

高熔点防护蜡在半钢子午线轮胎胎侧胶中的应用

罗洪昱, 花曙太, 刘自光, 王召栋, 张丽丽
(山东玲珑轮胎股份有限公司, 山东 招远 265400)

摘要: 研究高熔点防护蜡在半钢子午线轮胎胎侧胶中的应用。结果表明: 与普通防护蜡相比, 高熔点防护蜡的异构烷烃和碳原子数大于35的烷烃质量分数较大, 熔点更高, 粘度更大, 可形成更致密的蜡膜; 与添加2份普通防护蜡的胶料相比, 用1份高熔点防护蜡等量替代普通防护蜡的胶料加工性能、老化前后的物理性能和耐天候老化性能相当, 耐静态臭氧老化性能提高。采用高熔点防护蜡部分替代普通防护蜡, 可以解决轮胎在夏季存储时防护蜡喷霜问题。

关键词: 高熔点; 防护蜡; 半钢子午线轮胎; 胎侧胶; 臭氧老化; 天候老化; 喷霜

防护蜡是橡胶工业常用的物理防老剂, 其作用机理是通过向橡胶表面迁移形成保护膜, 防止橡胶与臭氧接触, 从而起到静态臭氧防护作用。防护蜡多为普通石蜡与微晶蜡的混合物, 成分为不同相对分子质量的直链烷烃和支链烷烃。防护蜡迁移到硫化橡胶表面形成的蜡膜组成在很大程度上受环境温度的影响, 这主要是由于防护蜡中不同碳原子数烷烃的熔点不同所致^[1]。目前市售防护蜡的熔点一般为60~65℃, 将其用于胎侧胶中, 常导致夏季轮胎胎侧喷霜, 直接影响轮胎外观。分析得出, 该胎侧喷霜蜡膜的组分85%以上为碳原子数小于35的烷烃, 因此可以通过降低防护蜡中碳原子数小于35的烷烃含量来解决防护蜡喷霜问题。

本工作用高熔点防护蜡替代部分普通防护蜡, 考察其对半钢子午线轮胎胎侧胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), 牌号SMR20, 马来西亚产品。顺丁橡胶(BR), 牌号9000, 中国石化齐鲁石油化工股份有限公司产品。炭黑N330, 江西

黑猫化工股份有限公司产品。普通防护蜡, 牌号OK2122; 高熔点防护蜡, 牌号OK1887; 百瑞美特殊材料(苏州)有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

GK1.5N型密炼机, 德国克虏伯公司产品; Φ 200开炼机和40 t微机控制平板硫化机, 青岛科高橡塑机械有限公司产品; MDR2000型硫化仪和MV2000型门尼粘度仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; DKD-K-16801型自动硬度计, 德国博锐仪器公司产品; CMT-4503型电子拉力试验机, 深圳新三思材料检测有限公司产品; 臭氧老化测试仪, 德国阿根托克斯公司产品。

1.3 配方

胶料配方如表1所示。其中生产配方添加了2份普通防护蜡, 试验配方用1份高熔点防护蜡等量替代普通防护蜡。

1.4 试样制备

胶料混炼采用2段工艺。一段混炼在密炼机中进行, 混炼工艺为: 生胶→小料→炭黑→排胶(温度160℃); 二段混炼在开炼机上进行, 混炼工艺为: 一段混炼胶→硫黄和促进剂→排胶(低于95℃)。

表1 胶料配方 份

组 分	试验配方	生产配方
NR	50	50
BR	50	50
炭黑N330	55	55
普通防护蜡	1	2
高熔点防护蜡	1	0
其他	16.2	16.2
合计	173.2	173.2

1.5 性能测试

胶料性能测试均按照相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 理化性能

普通防护蜡和高熔点防护蜡的理化性能如表2所示。从表2可以看出,与普通防护蜡相比,高熔点防护蜡的异构烷烃和碳原子数大于35的烷烃质量分数较大,熔点更高,粘度更大^[2]。

表2 防护蜡的理化性能

项 目	高熔点防护蜡	普通防护蜡
正构烷烃质量分数/%	45.5	56.9
异构烷烃质量分数/%	54.5	43.1
不同碳原子数烷烃的质量分数/%		
碳原子数20~35	53.0	82.5
碳原子数35~44	33.4	16.5
碳原子数大于44	13.6	1.0
熔点/℃	76.2	65.2
粘度(100℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	11.2	6.6

2.2 物理性能

防护蜡对胶料物理性能的影响见表3。从表3可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间相当,热老化前后的硬度、定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度基本一致,这是由于防护蜡主要成分为饱和烷烃,与橡胶之间的物理作用和化学作用极小,对胶料加工性能和物理性能影响较小;试验配方胶料的耐静态臭氧老化性能更好,耐日光老化性能相当,这是由于高熔点防护蜡的异构烷烃和高碳烷烃的质量分

表3 防护蜡对胶料物理性能的影响

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度 [ML (1+4) 100 ℃]	65	64
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃) /min	26.53	27.10
硫化仪数据 (151 ℃)		
M_L / (dN · m)	1.93	1.77
M_H / (dN · m)	11.11	11.50
t_{10} /min	5.32	5.27
t_{35} /min	7.18	7.17
t_{90} /min	13.28	13.37
$t_{90} - t_{10}$ /min	7.96	8.10
硫化胶性能 (151 ℃ × 30 min)		
邵尔A型硬度/度	56	56
100%定伸应力/MPa	2.3	2.2
300%定伸应力/MPa	10.5	10.0
拉伸强度/MPa	17.2	16.6
拉断伸长率/%	444	451
撕裂强度 (直角型) / (kN · m ⁻¹)	48	48
65 ℃回弹值/%	51.0	50.5
100 ℃ × 48 h老化后		
邵尔A型硬度/度	61	60
100%定伸应力/MPa	3.1	3.0
300%定伸应力/MPa	12.7	12.7
拉伸强度/MPa	15.3	15.1
拉断伸长率/%	346	355
撕裂强度 (直角型) / (kN · m ⁻¹)	47	47
静态臭氧老化 ¹⁾ 后裂口等级	0	1
天候老化 ²⁾ 后裂口等级	0	0

注: 1) 按照ISO 1431—2004进行测试,测试条件:拉伸20%,臭氧浓度 2×10^{-6} ,湿度55%,温度40℃,时间72 h;
2) 按照GB/T 11206—2009进行测试,测试条件:拉伸100%,室外日光照射,时间180 d。

数大于普通防护蜡,可形成更致密的蜡膜,从而提高胶料的耐静态臭氧老化性能^[3]。

2.3 喷霜性能

将硫化胶片置于温度约30℃的成品轮胎仓库内放置3个月(6—8月份)后,生产配方胶片表面发白,试验配方胶片外观保持黑亮,这说明与生产配方胶片相比,添加高熔点防护蜡的试验配方胶片防护蜡喷霜量明显减小,可见采用高熔点防护蜡可

以有效解决轮胎在夏季存储时防护蜡喷霜问题。

3 结论

(1) 与普通防护蜡相比, 高熔点防护蜡的异构烷烃和碳原子数大于35的烷烃质量分数较大, 熔点更高, 粘度更大, 可形成更致密的蜡膜。

(2) 与添加2份普通防护蜡的胎侧胶相比, 用1份高熔点防护蜡等量替代普通防护蜡的胎侧胶加工性能、热老化前后的物理性能和耐天候老化性能相当, 耐静态臭氧老化性能提高。采用高熔点防护蜡部分替代普通防护蜡, 可以解决半钢子午线轮

胎在夏季存储时防护蜡喷霜问题。

参考文献:

- [1] 蒋辉. 新型橡胶防护蜡系列产品的开发[D]. 天津: 天津大学, 2007.
- [2] 沈大建. 分子相对分子量分布对微晶蜡物理性能的影响[J]. 当代化工, 2010, 39(3): 293-294.
- [3] Sung-Seen Choi. Migration Behaviors of Wax to Surface in Rubber Vulcanizates[J]. Appl. Polym. Sci., 1999, 73(13): 2587-2593.

Application of High Melting Point Protective Wax in the Sidewall Compound of Semi-steel Radial Tire

Luo Honggang, Hua Shutai, Liu Ziguang, Wang Zhaodong, Zhang Lili
(Shandong Linglong Tire Co., Ltd., Zhaoyuan 265400, China)

Abstract: The application of high melting point protective wax in the sidewall compound of semi-steel radial tire was studied. Compared with regular protective wax, the content of isoparaffin and the content of paraffin molecules with more than 35 carbon atoms in the high melting point protective wax were higher, and thus its melting temperature and viscosity were higher. As a result, the high melting point wax could form a better protective film. The experimental testing results showed that compared with the compound filled with 2 phr of regular protective wax, the compound with 1 phr of high melting point protective wax possessed better ozone resistance, while maintaining similar processing properties, similar physical properties before and after thermal aging, and similar weathering resistance. Besides, using high melting point protective wax to replace part of the ordinary protective wax, the wax blooming of the tire during summer storage could be resolved.

Keywords: high melting point; protective wax; semi-steel radial tire; sidewall compound; ozone aging; weathering; blooming



信息·资讯

山西地区新增7万t炭黑产能

日前, 山西地区新增7万t炭黑产能。山西立信化工有限公司年产3万t硬质炭黑生产线和山西永东化工股份有限公司年产4万t硬质炭黑生产装置投产。这2套装置生产的炭黑工艺稳定, 产品质量达到国家标准要求。

郭 艺