多年来,国内大多数轮胎厂家在载重汽车轮胎配方中,一直使用有毒性^[1]的防老剂 A。这种防老剂由于块大,使用时需加工粉碎,既浪费能源,又污染操作环境,且使用性能不够理想、价格昂贵。特别是全钢子午线轮胎生产线的引进,改变了我国橡胶防老剂品种和结构,使有毒性的防老剂 A 占防老剂总量比例由过去的 81% 降至目前的 30%,而且仍在继续降低。针对这种情况,就必须开发新型橡胶加工专用防老剂,并开展其应用研究。据此,对新型防老剂 JOL(系长春通达化工有限责任公司产品)的应用进行了广泛的研究。笔者在研究其单用、与防老剂 4010NA、石蜡并用对胶料多项物理性能影响后,又将其应用于载重汽车轮胎胎面、胎侧、帘布层等配方中,并对胶料半成品及 9.00—20 16PR 载重汽车轮胎进行了考察。结果表明,防老剂 JOL 使用性能达到了防老剂 A 的水平,同时简化了工艺,降低了防老剂原材料成本 39.97%。

1 实验

1.1 防老剂 JOL 性能指标与入库检验

防老剂 JOL 的结构式为



式中 R 或 R' 为芳烃或芳烯烃。其性能指标如下: JOL 含量 $\geq 65.0\%$, 水分含量 $\leq 2.0\%$; 纯品: 折光率(25℃) 1.615—1.625, 挥发分 $\leq 0.4\%$, 密度 1.08—1.09Mg · m⁻³。1995 年我厂购进防老剂 JOL 15 个批次,共 130t。依据 QJ/LL05.01-5009—95 标准对其进行入库检验,合格率为 100%。现将 1—6 月入库检验数据列于表 1。表 1 表明防老剂 JOL 质量稳定。

表 1 防老剂 JOL 入库检验结果

检验日期	检验项目	
	JOL 含量, %	水分含量, %
1995 年 1 月 10 日	70.8	0.2
1995 年 1 月 25 日	70.7	0.3
1995 年 2 月 21 日	70.0	微量
1995 年 5 月 12 日	71.2	1.7
1995 年 6 月 3 日	72.2	1.0
1995 年 6 月 26 日	72.1	微量

防老剂 JOL 外观呈灰白色固体粉末或颗粒状,应用过程可表示为运输→开包→配合。而防老剂 A 外观呈褐色固体大块状,应用过程可表示为运输→开包→加工粉碎→装入桶内→运输→配合。防老剂 JOL 具有不需加工粉碎等工序、不污染操作环境以及节约能源等特点。

1.2 防老剂 JOL 应用试验

以不同配方对防老剂 JOL 单用、防老剂

JOL/石蜡并用、防老剂 JOL/4010NA 并用、防老剂 JOL/4010NA/石蜡并用进行试验,胶料各项性能按常规方法测定。以载重轮胎胎面、胎侧、内层帘布胶为对象进行对比。同时进行耐久性和里程试验。

2 结果与讨论

2.1 防老剂 JOL 单用对胶料物理性能的影响

试验基本配方为:NR 50;BR 50;硫黄 0.3;促进剂 2.7;氧化锌 3.5;硬脂酸 2;防老剂 JOL(或 A) 5;炭黑 35;陶土 13;软化剂 7。防老剂 JOL 对胶料物理性能影响见表 2。从表 2 数据看出,防老剂 JOL 单用 5 份时,其硫化胶热空气老化性能变化率较单用 5 份防老剂 A 小, t_{90} 值说明防老剂 JOL 的硫化速度较防老剂 A 略快,但仍能满足胶料硫化速度匹配要求^[2]。

表 2 防老剂 JOL 单用对胶料物理性能的影响

性 能	防老剂 JOL	防老剂 A
流变仪数据(147℃)		
$M_H, N \cdot m$	6.02	5.54
$M_L, N \cdot m$	1.39	1.12
t_{10}, min	3.1	3.3
t_{90}, min	26.7	28.9
拉伸强度,MPa	18.1	17.7
扯断伸长率,%	585	588
300%定伸应力,MPa	6.2	5.9
扯断永久变形,%	23.6	26.0
邵尔 A 型硬度,度	52	50
撕裂强度, $kN \cdot m^{-1}$	54.79	58.91
回弹值(28℃),%	57	55
200%疲劳寿命,次	15074	14164
屈挠 12 万次裂口等级	无裂纹	无裂纹
100℃×72h 老化后性能变化率,%		
拉伸强度	+28	+26
扯断伸长率	+16	+20
300%定伸应力	-14	-30
扯断永久变形	-45	-26
邵尔 A 型硬度变化,度	-2	+2

注:硫化条件为 142℃×40min。

2.2 防老剂 JOL/石蜡并用对胶料物理性能的影响

试验基本配方为:NR 10;SBR 90;再生橡胶 100;硫黄 2.8;促进剂 3.2;氧化锌 5;硬脂酸 3;防老剂 JOL(或 A) 2;石蜡 2;炭黑 65;碳酸钙 15;软化剂 21.5。防老剂 JOL/石蜡并用对胶料物理性能的影响见表 3。从表 3 看出,防老剂 JOL/石蜡并用硫化胶热空气老化后的强伸性能达到防老剂 A/石蜡并用的水平,而门尼焦烧时间和正硫化速度与防老剂 A/石蜡并用相比变化不明显。

表 3 防老剂 JOL/石蜡并用对胶料物理性能的影响

性 能	防老剂 JOL/石蜡	防老剂 A/石蜡
流变仪数据(147℃)		
$M_H, N \cdot m$	6.31	6.14
$M_L, N \cdot m$	0.92	0.90
t_{10}, min	5.6	5.7
t_{90}, min	11.0	11.7
拉伸强度,MPa	10.9(9.9)	10.0(9.1)
扯断伸长率,%	481(236)	474(217)
300%定伸应力,MPa	7.3(9.6)	7.0(9.6)
扯断永久变形,%	21.2(7.6)	19.6(6.0)
邵尔 A 型硬度,度	68(78)	67(77)
屈挠 6 万次裂口等级	全断裂	全断裂
撕裂强度, $kN \cdot m^{-1}$	54.31	56.54
回弹值(28℃),%	30	30
密度, $Mg \cdot m^{-3}$	1.20	1.19

注:括号内数据为 100℃×24h 老化后的测定值。硫化条件为:137℃×30min。

2.3 防老剂 JOL/4010NA 并用对胶料物理性能的影响

试验基本配方为:NR 80;BR 10;SBR 10;硫黄 2.3;促进剂 1.105;氧化锌 5;硬脂酸 2.5;防老剂 4010NA 1.5;防老剂 JOL(或 A) 1.0;炭黑 35;软化剂 10。胶料物理性能见表 4。表 4 表明,防老

表 4 防老剂 JOL/4010NA 并用
对胶料物理性能的影响

性 能	防老剂 JOL/ 4010NA	防老剂 A/ 4010NA
流变仪数据(147℃)		
$M_H, N \cdot m$	6.43	7.09
$M_L, N \cdot m$	0.78	0.68
t_{10}, min	7.1	6.3
t_{90}, min	10.6	10.2
拉伸强度, MPa	21.5	22.3
扯断伸长率, %	516	509
300%定伸应力, MPa	9.4	9.6
扯断永久变形, %	22.8	22.8
邵尔 A 型硬度, 度	61	61
撕裂强度, $kN \cdot m^{-1}$	91.30	79.74
回弹值(28℃), %	54	55
200%疲劳寿命, 次	5307	4377
H 抽出力, N	178.0	180.8
100℃×48h 老化后性能变化率, %		
拉伸强度	+32.5	+31.8
扯断伸长率	+18.2	+14.7
300%定伸应力	-3.2	+2.1
扯断永久变形	+56.1	+49.1
回弹值	+3.7	+1.8
撕裂强度	+42.8	+44.4
邵尔 A 型硬度变化, 度	-3.2	-1.6

剂 JOL/4010NA 体系替代防老剂 A/4010NA 体系后,硫化胶老化前和经热空气老化后的结果虽然略有不同,但总体达到防老剂 A/4010NA 体系的水平。

2.4 防老剂 JOL/4010NA/石蜡并用对胶料物理性能的影响

试验基本配方为:NR 50;BR 50;硫黄 1.4;促进剂 0.9;氧化锌 4;硬脂酸 2;防老剂 JOL(或 A) 1.5;防老剂 4010NA 1.2;石蜡 1.0;炭黑 55;软化剂 7。防老剂 JOL/4010NA/石蜡并用对胶料大气老化(老化时间为 363 天)性能影响见表 5。表 5 表明,在相同的大气老化试验条件下,加入两种防老剂体系的硫化胶在不拉伸曝晒 40 天后未出现裂纹,而拉伸(50%和 100%)曝晒 40 天,均出现裂纹和裂纹扩展现象,但加入防老剂 JOL/4010NA/石蜡体系的硫化胶试样裂纹扩展的速度慢得多。加入防老剂 JOL/4010NA/石蜡体系的硫化胶试样拉伸 100%曝晒 313 天三片全断,拉伸 50%曝晒 363 天三片全断;而加入防老剂 A/4010NA/石蜡体系的硫化胶试样拉伸 100%曝晒 243 天三片全断,拉伸 50%曝晒 313 天三片全断。防老剂 JOL/4010NA/石蜡体系对胶料物理性能的影响列于表 6。表 6 数据表明,防老剂 JOL/410NA/石蜡体系加入胶料中,硫化胶经 100℃×48h 老化后显示出较好的耐疲劳性能和强伸性能,这是改善轮胎的耐疲劳生热和耐热氧老化十分可取的宝贵特性,其它试验结果各略有高低,但均达到防老剂 A/4010NA/石蜡体系的水平。

表 5 防老剂 JOL/4010NA/石蜡体系对胶料大气老化性能的影响

老化时间 d	防老剂 JOL/4010NA/石蜡			防老剂 A/4010NA/石蜡		
	未拉伸	拉伸 50%	拉伸 100%	未拉伸	拉伸 50%	拉伸 100%
40	未裂	欲裂	两片裂纹稀疏细小,另一片欲裂	未裂	一片裂纹细密小,另两片欲裂	三片裂纹细密长
128	未裂	未断	未断	未裂	未断	一片断,另两片欲断
243	未裂	未断	未断	未裂	未断	全断
273	未裂	未断	一片断,另两片欲断	未裂	两片断,另一片欲断	—
313	未裂	一片断,另两片欲断	全断	未裂	全断	—
363	未裂	全断	—	一片裂纹细小,另两片欲裂	—	—

表 6 防老剂 JOL/4010NA/石蜡并用
对胶料物理性能的影响

性 能	防老剂 JOL/ 4010NA/石蜡	防老剂 A/ 4010NA/石蜡
流变仪数据(147℃)		
$M_H, N \cdot m$	6.43	6.52
$M_L, N \cdot m$	1.48	1.48
t_{10}, min	6.8	6.5
t_{90}, min	12.6	12.4
硫化胶性能		
拉伸强度,MPa	17.8(15.3)	17.6(14.8)
扯断伸长率,%	513(416)	507(411)
300%定伸应力,MPa	9.6(10.5)	9.1(10.0)
扯断永久变形,%	8.4(5.6)	9.2(5.2)
回弹值(28℃),%	46(48)	45(47)
撕裂强度, $kN \cdot m^{-1}$	90.95(75.20)	87.82(70.26)
200%疲劳寿命,次	12482(2196)	9967(1673)
老化系数	0.697	0.682

注:硫化条件为 142℃×40min,括号内为 100℃×48h 老化后数据。

3 在载重汽车轮胎配方中的应用

3.1 在胎面胶料中的应用

载重汽车轮胎胎面胶料应用基本配方为:NR 50;BR 40;SBR 10;硫黄 1.0;促进剂 1.2;氧化锌 4;硬脂酸 3;防老剂 JOL(或 A) 2.0;防老剂 4010NA 0.5;炭黑 53;石蜡 1.0;软化剂 5.0。两种载重汽车轮胎胎面胶料物理性能列于表 7。表中的试验配方系指加入防老剂 JOL 的配方,生产配方系指加入防老剂 A 的配方。表 7 表明,采用以防老剂 JOL 为主的防老剂 JOL/4010NA/石蜡体系胶料老化前后各项物理性能,达到以防老剂 A 为主的防老剂 A/4010NA/石蜡体系水平,这与实验室多次试验结果是一致的。

3.2 在胎侧胶料中的应用

载重汽车轮胎胎侧胶料应用基本配方为:NR 50;BR 50;硫黄 1.3;促进剂

表 7 两种载重汽车轮胎胎面胶料物理性能

性 能	试验配方	生产配方
流变仪数据(147℃)		
$M_H, N \cdot m$	6.67	6.33
$M_L, N \cdot m$	1.43	1.35
t_{10}, min	6.1	6.2
t_{90}, min	11.8	11.7
拉伸强度,MPa	21.6	20.5
扯断伸长率,%	588	544
300%定伸应力,MPa	9.9	10.1
扯断永久变形,%	19.6	18.0
邵尔 A 型硬度,度	65	66
撕裂强度, $kN \cdot m^{-1}$	100.5	100.0
磨耗量(1.61km), cm^3	0.097	0.100
回弹值(28℃),%	36	37
200%疲劳寿命,次	18641	10787
屈挠 12 万次裂口等级	无裂纹	无裂纹
100℃×48h 老化后性能		
拉伸强度,MPa	18.6	16.8
扯断伸长率,%	408.2	380
老化系数	0.598	0.572

注:硫化条件为 142℃×40min。

0.95;氧化锌 5;硬脂酸 2.5;防老剂 JOL(或 A) 1.5;防老剂 4010NA 1.0;石蜡 1.5;炭黑 55;软化剂 6。两种载重汽车轮胎胎侧胶料物理性能列于表 8。表中试验配方系指加入防老剂 JOL 的配方,生产配方系指加入防老剂 A 的配方。表 8 数据说明,用防老剂 JOL/4010NA/石蜡体系替代防老剂 A/4010NA/石蜡体系加入载重汽车轮胎胎侧胶料中,硫化胶具有较好的耐热氧老化性能,尤其是耐疲劳性能明显提高,这与实验室多次试验结果也是一致的。

3.3 在内层帘布胶料中的应用

载重汽车轮胎内层帘布胶料应用基本配方为:NR 80;BR 10;SBR 10;硫黄 2.2;促进剂 1.15;氧化锌 4;硬脂酸 3;防老剂 JOL(或 A) 1.0;防老剂 4010NA 1.5;炭黑 35;软化剂 10。两种载重汽车轮

表 8 两种载重汽车轮胎胎侧胶料物理性能

性 能	试验配方	生产配方
流变仪数据(147℃)		
$M_H, N \cdot m$	6.50	6.50
$M_L, N \cdot m$	1.69	19.2
t_{10}, min	8.3	8.2
t_{90}, min	13.9	14.0
拉伸强度, MPa	17.2(13.5)	19.1(14.5)
扯断伸长率, %	422(308)	476(327)
300%定伸应力, MPa	11.0(—)	9.9(—)
扯断永久变形, %	8.8(—)	8.8(—)
邵尔 A 型硬度, 度	61(—)	60(—)
撕裂强度, $kN \cdot m^{-1}$	88.67(71.82)	99.26(67.90)
回弹值(28℃), %	52(56)	52(54)
200%疲劳寿命, 次	10786(2607)	9392(1339)
屈挠 12 万次裂口		
等级, 级	0,0,0(3,3,6)	0,0,0(4,6,6)

注:硫化条件为 142℃×40min。括号内数据为 100℃×72h 老化后测定值。

胎内层帘布胶料物理性能列于表 9。表中的试验配方系指加入防老剂 JOL/4010NA 的并用配方,生产配方系指加入防老剂 A/4010NA 的并用配方。表 9 数据表明,采用防老剂 JOL/4010NA 体系硫化胶的热空气老化性能虽然各有高低,但达到防老剂 A/4010NA 体系的水平。

3.4 轮胎成品物理性能及耐久性能

采用试验配方生产的 9.00—20 16PR 载重汽车轮胎成品物理性能列于表 10,耐久性能列于表 11。由表 11 耐久性能数据可知,试验轮胎耐久性试验时间为 94h,试验结束后,胎面、胎侧、接头和帘布层没出现龟裂、掉块、脱层等现象,达到国家优质品所要求的 77h 标准。

3.5 轮胎的实际使用

自 1994 年 11 月份以来,用上述试验配方生产了 9.00—20 等规格载重汽车轮胎逾百万套,投放市场后,据用户反映,轮胎行驶情况良好,外观质量明显改善^[3],没发生异常

表 9 两种载重汽车轮胎内层帘布胶料物理性能

性 能	试验配方	生产配方
流变仪数据(147℃)		
$M_H, N \cdot m$	6.66	6.66
$M_L, N \cdot m$	0.98	0.78
t_{10}, min	4.4	4.1
t_{90}, min	8.6	8.3
拉伸强度, MPa	21.1	21.0
扯断伸长率, %	554	480
300%定伸应力, MPa	8.0	9.5
扯断永久变形, %	20.1	22.4
邵尔 A 型硬度, 度	59	59
撕裂强度, $kN \cdot m^{-1}$	78.68	71.30
回弹值(28℃), %	60	62
200%疲劳寿命, 次	7935	3976
H 抽出力, N	159.6	154.4
100℃×48h 老化后性能		
拉伸强度, MPa	14.5	12.2
扯断伸长率, %	346	333
老化系数	0.429	0.403

注:硫化条件为 137℃×30min。

表 10 两种载重汽车轮胎成品物理性能

项 目	试验配方		生产配方	
	上层	下层	上层	下层
拉伸强度, MPa	19.7	20.0	20.1	20.7
扯断伸长率, %	505	496	508	507
300%定伸应力, MPa	9.7	9.4	9.0	9.4
扯断永久变形, %	9	8	10	10
邵尔 A 型硬度, 度	59	59	59	59
磨耗量(1.61km), cm^3	0.079	—	0.100	—
粘合强度, $kN \cdot m^{-1}$				
胎面胶与缓冲胶	17.6	19.1		
缓冲布层间	13.2	12.7		
缓冲层与帘布层间	13.6	15.5		
胎侧胶与外层间	9.1	8.4		
2-3	8.5	8.4		
3-4	8.4	6.3		
4-5	8.6	6.6		
5-6	7.8	7.2		
6-7	9.7	8.4		
7-8	11.0	10.8		

表 11 两种载重汽车轮胎耐久性能

项 目	试验配方	生产配方
总行驶时间, h	94	83
总行驶里程, km	4700	4565
47h 检查结果	完整无损	完整无损
77h 检查结果	完整无损	完整无损
83h 检查结果	—	胎肩鼓泡
94h 检查结果	缓冲层与胎面胶脱空	—

的质量问题。

4 结论

(1)在载重汽车轮胎配方中应用新型防老剂 JOL,等量替代常规使用的防老剂 A,无论是单用,还是与防老剂 4010NA、石蜡并用,均能达到防老剂 A 的水平。

(2)1994 年 11 月份以来,防老剂 JOL 先后在我厂载重汽车轮胎胎面、胎侧、帘布层等配方中正式投入生产应用,从多次定期和不定期抽查和试验结果看,应用防老剂 JOL 的

载重汽车轮胎耐久性能及外观合格率,均达到国家优质产品所要求的 77h 和 99.70% 标准。逾百万套轮胎在社会上实际使用,未发现异常的质量问题,用户反映良好。

(3)我厂年用防老剂 JOL162t,每 t 较防老剂 A 便宜 9300 元,年节资 150 余万元,同时简化了工艺,结束了我厂使用有毒性防老剂 A 作橡胶防老剂的历史。

致谢 本工作得到本厂总工程师、高级工程师何国山同志及其他有关同志的大力支持和帮助,谨表谢意。

参考文献

- 1 《橡胶工业手册》编写小组. 橡胶工业手册第二分册. 修订版,北京:化学工业出版社,1989:184
- 2 杨树田. 防老剂 JOL 对并用胶料性能的影响. 轮胎工业,1995;15(11):671
- 3 添田瑞夫等著,刘登祥译. 轮胎用防老剂的技术预测. 轮胎工业,1992;(1):22