

国产微晶蜡在全钢载重子午线轮胎胎侧胶中的应用

张 杰, 黄义钢, 高绪风, 姜 杰

(青岛双星轮胎工业有限公司, 山东 青岛 266400)

摘要: 研究国产微晶蜡在全钢载重子午线轮胎胎侧胶中的应用, 并与进口微晶蜡进行对比。结果表明: 在胎侧胶中加入微晶蜡, 可以明显提高硫化胶的耐臭氧老化性能; 以国产微晶蜡等量替代进口微晶蜡, 胶料的硫化特性以及硫化胶的物理性能和耐臭氧老化性能基本相当, 胶料成本降低。

关键词: 微晶蜡; 全钢载重子午线轮胎; 胎侧胶; 耐臭氧老化性能

中图分类号: TQ330.38⁺2; U463.341⁺.3/.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8171(2015)02-0097-04

天然橡胶(NR)和顺丁橡胶(BR)是生产轮胎胎侧胶的常用胶种。NR 和 BR 中含有大量的碳-碳双键, 容易受到热、氧、臭氧、光、机械力和金属离子等作用而发生橡胶老化反应, 导致产品丧失使用性能。由于轮胎胎侧部位直接暴露在空气中, 易受到空气中的热、氧及臭氧等作用, 因此要求胎侧胶具有很好的耐老化作用, 其中要求配合防护效果和长效性好的物理防老剂, 即微晶蜡。微晶蜡在橡胶内部浓度饱和后向橡胶制品表面迁移, 形成一层表面光洁、厚度均匀、密闭性良好、结构紧密、具有较强的韧性、弹性和粘附力而不易脱落的保护膜覆盖在橡胶表面, 能起到不让橡胶与臭氧气体接触的屏障作用, 有效地遏制了光、氧及臭氧对橡胶制品表面的侵蚀和老化, 可延缓臭氧的氧化作用, 从而延长橡胶的使用寿命。

近年来, 国内一些橡胶助剂生产企业正在对子午线轮胎用橡胶防护蜡进行国产化开发研究, 也陆续推出了部分具有一定竞争力的产品。本工作研究国产微晶蜡在全钢载重子午线轮胎胎侧胶中的应用, 并与进口微晶蜡进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, SMR20, 马来西亚产品; BR, 牌号 9000,

中国石化燕山石化分公司产品; 炭黑 N375, 江西黑猫炭黑股份有限公司产品; 硫黄, 临沂罗庄新安化工厂产品; 国产微晶蜡, 国内某公司产品; 进口微晶蜡, 国外某公司产品。

1.2 配方

基本配方: NR 45, BR 55, 炭黑 N375 45, 微晶蜡(变品种) 变量, 硫黄 1.5, 其他 11.7。

试验配方 A 中不加微晶蜡; 配方 C 中加入 2 份进口微晶蜡; 配方 D 中加入 2 份国产微晶蜡。

1.3 主要设备和仪器

XKR-150 型开炼机, 广东湛江机械厂产品; 1.5 L 智能实验密炼机, 青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品; GK400N 型密炼机, 德国克虏伯公司产品; GK255N 型密炼机, 益阳橡胶塑料机械有限公司产品; 1.0 MN 蒸汽平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; $\Phi 200/\Phi 150$ 双复合挤出机, 德国 Troester 公司产品; MV2000 型门尼粘度仪、MDR2000E 型硫化仪和 Tensometer 2000 型电子拉力机, 美国阿尔法科技有限公司产品; OZ-0200-AC 经济型耐臭氧试验机, 东莞市黄江华盛仪器有限公司产品; 401B 型老化试验箱, 江都试验机械厂产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料采用两段混炼工艺, 一段混炼在 1.5 L 智能实验密炼机中进行, 转子转速为

70 r·min⁻¹,加料顺序为:生胶→炭黑 N375、氧化锌和防老剂等小料→软化剂→排胶(110~120℃),在开炼机上压片后停放 4 h;二段混炼在开炼机上进行,加料顺序为:一段混炼胶→硫黄、促进剂等→下片。

大配合试验胶料采用两段混炼工艺,一段混炼在 GK400N 型密炼机中进行,转子转速为 45 r·min⁻¹,加料顺序为:生胶→炭黑 N375、氧化锌和防老剂等小料→软化剂→排胶(155~165℃);二段混炼在 GK255N 型密炼机中进行,转子转速为 20 r·min⁻¹,加料顺序为:一段混炼胶→促进剂、硫黄和防老剂→排胶(100~110℃)。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家或企业标准测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

国产微晶蜡的理化分析结果如表 1 所示。

表 1 国产微晶蜡的理化分析结果

项 目	实测值	企业标准
外观	浅绿色颗粒	同认可的产品
凝固点/℃	63	61~67
粘度(100℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	6.8	5.5~7.5
灰分质量分数×10 ² (550℃)	0.01	≤0.10

从表 1 可以看出,国产微晶蜡的各项理化性能均符合企业标准要求。

2.2 小配合试验

小配合试验结果如表 2 所示。

从表2可以看出,与未加和加入进口微晶蜡

表 2 小配合试验结果

项 目	配方编号								
	A			C			D		
门尼焦烧时间(127 ℃)/min	45.54			48.64			47.64		
硫化仪数据(151 ℃)									
M _L /(dN • m)	1.89			1.91			1.84		
M _H /(dN • m)	12.93			12.79			12.71		
t ₁₀ /min	9.33			9.47			9.38		
t ₅₀ /min	13.49			14.12			14.07		
t ₉₀ /min	21.00			21.34			21.28		
t _{s2} /min	10.59			11.20			11.16		
硫化时间(151 ℃)/min	20	30	40	20	30	40	20	30	40
密度/(Mg • m ⁻³)	1.082			1.080			1.081		
邵尔 A 型硬度/度	58	60	59	58	60	60	60	60	60
100%定伸应力/MPa	1.1	1.3	1.2	1.1	1.2	1.2	1.1	1.3	1.1
300%定伸应力/MPa	4.4	5.4	4.8	4.3	5.0	4.8	4.4	5.4	4.5
拉伸强度/MPa	17.4	17.9	18.7	18.5	18.4	18.8	18.1	18.2	18.6
拉断伸长率/%	714	654	720	769	704	720	764	680	744
拉断永久变形/%	20	16	16	20	16	16	16	16	20
撕裂强度/(kN • m ⁻¹)	71			77			71		
回弹值/%	48			47			47		
100 ℃×48 h 老化后									
邵尔 A 型硬度/度	68			68			67		
100%定伸应力/MPa	2.6			2.6			2.5		
300%定伸应力/MPa	11.1			10.5			10.3		
拉伸强度/MPa	14.7			14.4			15.1		
拉断伸长率/%	398			385			410		
拉断永久变形/%	8			8			8		
撕裂强度/(kN • m ⁻¹)	44			43			42		
回弹值/%	52			52			51		

的胶料相比,加入国产微晶蜡胶料的硫化特性和硫化胶主要物理性能基本相近。由此表明,国产

微晶蜡对胶料的加工安全性和硫化特性以及硫化胶的物理性能影响不明显。

2.3 大配合试验

为进一步验证小配合试验结果,对加入进口微晶蜡和国产微晶蜡的配方 C 和 D 进行了大配合试验,试验结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出,在全钢载重子午线轮胎胎侧胶中以国产微晶蜡等量替代进口微晶蜡对胶料的加工安全性和硫化特性以及硫化胶的物理性能影响不明显。大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

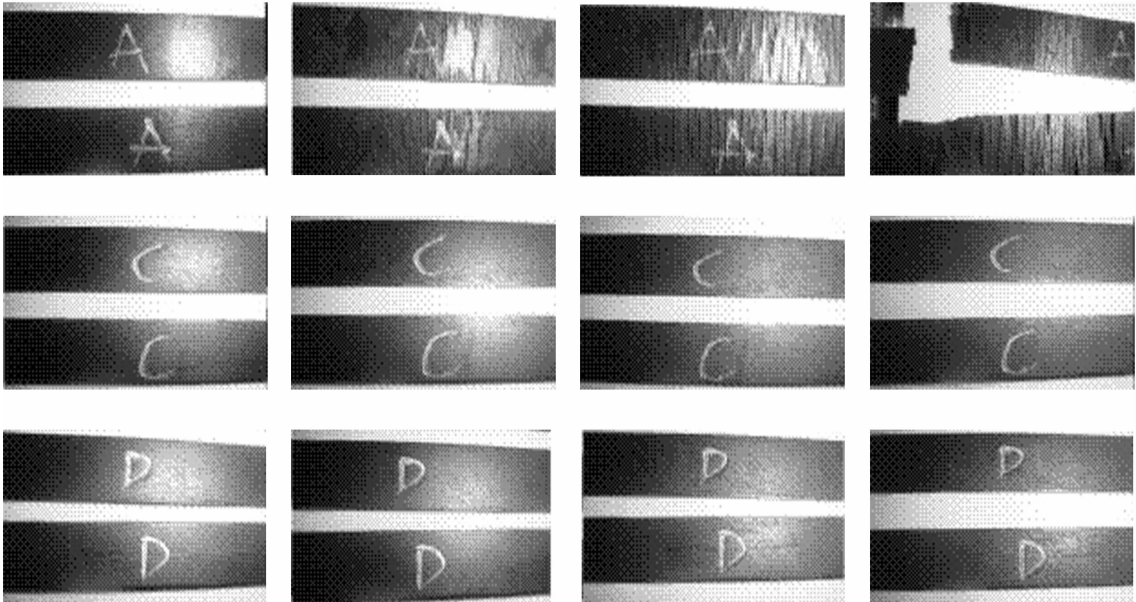
2.4 耐臭氧老化性能

按 GB/T 7762—2003《硫化橡胶或热塑性橡胶耐臭氧龟裂静态拉伸试验》对小配合试验胶料进行取样,并对其进行耐臭氧老化性能测试,试验结果如图 1 和表 4 所示。

从图 1 和表 4 可以看出,未加微晶蜡的配方 A 试片经 24 h 静态臭氧老化后即出现明显裂纹(达到 1 b 等级),而加入微晶蜡的配方 C 和 D 试片的耐臭氧老化性能明显提高,经 369 h 静态臭氧老化后仍无裂纹。由此说明,在全钢载重子午线轮胎胎侧胶中加入微晶蜡可以有效提高硫化胶的耐臭氧老化性能。同时可以看出,与加入进口微晶蜡的配方 C 胶料相比,加入国产微晶蜡的配方 D 胶料的静态和动态耐臭氧老化性能相当。

表 3 大配合试验结果

项 目	配方编号					
	C			D		
门尼焦烧时间(127 ℃)/min	38.41			37.25		
硫化仪数据(151 ℃)						
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.85			1.86		
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	13.07			13.71		
t_{10}/min	8.16			8.11		
t_{50}/min	11.42			11.24		
t_{90}/min	17.49			17.03		
t_{s2}/min	9.28			9.15		
硫化时间(151 ℃)/min	20	30	40	20	30	40
密度/ $(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1.083			1.080		
邵尔 A 型硬度/度	57	57	56	58	57	57
100%定伸应力/MPa	1.4	1.4	1.3	1.4	1.4	1.3
300%定伸应力/MPa	5.8	5.5	5.2	6.0	5.9	5.5
拉伸强度/MPa	20.4	20.2	20.0	20.1	20.8	19.0
拉断伸长率/%	685	692	702	651	672	670
拉断永久变形/%	16	16	12	16	12	12
撕裂强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	51			49		
回弹值/%	49			51		
100 ℃×48 h 老化后						
邵尔 A 型硬度/度	64			65		
100%定伸应力/MPa	2.1			2.1		
300%定伸应力/MPa	8.9			9.4		
拉伸强度/MPa	14.6			14.5		
拉断伸长率/%	430			415		
拉断永久变形/%	8			8		
撕裂强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	38			38		
回弹值/%	50			50		



(a) 老化前 (b) 24 h 老化后 (c) 168 h 老化后 (d) 369 h 老化后

图 1 静态拉伸试验前后试片的外观照片

表 4 硫化胶的耐臭氧老化性能

项 目	配方编号		
	A	C	D
静态拉伸			
24 h	1b	无裂纹	无裂纹
168 h	2c	无裂纹	无裂纹
369 h	断裂	无裂纹	无裂纹
动态拉伸			
24 h	1b	1b	1b
113 h	2c	2b	2b
216 h	断裂	3c	3c

注:试验条件为臭氧体积分数 5.0×10^{-9} ,试验温度 40℃,静态拉伸 20%,动态拉伸 20%。

2.5 成本分析

由于国产与进口微晶蜡的价格存在差异,以

国产微晶蜡等量替代进口微晶蜡,胶料成本可降低约 $0.25\text{元}\cdot\text{kg}^{-1}$,具有一定的经济效益。

3 结论

(1)在全钢载重子午线轮胎胎侧胶配方中添加微晶蜡,可以有效地提高硫化胶的耐臭氧老化性能,对胶料的硫化特性和硫化胶的物理性能影响不大。

(2)在全钢载重子午线轮胎胎侧胶配方中以国产微晶蜡等量替代进口微晶蜡,胶料的硫化特性以及硫化胶的物理性能和耐臭氧老化性能基本相当,同时还可明显降低胶料成本。

收稿日期:2014-08-19

Application of Domestic Microcrystalline Olefin Wax in Sidewall Compound of Truck and Bus Radial Tire

ZHANG Jie ,HUANG Yi-gang ,GAO Xu-feng ,JIANG Jie
(Qingdao Double Star Tire Industry Co. ,Ltd,Qingdao 266400,China)

Abstract: The application of domestic microcrystalline olefin wax in the sidewall compound of truck and bus radial tire was investigated and compared to imported microcrystalline olefin wax. The results showed that,by adding microcrystalline olefin wax in the sidewall compound,the ozone aging resistance of the vulcanizates was improved slightly. Compared with the compound with imported wax,the compound with equal amount of domestic wax showed similar curing behavior,physical properties and ozone aging resistance,and the cost of the compound was reduced.

Key words: microcrystalline olefin wax;truck and bus radial tire;sidewall compound;ozone aging resistance

“轮胎用橡胶发展趋势分析”课题完成验收

中图分类号:TQ336.1;TQ333;TQ332 文献标志码:D

2014年11月18日,由北京橡胶工业研究设计院承担的课题“轮胎用橡胶发展趋势分析”通过了中国石油化工股份有限公司(中石化)科技部的验收。验收专家认为,该课题首次采用了以轮胎结构为基础,分析计算不同规格轮胎的用胶品种和用胶量的分析方法,并结合汽车工业及轮胎市场的需求,推算轮胎用橡胶的实际需求,对橡胶原材料生产企业的产业规划具有一定的参考价值。课题组根据我国汽车工业发展现状和轮胎基本情况,对轮胎用橡胶发展趋势进行了分析。根

据计算,2018年中国汽车保有量将达到2.30亿辆的规模,其中乘用车1.90亿辆,商用车0.41亿辆。轮胎产量将达到7.98亿条,其中出口2.82亿条,原配胎1.87亿条,替换胎3.28亿条。随着聚氨酯轮胎、Tweel、磁悬浮轮胎等特殊功能轮胎的诞生,欧盟、美国、日本、韩国、巴西等实施的轮胎标签制度,使传统充气轮胎的发展面临严峻挑战。我国将在2015年年底前完成轮胎湿路面抓着性和滚动噪声限值的制定。因此,轮胎用胶的研发迫切需要突破原有模式寻求新的路径和方法,以满足未来的相关法规和汽车市场的需求。
(本刊编辑部 冯 涛)