

防老剂FR在巨型工程机械轮胎胎面基部胶中的应用

袁洪涛

(山东泰山轮胎有限公司, 山东 肥城 271600)

摘要: 研究防老剂FR在巨型工程机械轮胎胎面基部胶中的应用。结果表明: 在巨型工程机械轮胎胎面基部胶中用防老剂FR等量代替防老剂RD, 胶料焦烧时间延长, 硫化速度减慢, 加工性能良好; 对胶料物理性能无不良影响, 胶料耐热氧化性能提高, 动态生热性能改善; 有利于避免轮胎早期损坏, 延长使用寿命。

关键词: 防老剂FR; 防老剂RD; 巨型工程机械轮胎; 胎面基部胶

防老剂FR是2, 2'-4-三甲基-1, 2-二氢化喹啉聚合物, 为防老剂RD的同系物。该产品由苯胺与丙酮在对甲苯磺酸催化下缩合, 经减压蒸馏收集单体, 然后将单体在盐酸介质中进行聚合, 最后经中和、过滤、洗涤和干燥制得, 其二聚体、三聚体和四聚体的含量达80%以上, 远大于防老剂RD。防老剂FR由于原始胺含量低、碱性较弱, 对胶料硫化特性的影响比防老剂RD小; 对不溶性硫黄的返原无影响; 与橡胶的相容性好, 不易喷霜; 胶料的耐热氧化性能较防老剂RD胶料明显提高。

脱层鼓包是矿山用巨型工程机械轮胎过早损坏的主要原因。为延长轮胎的使用寿命, 提高经济效益, 本工作主要研究防老剂FR在巨型工程机械轮胎胎面基部胶中的应用。

1 实验

1.1 原材料

天然橡胶(NR), 牌号SMR20, 马来西亚产品。丁苯橡胶(SBR), 牌号1502; 顺丁橡胶(BR), 牌号9000, 中国石化齐鲁石化公司产品。炭黑N330, 江西黑猫炭黑股份有限公司产品。沉淀法白炭黑, 牌号VN3, 德固赛白炭黑(南平)有限公司产品。防老剂FR, 韩国松原化工公司产品。促

进剂NS, 阳谷华泰化工股份有限公司产品。不溶性硫黄, 牌号HDOT20, 美国富莱克斯公司产品; 其它均为橡胶工业常用原材料。

1.2 配方

1.2.1 基本配方

1[#]配方: NR, 70; SBR, 20; BR, 10; 炭黑N330, 45; 氧化锌, 3.5; 硬脂酸, 2.5; 促进剂NOBS, 0.7; 硫黄, 1.8; 防老剂RD, 3。

2[#]配方: 防老剂FR, 3; 其他原材料与1[#]配方相同。

3[#]配方: 防老剂FR, 2; 其他原材料与1[#]配方相同。

4[#]配方: 防老剂FR, 1.5; 其他原材料与1[#]配方相同。

1.2.2 胎面基部胶配方

生产配方: NR, 100; 炭黑N330/白炭黑VN3, 48; 氧化锌, 5; 硬脂酸, 2; 防老剂RD, 2; 促进剂NS, 1.4; 硫黄, 1; 其它, 14.7。

试验配方: 用防老剂FR等量代替防老剂RD, 其他原材料与生产配方相同。

1.3 主要设备与仪器

Φ160 mm × 320 mm开炼机, 广东汕头化工橡胶机械厂产品; GK400N型密炼机, 大连橡胶塑料

机械股份有限公司产品；GK250E型密炼机，湖南益阳橡胶塑料机械集团股份有限公司产品；160 t平板硫化机，上海西玛伟力橡塑机械有限公司产品；GT-TCS2000型电子拉力试验机、GT-RH型压缩疲劳试验机和GT-7080S2型门尼粘度计，台湾高铁检测仪器有限公司产品；UR-2010型无转子硫化测定仪，台湾优肯科技股份有限公司产品；401A型老化箱，上海市试验仪器总厂产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料在开炼机上混炼，加料顺序为：生胶→小料→炭黑→促进剂和硫黄→薄通→下片。

大配合试验胶料采用4段混炼工艺混炼。一段混炼在GK400N型密炼机中进行，加料顺序为：生胶→炭黑和部分小料→剩余小料→软化剂→排胶（排胶温度不大于160℃）；二段和三段混炼在GK400N型密炼机中进行；终炼在GK250E型密炼机中进行，硫黄和促进剂在密炼机中加入，混炼工艺为：三段混炼胶→硫黄和促进剂→反复提压砑→排

胶（温度不高于100℃），在开炼机上下片。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按照相应国家标准或企业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化性能

防老剂FR的理化性能见表1。

表1 防老剂FR的理化性能

项目	实测值	企业标准
软化点/℃	88	83~94
灰分含量/%	0.12	≤0.30
加热减量(65℃)/%	0.20	≤0.50

从表1可以看出，防老剂FR的理化性能符合企业标准要求。

2.2 小配合试验

2.2.1 基本配方

基本配方小配合试验结果见表2。

表2 基本配方小配合试验结果

项目	1#配方		2#配方		3#配方		4#配方	
硫化仪数据(143℃)								
$M_L / (dN \cdot m)$	5.19		6.19		6.21		5.74	
$M_H / (dN \cdot m)$	17.21		18.88		18.89		17.85	
t_{S1}/min	8.22		10.50		10.75		11.02	
t_{S2}/min	9.17		11.53		11.75		12.02	
t_{25}/min	9.95		12.48		12.72		12.65	
t_{90}/min	19.02		21.78		22.35		20.43	
硫化时间(145℃)/min	30	60	30	60	30	60	30	60
邵尔A型硬度/度	65	63	65	64	65	64	66	65
100%定伸应力/MPa	2.7	2.6	2.9	2.7	3.1	2.9	2.7	2.7
300%定伸应力/MPa	11.3	10.8	11.9	11.2	12.6	11.9	11.6	11.6
拉伸强度/MPa	19.2	21.7	23.1	21.7	22.2	23.6	20.7	22.7
拉断伸长率/%	459	441	511	498	448	480	485	490
拉断永久变形/%	18	20	19	18	18	17	17	19
100℃×48h热空气老化后								
100%定伸应力/MPa	3.2	3.6	3.8	3.5	4.1	3.7	3.8	3.4
300%定伸应力/MPa	12.8	13.2	14.3	13.6	15.6	14.6	-	13.8
拉伸强度/MPa	14.2	13.5	16.6	15.0	16.5	15.9	14.8	14.4
拉断伸长率/%	329	303	340	332	314	325	298	328

从表2可以看出：与1[#]配方胶料相比，2[#]，3[#]和4[#]配方胶料的 M_H 较大， t_{S1} ， t_{S2} 和 t_{90} 较长，定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和拉断永久变形差别不大，耐热老化性能较好，说明用防老剂FR代替防

老剂RD是可行的。

2.2.2 胎面基部胶

胎面基部胶小配合试验结果见表3。

从表3可以看出：与生产配方胶料相比，试验

表3 胎面基部胶小配合试验结果

项 目	试验配方		生产配方	
门尼粘度[ML (1+4) 100 °C]	45.1		46.2	
门尼焦烧时间 t_5 (127 °C) /min	23.93		21.38	
硫化仪数据 (135 °C)				
M_L / (dN · m)	5.59		5.81	
M_H / (dN · m)	21.48		20.87	
t_{S1} /min	7.90		6.98	
t_{S2} /min	8.62		7.68	
t_{25} /min	9.40		8.55	
t_{90} /min	46.75		36.43	
硫化时间 (135 °C) /min	60	100	60	100
邵尔A型硬度/度	68	68	68	68
100%定伸应力/MPa	3.8	3.9	3.5	3.6
300%定伸应力/MPa	17.2	17.4	16.1	15.4
拉伸强度/MPa	26.3	26.4	26.5	26.8
拉断伸长率/%	422	395	440	446
拉断永久变形/%	18	18	19	18
撕裂强度 / (kN · m ⁻¹)	60	57	58	62
回弹值 (100 °C) /%	77	76	77	77
压缩疲劳试验 ¹⁾				
温升/°C	37.2	38.2	38.9	41.8
永久变形/%	3	2	3	2
炭黑分散等级	8.4	8.9	8.6	8.5
100 °C × 48 h热空气老化后				
邵尔A型硬度/度	71		74	
100%定伸应力/MPa	4.1		4.7	
拉伸强度/MPa	16.3		15.2	
拉断伸长率/%	296		259	
压缩疲劳试验 ¹⁾				
温升/°C	36.7		45.8	
永久变形/%	3		3	

注：1) 试验条件为负荷1 MPa，冲程4.45 mm，温度55 °C。

配方胶料的焦烧时间明显延长, M_H 较大, t_{90} 较长, 定伸应力、拉伸强度和拉断永久变形相当, 老化前压缩疲劳性能略好, 热老化后胶料的拉伸强度和拉断伸长率保持率较高, 压缩疲劳温升明显减小。由此可见, 用防老剂FR代替防老剂RD, 对胶料物理

性能无不良影响, 胶料的耐热老化性能和压缩疲劳性能提高。

2.3 大配合试验

为进一步验证生产设备和加工工艺对试验配方胶料性能的影响, 进行大配合试验, 结果见表4。

表4 胎面基部胶大配合试验结果

项 目	试验配方		生产配方	
门尼粘度[ML (1+4) 100 °C]	55.4		57.2	
门尼焦烧时间 t_5 (127 °C) /min	18.82		17.52	
硫化仪数据 (135 °C)				
M_L / (dN · m)	5.59		5.84	
M_H / (dN · m)	22.06		21.19	
t_{S1} /min	7.63		6.75	
t_{S2} /min	7.80		6.95	
t_{25} /min	8.68		8.13	
t_{90} /min	35.77		30.78	
硫化时间 (135 °C) /min	60	100	60	100
邵尔A型硬度/度	67	68	69	68
100%定伸应力/MPa	3.5	3.8	3.8	3.7
300%定伸应力/MPa	16.0	16.4	15.8	16.5
拉伸强度/MPa	27.6	28.0	27.8	28.4
拉断伸长率/%	458	446	471	453
拉断永久变形/%	19	18	16	18
撕裂强度 / (kN · m ⁻¹)	69	71	66	67
回弹值 (100 °C) /%	78	78	79	77
压缩疲劳试验 ¹⁾				
温升/°C	39.6	40.4	38.7	45.5
永久变形/%	3	2	3	2
炭黑分散等级	8.2	8.6	8.3	8.3
100 °C × 48 h热空气老化后				
邵尔A型硬度/度	71		72	
100%定伸应力/MPa	4.3		4.6	
拉伸强度/MPa	17.6		16.0	
拉断伸长率/%	314		273	
压缩疲劳试验 ¹⁾				
温升/°C	41.4		47.9	
永久变形/%	3		3	

注: 1) 同表3。

从表4可以看出,与生产配方胶料相比,试验配方胶料的 M_H 略大, t_{90} 较长,定伸应力、拉伸强度和拉断永久变形相当,热空气老化后压缩疲劳性能较优,耐热老化性能提高。大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

2.4 工艺性能

试验配方胶料的混炼工艺与生产配方胶料的混炼工艺完全相同,胶料在存放和使用过程中均未出现异常现象。胎面胶冷喂料挤出工艺正常,挤出温度低于105℃,胎面胶表面光滑致密,未出现胶料焦烧和自硫现象。挤出的贴合胶片停放7 d后,揭开聚乙烯隔离膜无喷霜现象,贴合时胶片的粘性好。可以得出,使用防老剂FR的试验配方胶料加工安全性较好,各项性能指标优于或与生产配方胶料相当。

2.5 成品使用情况

用试验配方胶料生产2批37.00-57和21.00-35巨型工程机械轮胎,在矿上实际使用均已超过2000 h

以上,没有出现鼓包脱层等早期损坏情况,达到了预期效果。

由此可见,防老剂FR替代防老剂RD用于巨型工程机械轮胎胎面基部胶中是可行的。

3 结论

(1)在巨型工程机械轮胎胎面基部胶中,用防老剂FR等量代替防老剂RD,胶料的焦烧时间延长,硫化速度减慢,适合巨型工程机械轮胎低温长时间的硫化周期,能改善轮胎的硫化返原现象。

(2)与防老剂RD相比,防老剂FR原始胺含量小,提高了胶料不溶性硫黄的稳定性,避免了胶料出现硫黄喷霜现象,保证了半成品部件的质量。

(3)防老剂FR替代防老剂RD用于巨型工程机械轮胎基部胶中,提高了胶料的耐热氧化性能,改善了胶料的动态生热性能,延长了轮胎的使用寿命,具有较好的经济效益。

Application of Antioxidant FR in the Base Compound of Giant OTR Tire Tread

Yuan Hongtao

(Shandong Taishan Tire Co., Ltd., Feicheng 271600, China)

Abstract: In this study, antioxidant FR was applied in the tread base compound of giant OTR tire, replacing antioxidant RD at the same addition level in the original formulation. The experimental test results showed that the scorch time was prolonged and the curing speed decreased, indicating good processing properties. Antioxidant FR showed no negative effect on the physical properties of the base compound. On the other hand, the thermal oxidative aging resistance was improved and heat build-up was reduced, which could reduce the early damage of tires and prolong the tire service life.

Keywords: antioxidant FR; antioxidant RD; giant OTR tire; tread base compound

欢迎订阅2015年《橡胶科技》
欢迎在《橡胶科技》上刊登广告