

# 硬脂酸稀土在全钢巨型工程机械子午线轮胎胎圈护胶中的应用

陈垚坤,朱志鹏,黄晶晶,林杰,王剑锋,朱伟杰

(海安橡胶集团股份有限公司,福建莆田 351254)

**摘要:**研究硬脂酸稀土等量替代防老剂4020在全钢巨型工程机械子午线轮胎胎圈护胶中的应用。结果表明:在胎圈护胶配方中用硬脂酸稀土等量替代防老剂4020后,胶料的硫化速率减慢,拉伸强度和拉断伸长率提高,阿克隆磨耗量减小;热氧老化后胶料的拉伸强度和拉断伸长率以及二者的保持率更高,耐老化性能更好,可以有效延长胶料的使用寿命。

**关键词:**全钢巨型工程机械子午线轮胎;硬脂酸稀土;防老剂;胎圈护胶;物理性能;耐老化性能

**中图分类号:**TQ336.1;TQ330.38<sup>+</sup>2

**文献标志码:**A

**文章编号:**1006-8171(2024)03-0154-05

**DOI:**10.12135/j.issn.1006-8171.2024.03.0154



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

胎圈护胶是轮胎上唯一与车辆直接接触的部件,在车辆行驶中会受到反复伸张、压缩变形和摩擦,因此胎圈护胶应具有较高的硬度和拉伸强度以及良好的耐磨和耐热氧老化性能。

天然橡胶(NR)以其力学性能和加工性能优异且成本低等特点被广泛应用于轮胎。然而,NR结构中存在大量不饱和双键导致其耐老化性能较差,一般通过添加防老剂来提高NR制品的耐老化性能<sup>[1-2]</sup>。常用的芳香胺类和受阻酚类防老剂含有小分子有机化合物,用于橡胶制品时易在橡胶表面析出导致其耐老化效果降低,同时会对环境造成污染。

在橡胶工业中,稀土元素目前主要用于制备高性能合成橡胶的催化体系<sup>[3]</sup>。近年来,研究人员发现某些含有稀土元素的化合物也可以作为硫化促进剂、填料、交联剂等直接添加到橡胶制品中<sup>[4]</sup>。稀土元素的外层电子排布为 $4f^{0-14}5d^{1-10}6s^2$ ,存在许多空轨道,这些空轨道对高分子复合材料在热氧老化过程中产生的自由基有较强的吸附能力,有研究表明,稀土离子与某些含有氧、氮、硫的

有机物形成的配合物可以有效延缓高分子复合材料的的热氧老化<sup>[3,5-6]</sup>。

本工作研究2种硬脂酸稀土对全钢巨型工程机械子午线轮胎胎圈护胶的硫化特性、物理性能和耐热氧老化性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR,STR10<sup>#</sup>,泰国产品;聚丁二烯橡胶(BR),牌号CB60,美国产品;炭黑N330,卡博特化工(天津)有限公司产品;防老剂4020,圣奥化学科技有限公司产品;硬脂酸铈和硬脂酸镧,湖北兴恒业科技有限公司产品;B型防护蜡,青岛莱茵化学有限公司产品。

### 1.2 主要设备和仪器

X(S)M-1.5×(10-100)型智能实验密炼机和XK-160型开炼机,大连橡胶塑料机械股份有限公司产品;GK-400N型密炼机和GK-270N型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;GH-50T型平板硫化机,泉州金鹰机械有限公司产品;GT-M2000A型无转子硫化仪,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;LX-A型硬度计、JC-1076型阿克隆磨耗机和401A型热老化试验箱,江都精诚仪

**作者简介:**陈垚坤(1995—),男,福建惠安县人,海安橡胶集团股份有限公司助理工程师,硕士,主要从事轮胎配方设计工作。

**E-mail:**1249958372@qq.com

器有限公司产品;UT-2080型拉力试验机,中国台湾优肯科技股份有限公司产品;YS-Ⅲ型橡胶压缩生热试验机,北京澳玛琦科技发展有限公司产品。

1.3 试验配方

NR 50,BR 50,炭黑N330 70,防老剂(变种类) 1,B型防护蜡 0.5,其他 20。

1<sup>#</sup>,2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>配方使用的防老剂分别为防老剂4020、硬脂酸铈和硬脂酸镧。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验

小配合试验胶料采用两段混炼工艺,一段混炼在X(S)M-1.5×(10-100)型智能实验密炼机中进行,转子转速为50 r·min<sup>-1</sup>,压砣压力为0.6 MPa,初始温度为80℃,混炼工艺为:加入NR和BR→压砣30 s→提压砣,加入除硫黄、硫化促进剂和防焦剂以外的所有原料→压砣,混炼60 s→提压砣,清扫5 s→压砣,混炼30 s→排胶(150±5℃)。一段混炼胶在室温下停放8 h后进行二段混炼,二段混炼在XK-160型开炼机上进行,混炼工艺为:将辊距调为3 mm→加入一段混炼胶→包辊→加入硫黄、促进剂和防焦剂→左右割刀各3次→将辊距调至最小→打3次三角包→将辊距调为3 mm→下片。混炼胶停放8 h后在平板硫化机上硫化,硫化条件为143℃/15 MPa×120 min。

1.4.2 大配合试验

大配合试验胶料采用两段混炼工艺,一段混炼在GK-400N型密炼机中进行,转子转速为40 r·min<sup>-1</sup>,压砣压力为0.5 MPa,混炼工艺与小配合试验一段混炼胶相同。二段混炼在GK-270N型密炼机中进行,转子转速为30 r·min<sup>-1</sup>,压砣压力为0.3 MPa,混炼工艺为:加入一段混炼胶、硫黄、促进剂和防焦剂→压砣,混炼40 s→提压砣,清扫5 s→压砣,混炼30 s→排胶(100±5℃)。混炼胶停放8 h后在平板硫化机上硫化,硫化条件为143℃/15 MPa×120 min。

1.5 性能测试

胶料的各项性能均按照相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 小配合试验

2.1.1 硫化特性

小配合试验混炼胶的硫化特性如表1所示,其中CRI是加硫指数, $CRI=100/(t_{90}-t_{s2})$ 。

表1 小配合试验混炼胶的硫化特性(143℃)

| 项 目                   | 配方编号           |                |                |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|
|                       | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> |
| $F_L/(dN\cdot m)$     | 6.68           | 6.25           | 6.61           |
| $F_{max}/(dN\cdot m)$ | 35.38          | 33.07          | 35.45          |
| $t_{s2}/min$          | 7.55           | 8.15           | 7.53           |
| $t_{10}/min$          | 8.42           | 8.73           | 8.55           |
| $t_{90}/min$          | 17.92          | 20.23          | 19.03          |
| $CRI/min^{-1}$        | 7.47           | 6.23           | 6.57           |

从表1可以看出,与1<sup>#</sup>配方混炼胶相比,2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>配方混炼胶的 $t_{90}$ 延长,CRI减小,这表明加入硬脂酸稀土可以减小胶料的硫化速度,延长硫化时间。此外,2<sup>#</sup>配方混炼胶的 $t_{s2}$ 延长,这表明其具有更好的加工安全性能。巨型工程机械子午线轮胎的厚度很大,在硫化过程中经常出现外部胶料过硫化而内部胶料欠硫的现象,胎圈护胶属于轮胎外部胶料,在硫化过程中与加热部件直接接触,硫化速度轻微地减小不会影响其最终性能,因此不需要改变胶料的硫化体系。

2.1.2 物理性能

小配合试验硫化胶的物理性能如表2所示。

表2 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> | 3 <sup>#</sup> |
| 邵尔A型硬度/度               | 75             | 75             | 74             |
| 100%定伸应力/MPa           | 3.3            | 3.8            | 3.8            |
| 300%定伸应力/MPa           | 13.6           | 14.9           | 15.0           |
| 拉伸强度/MPa               | 19.8           | 20.2           | 20.5           |
| 拉断伸长率/%                | 446            | 487            | 495            |
| 阿克隆磨耗量/cm <sup>3</sup> | 0.271          | 0.233          | 0.231          |

从表2可以看出,与1<sup>#</sup>配方硫化胶相比,2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>配方硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率均有一定程度的提高,阿克隆磨耗量分别减小14.0%和14.8%,胶料的耐磨性能提高。分析认为:橡胶在应力作用下发生拉伸变形的过程中,原本杂乱分布的分子链会形成有序的取向排布,其链端自由基与含有空轨道的稀土元素之间的距离发生变

化,形成“瞬时络合物”,胶料的瞬时交联密度增大,力学性能增强,稀土元素对胶料起到补强的作用;“瞬时络合物”的形成也是胶料耐磨性能提高的主要原因,稀土材料在以卷曲磨损为主的负重滚动摩擦过程中提高了抵抗磨粒撕裂的能力,阻碍了磨损花纹的形成,从而提高胶料的耐磨性能。

### 2.1.3 耐老化性能

在100℃热氧条件下经1—4 d老化后,小配合试验硫化胶的物理性能如表3所示,拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率分别如图1和2所示。

表3 老化后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> | 3 <sup>#</sup> |
| 拉伸强度/MPa |                |                |                |
| 老化1 d    | 16.8           | 18.1           | 18.8           |
| 老化2 d    | 13.6           | 15.3           | 16.1           |
| 老化3 d    | 10.2           | 12.1           | 13.0           |
| 老化4 d    | 9.7            | 10.9           | 11.9           |
| 拉断伸长率/%  |                |                |                |
| 老化1 d    | 344            | 392            | 405            |
| 老化2 d    | 286            | 377            | 383            |
| 老化3 d    | 169            | 211            | 253            |
| 老化4 d    | 118            | 151            | 178            |

从表3可以看出,1<sup>#</sup>—3<sup>#</sup>配方硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率均随着老化时间的延长而降低,但2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>配方硫化胶的拉伸性能总是优于1<sup>#</sup>配方硫化胶,这主要与“瞬时络合物”的形成有关。

从图1和2可以看出,在老化过程中,采用硬脂酸稀土的硫化胶的拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率均好于采用防老剂4020的硫化胶,这说明相较于防老剂4020,硬脂酸稀土对提高胶料的耐热氧老化性能效果更好。此外,与2<sup>#</sup>配方硫化胶相比,3<sup>#</sup>配方硫化胶在老化前后的拉伸强度和拉断伸长率都更大,老化后二者的保持率也更高,这说明硬脂酸镧比硬脂酸铈的防护效果更佳。

含有不饱和双键的橡胶的热氧老化主要以自由基的链式自催化氧化反应为主,老化过程中橡胶分子在高温环境下与氧气形成活泼的自由基,这些自由基会破坏橡胶分子的交联结构,导致胶料力学性能降低。存在大量空轨道的稀土元素可

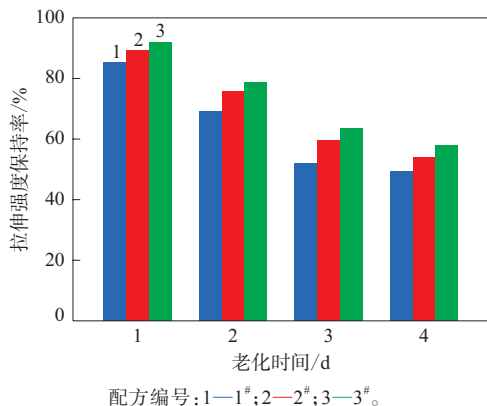


图1 老化后小配合试验硫化胶的拉伸强度保持率

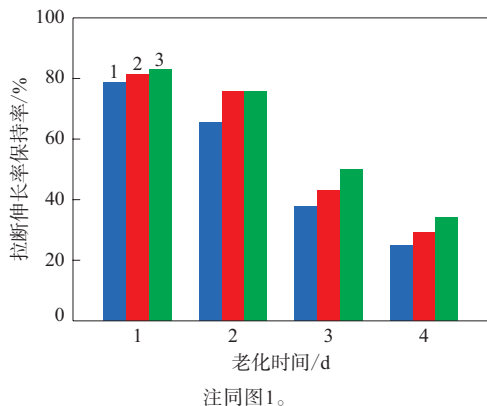


图2 老化后小配合试验硫化胶的拉断伸长率保持率  
以吸附橡胶老化过程中形成的游离自由基,终止老化的链式反应,阻止交联结构被破坏,从而起到防老化效果。

## 2.2 大配合试验

### 2.2.1 硫化特性

大配合试验混炼胶的硫化特性如表4所示。

表4 大配合试验混炼胶的硫化特性(143℃)

| 项 目                    | 配方编号           |                |                |
|------------------------|----------------|----------------|----------------|
|                        | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> |
| $F_L/(dN \cdot m)$     | 6.68           | 6.25           | 6.61           |
| $F_{max}/(dN \cdot m)$ | 35.38          | 33.07          | 35.45          |
| $t_{s2}/min$           | 7.55           | 8.15           | 7.53           |
| $t_{10}/min$           | 8.42           | 8.73           | 8.55           |
| $t_{90}/min$           | 17.92          | 20.23          | 19.03          |
| CRI指数/ $min^{-1}$      | 7.47           | 6.23           | 6.57           |

从表4可以看出,加入硬脂酸稀土可以延长胶料的安全焦烧时间,减缓硫化速度,与小配合试验基本一致。

2.2.2 物理性能

大配合试验硫化胶的物理性能如表5所示。

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> | 3 <sup>#</sup> |
| 邵尔A型硬度/度               | 75             | 75             | 74             |
| 100%定伸应力/MPa           | 3.5            | 3.8            | 3.8            |
| 300%定伸应力/MPa           | 13.9           | 14.9           | 14.9           |
| 拉伸强度/MPa               | 19.8           | 20.3           | 20.5           |
| 拉断伸长率/%                | 450            | 490            | 497            |
| 阿克隆磨耗量/cm <sup>3</sup> | 0.285          | 0.235          | 0.230          |

从表5可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果相似,在胶料中加入硬脂酸稀土可以提高胶料的拉伸和耐磨性能。

3.2.3 耐老化性能

在100 ℃热氧条件下经1—4 d老化后大配合试验硫化胶的物理性能如表6所示,拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率分别如图3和4所示。

表6 大配合试验硫化胶老化后的物理性能

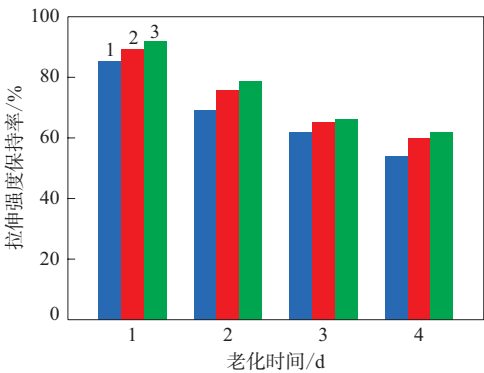
| 项 目      | 配方编号           |                |                |
|----------|----------------|----------------|----------------|
|          | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> |
| 拉伸强度/MPa |                |                |                |
| 老化1 d    | 17.3           | 18.5           | 19.2           |
| 老化2 d    | 13.9           | 15.3           | 15.7           |
| 老化3 d    | 12.0           | 13.3           | 13.7           |
| 老化4 d    | 10.5           | 11.9           | 12.5           |
| 拉断伸长率/%  |                |                |                |
| 老化1 d    | 357            | 398            | 408            |
| 老化2 d    | 235            | 288            | 297            |
| 老化3 d    | 198            | 221            | 233            |
| 老化4 d    | 162            | 191            | 206            |

从表6以及图3和4可以看出,老化后2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>配方硫化胶的拉伸性能及其保持率均好于1<sup>#</sup>配方硫化胶,相较于防老剂4020,硬脂酸稀土对胶料耐老化性能的提升效果更好,这与小配合试验结果基本一致。

3 结论

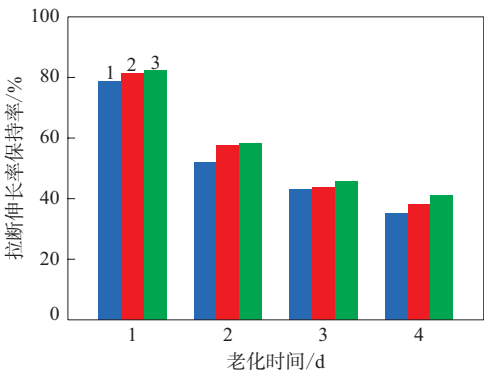
(1)与防老剂4020相比,使用硬脂酸稀土的胶料的硫化速度减慢,拉伸强度和拉断伸长率提高,阿克隆磨耗量减小。

(2)100 ℃×(1—4) d热氧老化后,相较于添加防老剂4020的胶料,添加硬脂酸稀土的胶料的拉伸强度和拉断伸长率以及二者的保持率更高,耐



注同图1。

图3 老化后大配合试验硫化胶的拉伸强度保持率



注同图1。

图4 老化后大配合试验硫化胶的拉断伸长率保持率

老化性能更优,有利于延长胶料的使用寿命。

参考文献:

[1] 钱浩海,姚斌,彭俊彪.单酰胺化合物在高性能轮胎胎面胶中的应用研究[J].橡胶科技,2022,20(6):284-288.

[2] KOMETHI M, OTHMAN N, ISMAIL H, et al.Comparative study on natural antioxidant as an aging retardant for natural rubber vulcanizates[J].Journal of Applied Polymer Science,2012,124(2):1490-1500.

[3] 燕鹏华,付含琦,梁滔,等.稀土合成橡胶的发展状况[J].橡胶科技,2018,16(2):5-9.

[4] 刘翔,姜言彬,韩悦,等.稀土在高分子材料领域的技术开发及应用现状[J].化学通报(印刷版),2023,86(1):55-62.

[5] 罗勇悦,杨昌金,陈帮乾,等.Thermal degradation of epoxidized natural rubber in presence of neodymium stearate[J].稀土学报(英文版),2013(5):526-530.

[6] 何方科,胡余优,丁斌煊,等.硫化工艺参数对汽车用天然橡胶胶料减震衬套粘接性能和耐湿热老化性能的影响[J].橡胶工业,2022,69(6):466-469.

收稿日期:2023-10-24

## Application of Rare Earth Stearate in Bead Protector of All-steel Giant Off-The-Road Radial Tire

CHEN Yaokun, ZHU Zhipeng, HUANG Jingjing, LIN Jie, WANG Jianfeng, ZHU Weijie

(Haian Rubber Group Co., Ltd, Putian 351254, China)

**Abstract:** The application of rare earth stearate in equivalently replacing antioxidant 4020 in the bead protector of all-steel giant off-the-road radial tires was studied. The results showed that after replacing antioxidant 4020 with an equal amount of rare earth stearate in the bead protector formula, the vulcanization rate of the compound decreased, the tensile strength and elongation at break increased, and the Akron wear decreased. After thermal oxygen aging, the tensile strength, elongation at break and retention rate were higher, and the aging resistance was better, which could effectively extend the service life of the compound.

**Key words:** all-steel giant off-the-road radial tire; rare earth stearate; antioxidant; bead protector; physical property; aging resistance

### 万吨级废轮胎橡胶材料绿色自循环再生及应用技术示范

日前,由中策橡胶集团股份有限公司、南京绿金人橡塑高科有限公司、北京化工大学等合作开发的“万吨级废轮胎橡胶材料绿色自循环再生及应用技术示范”项目突破了废轮胎绿色高值化再利用技术,建成了轮胎绿色自循环应用示范,并荣获2023年度中国石油和化学工业联合会科学技术奖科技进步一等奖。

废载重轮胎橡胶一般采用高温高压动态脱硫罐技术制备固体再生橡胶。该技术存在解交联不可控、长时间高温高压导致能耗高和生产过程中废气、废水难处理等问题。解决这些问题的核心是实现废橡胶的可控选择性解交联再生。南京绿金人橡塑高科有限公司总经理史金炜博士表示:

“废轮胎橡胶回收的第1步就是将橡胶中的硫交联键解交联,破坏其三维网络结构,使其具有可再加工性能。而可控选择性解交联并不容易,废载重轮胎橡胶中的交联键只有不到2%、又有多种交联键类型。在课题研究之初,优异、稳定再生性能的解交联机理和绿色化再生废橡胶的装备均尚无先例。废乘用车轮胎的补强体系复杂,经过高于450℃高温热裂解后,炭黑和白炭黑等补强剂的性能差,且难分离、难改性,产品经济附加值低,因此急

需原创一种新的再生橡胶材料,既可实现解交联又不破坏补强体系,实现高收率、高附加值。除此之外,如何精准结合轮胎不同部位性能要求,实现再生材料的高性能稳定再应用,科学的配方设计也是一大难题。”

该项目解决了上述难题,已经形成了轮胎生产-销售-回收处置-再利用的全周期自循环模式。其技术创新点如下:阐明了废橡胶解交联再生机理及再生材料结构、性能演变,指导了满足必要再生条件的专用设备设计和制造;首建立了废胶粉摩擦传递机理,研制了脱硫、精炼、中度裂解、冷却排气等不同功能的系列双螺杆挤出机核心装备;结合双螺杆挤出机内的剪切场和温度场的模拟设计,开发了螺杆组合结构和工艺控制技术;设计了固/液体再生橡胶在轮胎胎面、胎侧、胎体等部件上的应用配方和工艺,实现了对树脂、油、炭黑、合成橡胶等石化产品和天然橡胶的替代应用,在保证性能的同时降低了材料成本。

目前,该技术成果已落地应用,产生了良好的经济效益。中策橡胶循环科技有限公司初步构建了废轮胎循环利用体系,形成了年处理5万t废轮胎的规模,近3年累计处理废轮胎约8万t,碳减排约2.3万t,应用再生橡胶材料的轮胎销售收入达208.4亿元,节省成本约6 000万元。

(摘自《中国化工报》,2024-01-12)