

研究与应用

新型防老剂 SRP 在轮胎胎体胶中的应用

马 浩,王子平

(杭州中策橡胶有限公司新安江分厂,浙江 新安江 311607)

摘要:研究新型防老剂 SRP 在斜交轮胎胎体胶中的应用。结果表明,加入防老剂 SRP,胎体胶的粘性性能显著提高,强伸性能和耐热老化性能变化不大;胎体胶中防老剂 SRP 的适合用量为 0.5~1 份。

关键词:防老剂 SRP;粘合强度;轮胎;胎体胶

防老剂 SRP 是一种新型的非污染型防老剂,是以尿素、甲醛及封端剂等为原料,经两步反应生成的脲醛酸钠聚合物,为白色粉状物,在 180 ℃ 以下结构不会发生变化。防老剂 SRP 的氢键作用很强,分子与分子之间形成卷取缔合的复杂结构,使其具有不溶于水、碱、乙醇、醚、苯及丙酮等有机溶剂的特性,因而耐溶剂抽出性能好;另外,防老剂 SRP 分子含极性基团,与高分子材料的附着力大,不产生颜色污染、不含苯类化合物,对制品及人体无不良影响。本工作对防老剂 SRP 在斜交轮胎胎体胶中的应用进行了试验研究。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),1# 烟胶片和 2# 标准胶,海南产品。丁苯橡胶(SBR),牌号 1500,中国石油吉林石化公司产品;牌号 2530,中国石化上海高桥分公司产品。顺丁橡胶(BR),韩国产品。炭黑 N660,富春江化工有限公司产品。半补强炭黑,新疆雅克拉炭黑有限责任公司产品。防老剂 SRP,国产产品。

1.2 配方

小配合试验配方:1# 烟胶片 100,半补强炭黑 50,氧化锌 5,硬脂酸 3,硫黄 3,促进剂 DM 1,防老剂 4020 2,防老剂 SRP 变量。

普通斜交轮胎胎体胶大配合试验配方:NR/SBR2530 80/20,再生胶 20,炭黑 44,氧化锌 4,硬脂酸 3,防老剂 3.5,硫黄/促进剂 4.6,古马隆树脂 3,操作油 8,粘合增进剂 AIR-1 8,防老剂 SRP 变量。

高档斜交轮胎胎体胶大配合试验配方:NR/BR/SBR1500 80/10/10,氧化锌 4,硬脂酸 1,防老剂 2.5,炭黑 38,抗疲劳剂 PL600 2,古马隆树脂 2,操作油 3,硫黄/促进剂 3.4,防老剂 SRP 变量。

1.3 仪器与设备

XK-160 型开炼机和 50 t 四柱平板硫化机,湖州橡胶机械厂产品;F370 型密炼机,大连冰山橡塑股份有限公司产品;C200E 型硫化仪,北京友深电子仪器有限公司产品;WGJ-2500BII 型电子拉力机,广西师范大学秀峰电器厂产品;T5525A 型定负荷压缩生热试验机[负荷(1.00±0.03) MPa,冲程(4.45±0.03) mm,温度(55±1) ℃],北京橡研机电技术开发有限公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料在 XK-160 型开炼机上混炼,混炼工艺为:辊距调节为 1.1 mm,生胶包辊→氧化锌、硬脂酸、防老剂→炭黑→清扫接料盘→炭黑全部吃净后交替割刀 3 次→硫黄、促进

剂→辊距调节为 0,薄通 3 次→辊距调节为 1.6 mm,通辊下片。

大配合试验胶料采用两段混炼工艺,一段混炼在 F370 型密炼机中进行,混炼工艺为:生胶、小料、炭黑,压压砣→增塑剂(120 ℃)→压压砣→排胶(150 ℃);二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:辊距调节为 1.1 mm,一段混炼胶包辊→硫磺、促进剂及防老剂 SRP→辊距调节为 0,薄通 3 次→辊距调节为 1.6 mm,通辊下片。

1.5 性能测试

胶料的各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

防老剂 SRP 的理化分析结果见表 1。

从表 1 可以看出,防老剂 SRP 的理化性能符

表 1 防老剂 SRP 的理化分析结果

项 目	实测值	企业指标
pH 值	7.0	5~7
挥发分含量/%	1.5	≤2.0
灼烧残余物含量/%	6.0	≤6.5

合企业标准。

2.2 小配合试验

防老剂 SRP 在胶料中应用的小配合试验结果见表 2。

从表 2 可以看出,加入防老剂 SRP 后,胶料的最小转矩增大,最大转矩减小,焦烧时间延长,硫化速度减慢;硫化胶的撕裂强度和耐热老化性能提高。随着防老剂 SRP 用量的增大,硫化胶的密度、硬度、300%定伸应力均呈下降趋势,拉伸强度略有增大,压缩生热降低,拉断伸长率增大,H 抽出力先增大,在防老剂 SRP 用量为 1 份时达到最大,其后减小。

表 2 小配合试验结果

项 目	防老剂 SRP 用量/份							
	0		0.5		1		1.5	
硫化仪数据								
$M_L/(N \cdot m)$	0.25		0.31		0.31		0.29	
$M_H/(N \cdot m)$	2.42		1.71		1.79		1.41	
t_{82}/min	3.08		3.85		3.80		4.83	
t_{10}/min	3.12		3.62		3.62		4.35	
t_{90}/min	10.78		13.42		14.22		13.01	
硫化时间(143 ℃)/min	30	45	30	45	30	45	30	45
邵尔 A 型硬度/度	61	62	60	59	59	59	58	57
300%定伸应力/MPa	14.4	13.6	11.2	11.7	10.6	11.0	8.7	9.1
拉伸强度/MPa	21.0	19.6	20.9	21.2	21.6	20.7	21.3	22.1
拉断伸长率/%	415	406	468	474	495	470	530	529
拉断永久变形/%	20	17	20	20	24	20	22	20
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	34	32	38	39	33	34	35	37
压缩生热/℃	12.90		11.88		11.23		10.35	
H 抽出力/N		197.0		206.9		209.9		203.7
密度/(Mg · m ⁻³)		1.15		1.14		1.13		1.12
110 ℃×24 h 老化后性能								
邵尔 A 型硬度/度	67	66	64	64	65	64	63	61
300%定伸应力/MPa			15.7	15.6	15.2	14.5		11.7
拉伸强度/MPa	11.8	11.9	19.2	18.9	18.0	16.5	12.6	12.2
拉断伸长率/%	194	198	367	359	347	334	299	302
拉断永久变形/%	3	4	14	14	12	10	7	6

2.3 大配合试验

防老剂 SRP 在普通斜交轮胎和高档斜交轮胎胎体胶中应用的大配合试验结果分别见表 3

和 4。

从表 3 可以看出,加入防老剂 SRP 后,胶料的焦烧时间略有缩短,硫化速度稍减慢。随着防

表 3 普通斜交轮胎胎体胶大配合试验结果

项 目	防老剂 SRP 用量/份				项 目	防老剂 SRP 用量/份			
	0	0.5	1	1.5		0	0.5	1	1.5
硫化仪数据					拉断永久变形/%	20	14	16	19
$M_L/(N \cdot m)$	0.25	0.21	0.22	0.31	撕裂强度/($kN \cdot m^{-1}$)	34	36	34	34
$M_H/(N \cdot m)$	1.68	1.52	1.55	2.24	压缩生热/ $^{\circ}C$	20.55	23.13	21.73	20.85
t_{S2}/min	12.25	11.68	11.78	11.42	H 抽出力/N	138.4	149.9	162.4	145.1
t_{10}/min	11.75	11.02	11.12	11.35	110 $^{\circ}C \times 24 h$ 老化后性能				
t_{90}/min	18.78	18.72	19.25	20.55	邵尔 A 型硬度/度	70	68	69	69
硫化胶性能(143 $^{\circ}C \times 30 min$)					300%定伸应力/MPa	7.8	7.8	7.8	8.0
邵尔 A 型硬度/度	65	65	64	65	拉伸强度/MPa	10.1	10.4	9.1	10.0
300%定伸应力/MPa	10.3	10.5	10.6	10.5	拉断伸长率/%	252	262	233	251
拉伸强度/MPa	14.9	14.1	13.5	14.2	拉断永久变形/%	8	8	6	8
拉断伸长率/%	383	378	364	379					

表 4 高档斜交轮胎胎体胶大配合试验结果

项 目	防老剂 SRP 用量/份							
	0	0.5	1	2	0	0.5	1	2
硫化仪数据								
$M_L/(N \cdot m)$		1.73	1.77	1.84				1.94
$M_H/(N \cdot m)$		15.54	15.21	15.30				16.13
t_{S2}/min		8.30	7.20	7.89				8.01
t_{10}/min		7.83	6.59	7.39				7.62
t_{90}/min		15.91	14.74	16.28				15.81
硫化时间(143 $^{\circ}C$)/min	20	30	20	30	20	30	20	30
邵尔 A 型硬度/度	60	62	60	61	62	62	63	63
300%定伸应力/MPa	9.8	10.0	10.0	9.9	9.6	9.9	9.6	9.8
拉伸强度/MPa	25.0	25.4	25.1	24.9	24.0	23.7	23.6	23.2
拉断伸长率/%	552	554	552	557	546	525	531	523
拉断永久变形/%	28	24	25	25	25	21	26	21
撕裂强度/($kN \cdot m^{-1}$)	54	53	50	54	56	53	51	52
H 抽出力/N		157.8	156.8		162.5		167.3	
110 $^{\circ}C \times 24 h$ 老化后性能								
邵尔 A 型硬度/度	65	65	65	65	66	66	67	66
300%定伸应力/MPa	11.8	12.0	11.8	11.8	11.6	12.0	11.7	11.0
拉伸强度/MPa	20.9	20.1	20.2	21.6	21.3	19.6	20.5	19.3
拉断伸长率/%	452	424	444	472	463	429	450	433
拉断永久变形/%	21	20	20	22	22	19	21	20
H 抽出力/N		160.8	155.7		161.6		157.0	

老剂 SRP 用量的增大,硫化胶的拉断永久变形增大;压缩生热降低;H 抽出力增大,在防老剂 SRP 用量为 1 份时达到最大;硬度、定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度和耐热老化性能变化不大。

从表 4 可以看出,加入防老剂 SRP 后,胶料的最小和最大转矩、焦烧时间和硫化速度变化不大;硫化胶的 300% 定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率略有下降;拉断永久变形、撕裂强度、耐热老化性能变化不大。随着防老剂 SRP 用量增大,硫

化胶的 H 抽出力呈增大趋势。

3 结论

1. 在普通斜交轮胎和高档斜交轮胎胎体胶中加入新型防老剂 SRP 可显著提高胶料的粘合性能。

2. 随着防老剂 SRP 用量增大,胶料的强伸性能和耐热老化性变化不大。

3. 防老剂 SRP 性价比较高,在胎体胶中的适用用量为 0.5~1 份。

欧盟两新法规将促进轮胎升级换代

目前在欧洲销售和使用的轮胎中有 38% 未达到将于 2012 年 11 月生效的欧盟轮胎新规定的最低标准。欧洲轮胎与橡胶制造商协会(ETRMA)秘书长 Fazilet Cinaralp 不久前表示,那些产品尚未达标的企业应尽早从优化轮胎原材料并改进轮胎结构设计两方面入手提高产品质量,只有这样才能在未来的欧洲市场占有一席之地。

据悉,将于 2012 年 11 月正式生效的欧盟一般机动车辆安全法规和轮胎标签法案将全面提升对轮胎性能的要求。其中,一般机动车辆安全法规(EC)661/2009 对轮胎的滚动阻力、滚动噪声和湿抓着力最低指标作出了明确规定,并且该最低标准还将随时间的推移而提高。轮胎标签法规(EC)1222/2009 则要求在欧盟销售的轿车轮胎、轻卡轮胎、卡车轮胎及公共汽车轮胎上必须加贴标签,标示出轮胎的燃油效率、滚动噪声和湿抓着力等级。Fazilet Cinaralp 称,欧盟将于

2011 年提出滚动阻力、滚动噪声和湿抓着力标准测试方法。届时,全球 150 多个国家的轮胎生产企业产品可以在本地的检测机构按照轮胎性能指标进行分级。性能最佳的为 A 级,最差的为 G 级,目前欧洲本土轮胎企业的产品大多在 C~E 级。

2009 年中国轮胎出口比例高达 40%,但在美国对中国轮胎加征高额惩罚性关税后中国对美轮胎出口骤减。由于中国企业普遍缺乏检测手段,欧盟新规将直接提高中国输欧轮胎企业的测试成本,间接使中国轮胎的总成本上升,导致中国轮胎在欧盟的竞争力将受到影响。Fazilet Cinaralp 表示,新规旨在提高轮胎的安全性、降低油耗及二氧化碳排放量,而标签分级将为消费者购买轮胎提供重要参考,愿意购买高等级轮胎的消费者也将支付更多的费用,此举将促进轮胎产品尽早升级换代。

艾迪

青岛双星轮胎总公司被评为山东省“清洁生产先进单位”

日前,青岛双星轮胎总公司在山东省循环经济与清洁生产工作会议上被评为山东省“清洁生产先进单位”,这是该公司继 2009 年获得青岛市“清洁生产先进单位”后获得的又一殊荣,也是山东众多轮胎

企业中唯一一家获得省级清洁生产先进单位称号的企业,这标志着该公司在节能、降耗、减污和增效等方面的管理技术达到山东省先进水平,居山东省轮胎行业清洁生产企业前列。 王开良 卢峰