

超长效防护蜡HG72C在半钢子午线轮胎胎面胶和胎侧胶中的应用

赵红霞,王燕婷,崔亭亭,刘玉帅

(山东阳谷华泰化工股份有限公司,山东 阳谷 252300)

摘要:研究超长效防护蜡HG72C(简称防护蜡HG72C)在半钢子午线轮胎胎面胶和胎侧胶中的应用。结果表明:与普通防护蜡H3236相比,防护蜡HG72C的色谱峰呈双峰分布,异构烷烃质量分数较大;在胎面胶和胎侧胶中防护蜡HG72C均表现出优异的耐屈挠疲劳性能和耐臭氧老化性能,在硫化胶中形成的蜡膜较薄、表面平整、光滑、致密,起到了很好的防护效果,保持了轮胎良好的外观。

关键词:防护蜡;半钢子午线轮胎;胎面胶;胎侧胶;耐屈挠疲劳性能;耐臭氧老化性能;表面喷霜

中图分类号:TQ330.38⁺2;U463.341⁺.4/.6

文章编号:1006-8171(2023)03-0168-04

文献标志码:A

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2023.03.0168



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

轮胎无论是在静态储存还是在动态使用环境中,都会受到臭氧的侵蚀,易使胶料表面产生龟裂,因此为了延长轮胎的使用寿命,在轮胎生产过程中会加入一定量的橡胶防护蜡用于臭氧防护。橡胶防护蜡在胶料硫化过程中不参与反应,只是游离至胶料表面,在胶料表面形成一层蜡膜,使胶料与空气中的臭氧隔离,从而起到防护作用^[1-4]。

随着半钢子午线轮胎生产技术的发展,对轮胎的性能、外观提出了更高的要求,理想的蜡膜是在具有优良臭氧防护效果的前提下,其厚度更小、结构更均匀致密,既可以阻止臭氧对橡胶的攻击,达到臭氧防护效果,又可以在很大程度上解决喷霜带来的负面影响,以保持轮胎良好的外观^[5-8]。

本工作研究超长效防护蜡HG72C(以下简称防护蜡HG72C)在半钢子午线轮胎胎面胶和胎侧胶中的应用,并与普通防护蜡H3236(以下简称防护蜡H3236)进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SCR5,云南农垦集团有限责

作者简介:赵红霞(1979—),女,山东聊城人,山东阳谷华泰化工股份有限公司工程师,学士,主要从事橡胶配方设计与助剂应用研究工作。

E-mail:zhaohongxia2017@163.com

任公司产品;乳聚丁苯橡胶(ESBR),牌号1502,中国石化抚顺石化有限公司产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,上海海域化工有限公司产品;炭黑N330,天津亿汇隆化工科技有限公司产品;防护蜡HG72C和H3236,山东阳谷华泰化工股份有限公司产品。

1.2 试验配方

1.2.1 胎面胶

配方A(用量/份):ESBR 100,炭黑N330 75,氧化锌 3,硬脂酸 2,防护蜡(变品种) 1,硫黄 1.5,促进剂TBBS-80 1.5,其他 15。

配方A-1和A-2分别使用防护蜡H3236和HG72C。

1.2.2 胎侧胶

配方B(用量/份):NR 50,BR 50,炭黑N330 55,氧化锌 4,硬脂酸 2,防护蜡(变品种) 1,硫黄 1.5,促进剂TBBS-80 1,其他 9.5。

配方B-1和B-2分别使用防护蜡H3236和HG72C。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机和CF-2L型密炼机,东莞市昶丰机械科技公司产品;MDR2000型无转子硫化仪和MV2000型门尼粘度试验机,美国阿尔法科

技有限公司产品;GT-7014-H型平板硫化机、OZ-0500型臭氧老化箱和GT-7011-DG型屈挠试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;5965型电子万能材料拉力试验机,美国Instron公司产品;FT-1260型全自动动态压缩生热试验机,日本上岛株式会社产品;VHX7000型数码显微镜,日本基恩士公司产品。

1.4 混炼工艺

胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在CF-2L型密炼机中进行,初始温度为80℃,转子转速为50 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶(60 s)→炭黑和小料(300 s)→排胶[(135±5)℃];二段混炼在XK-160型开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶、硫磺、促进剂等→打4个三角包、4个卷→下片,停放待测。

1.5 性能测试

(1)耐臭氧老化性能。按照GB/T 7762—2014《硫化橡胶或热塑性橡胶 耐臭氧龟裂 静态拉伸试验》进行测试。测试条件为:胶片伸长率20%,常温下调节时间 48 h,温度 40/50℃,湿度 60%,臭氧体积分数 50×10⁻⁸。龟裂等级按照GB/T 11206—2009《橡胶老化试验 表面龟裂法》、根据胶片的裂口宽度和密度进行判定。

(2)外观喷霜效果。采用数码显微镜观察硫化胶片的外观形貌。

(3)胶料的其他性能按照相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 碳数分布

防护蜡HG72C和H3236的碳数分布^[9-10]测试结果如表1所示。

从表1可以看出,与防护蜡H3236相比,防护蜡HG72C的色谱峰呈双峰分布,异构烷烃质量分数较大。

2.2 硫化特性

胶料的硫化特性如表2所示。

从表2可以看出,两种防护蜡在相同配方胶料中的硫化特性差异较小。对比胎面胶和胎侧胶,胎面胶的门尼焦烧时间、*t*₁₀和*t*₉₀略长,胎侧胶的门尼粘度较低,*F*_{max}—*F*_L略高。

表1 两种防护蜡的碳数分布测试结果

项 目	HG72C	H3236
异构烷烃质量分数	0.39	0.28
色谱峰总碳数		C ₃₂ —C ₃₄
第1个色谱峰碳数	C ₂₂ —C ₂₄	
第2个色谱峰碳数	C ₃₆ —C ₃₈	
碳数烃质量分数		
C ₂₅ 以下	0.082 67	0.054 68
C ₂₆ —C ₃₀	0.151 25	0.235 46
C ₃₁ —C ₃₈	0.350 04	0.513 29
C ₃₉ —C ₄₄	0.317 84	0.156 66
C ₄₅ —C ₄₉	0.088 76	0.035 99
C ₅₀ 以上	0.009 38	0.003 92

表2 胶料的硫化特性

项 目	配方编号			
	A-1	A-2	B-1	B-2
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	61	61	45	44
门尼焦烧时间 <i>t</i> ₅ (127℃)/min	29.56	29.87	26.14	27.02
硫化仪数据(151℃)				
<i>F</i> _L /(dN·m)	1.97	1.86	2.31	2.26
<i>F</i> _{max} /(dN·m)	12.16	12.67	14.14	13.67
<i>F</i> _{max} — <i>F</i> _L /(dN·m)	10.19	10.81	11.83	11.41
<i>t</i> ₁₀ /min	6.23	6.54	5.77	5.37
<i>t</i> ₉₀ /min	20.12	20.89	17.85	18.21

2.3 物理性能

硫化胶的物理性能如表3所示。

表3 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号			
	A-1	A-2	B-1	B-2
邵尔A型硬度/度	65	64	55	55
100%定伸应力/MPa	2.75	3.08	2.45	3.01
300%定伸应力/MPa	13.45	13.98	13.20	13.93
拉伸强度/MPa	21.86	22.03	21.56	21.42
拉断伸长率/%	498	512	485	524
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	48	42	56	52
回弹值%	31	35	36	38
屈挠10万次 ¹⁾ 后				
裂口宽度/mm	5.74	4.12	6.12	5.45
压缩疲劳试验 ²⁾				
温升/℃	25.3	24.1	25.9	24.5
永久变形/%	3.8	3.5	3.4	3.6
100℃×48 h老化后				
邵尔A型硬度/度	67	67	62	62
300%定伸应力/MPa	15.33	15.12	15.28	15.22
拉伸强度/MPa	17.53	17.27	17.13	17.66
拉断伸长率/%	372	389	363	401

注:1)用针在屈挠试样凹槽的中间部位进行扎眼,宽度为1.0 mm;2)恒温室温度 55℃,压缩频率 10 Hz,载荷 800 N,试样高度 25 mm,试验时间 25 min。硫化条件为151℃×30 min。

从表3可以看出,在胎面胶和胎侧胶中,两种防护蜡对硫化胶的硬度、100%和300%定伸应力、拉伸强度的影响较小,拉断伸长率和耐屈挠疲劳性能稍有差异。胎面胶的硬度大于、撕裂强度和回弹值小于胎侧胶。在两种试验配方胶料中,防护蜡HG72C胶料屈挠10万次的裂口宽度略小于防护蜡H3236胶料,说明防护蜡HG72C的耐屈挠疲劳性能较好。

2.4 耐臭氧老化性能

设定静态臭氧老化试验温度为40℃,老化240 h后,在两种试验配方胶料中防护蜡HG72C和H3236均表现出较好的防护效果,I型哑铃试片表

面没有出现龟裂。将试验温度调整为50℃,其他条件不变,老化24 h后,防护蜡H3236胶片表面出现了龟裂等级为2c的裂纹,而防护蜡HG72C胶片在老化120 h后均未出现龟裂,此时防护蜡H3236胶片的龟裂等级已达到4c,临近断裂。说明防护蜡HG72C的耐高温防护效果较好,在50℃下表现出优异的耐臭氧老化性能。

2.5 外观喷霜效果

将两种试验配方硫化胶裁切成矩形试片,自然状态下停放在温度为40℃的老化箱内,老化25 d后在显微镜下观察胶片表面喷霜现象,结果如图1所示。



(a) 配方A-1



(b) 配方B-1



(c) 配方A-2



(d) 配方B-2

图1 硫化胶片的显微镜外观形貌(放大100倍)

对喷霜胶片表面蜡膜厚度进行测定,配方A-1,A-2,B-1和B-2胶料的蜡膜厚度分别为3.46,1.32,3.20和1.18 μm。可以看出,在两种试验配方胶料中,防护蜡H3236胶片表面形成的蜡膜较厚,厚度在3.0 μm以上,而防护蜡HG72C形成的蜡膜较薄,厚度不超过1.5 μm,平整、致密的蜡膜表面完全可以抵挡外界空气中的臭氧对橡胶的侵害,阻止臭氧对橡胶的攻击,起到防护作用,从而解决了防护蜡喷霜给轮胎外观带来的负面影响,

保持了轮胎良好的外观。

3 结论

(1)与防护蜡H3236相比,防护蜡HG72C的色谱峰呈双峰分布,异构烷烃质量分数较大。

(2)在半钢子午线轮胎胎面胶和胎侧胶中,防护蜡HG72C胶料的耐屈挠疲劳性能优于防护蜡H3236胶料,其他物理性能在相同试验配方中差异较小。

(3) 与防护蜡H3236相比,防护蜡HG72C具有优异的耐臭氧老化性能。

(4) 防护蜡HG72C在硫化胶中形成的蜡膜较薄、表面平整、致密,保持了轮胎良好的外观。

参考文献:

- [1] 马秀菊,倪淑杰,王苗苗,等. 橡胶防护蜡的静态耐臭氧老化性能研究[J]. 轮胎工业,2021,41(9):560-564.
- [2] 王梦蛟,龚怀耀,薛广智. 橡胶工业手册(修订版) 第二分册 配合剂[M]. 北京:化学工业出版社,1989.
- [3] 黄鹤,崔洪明,何峰. 橡胶防护蜡的生产优化及性能评价[J]. 润滑油,2020,35(2):54-57.
- [4] 李玲丽,郑刚. 天然橡胶耐臭氧性能研究[J]. 中国橡胶,2019,35(6):46-49.
- [5] 陈春玉,李毅,肖英,等. 橡胶防护蜡的开发与应用[J]. 橡胶科技,2018,16(7):5-7.
- [6] 蒋辉. 新型橡胶防护蜡系列产品的开发[D]. 天津:天津大学,2007.
- [7] 文菊生,王永阁,禹启德,等. 橡胶防护蜡的研制[J]. 石化技术与应用,2002,20(6):365,370-374.
- [8] 杨桂建. 橡胶防护蜡的效能及应用[J]. 山东化工,1998(2):46-47.
- [9] 陈建军,赵瑞青,徐凯. 冷柱头进样气相色谱法分析橡胶防护蜡的碳数分布[J]. 橡胶工业,2021,68(1):63-65.
- [10] 张潇杨,李海龙,赵菲. 防护蜡碳数分布对轮胎胎侧胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2022,69(1):39-44.

收稿日期:2022-12-25

Application of Super Long-term Protective Wax HG72C in Tread and Sidewall Compound of Steel-belted Radial Tire

ZHAO Hongxia, WANG Yanting, CUI Tingting, LIU Yushuai

(Shandong Yanggu Huatai Chemical Co., Ltd, Yanggu 252300, China)

Abstract: The application of super long-term protective wax HG72C (referred to as protective wax HG72C) in the tread and sidewall compounds of steel-belted radial tires was studied. The results showed that the chromatographic peaks of the protective wax HG72C were bimodal and the mass fraction of isoparaffins was higher than that of the common wax H3236. The tread and sidewall compounds with protective wax HG72C showed excellent flexural fatigue resistance and ozone aging resistance. The HG72C wax film formed in vulcanizate was thin, flat, smooth and dense, which had a good protective effect and maintained the good appearance of the tire.

Key words: protective wax; steel-belted radial tire; tread compound; sidewall compound; flexural fatigue resistance; ozone aging resistance; surface blooming

益阳橡机签2亿元装备订单

日前,益阳橡胶塑料机械集团有限公司(简称益阳橡机)与国内某大型橡胶集团签订橡胶轮胎机械装备合同,合同总金额近2亿元。益阳橡机将为客户提供多台人工智能GE580/GE1000T超大型串联密炼机、人工智能GN300终炼密炼机、人工智能XJY-ZS936/416双螺杆挤出压片机以及1 295.4 mm(51英寸)S1天平式伺服液压硫化机和1 320.8 mm(52英寸)S1框架式液压硫化机等设备,服务于客户智能化工厂改造项目。

据介绍,客户改造项目集人工智能、绿色环保、高效节能为一体。此次,益阳橡机为该项目提供的

密炼机采用了先进的高压交流永磁半直驱以及全伺服液压驱动技术,即静音式驱动技术,减速机由3级传动减少为1级传动,电动机最高转速不超过300 r·min⁻¹,取消了减速机稀油站和电动机风机,噪声降低10~15 dB。伺服液压系统使得液压系统控制原理简单可靠,精度高、速度快,节能降噪,其密炼机和双螺杆挤出压片机在轮胎行业首次采用人工智能控制,同时也可采用手动控制、遥控控制系统;工厂服务器上设有的人工智能控制平台、炼胶控制系统和密炼机设备运维,模型的保存、更新、优化、管理承载在平台上,同时也支持云端部署。

(摘自《中国化工报》,2023-01-04)