

防护体系对轮胎胎侧胶耐老化性能的影响

王才朋^{1,2}, 马德龙^{1,2}, 杨振林^{1,2}, 王燕婷^{1,2}, 李云峰^{1,2}

(1. 山东阳谷华泰化工股份有限公司, 山东 阳谷 252300; 2. 国家橡胶助剂工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

摘要: 研究物理防老剂(微晶蜡A)和化学防老剂(防老剂RD, 3100和4020)对轮胎胎侧胶耐臭氧老化性能和耐天候老化性能的影响。结果表明:与未添加防护体系的硫化胶相比,添加化学防老剂或微晶蜡A的硫化胶耐臭氧老化性能提高,微晶蜡A的防护效果较好;添加微晶蜡A的硫化胶耐天候老化性能大幅提高;添加化学防老剂和微晶蜡A的硫化胶耐臭氧老化性能和耐天候老化性能最佳;成品轮胎行驶50 000 km后,胎侧弹性良好,胎面和胎侧均没有裂纹产生,轮胎使用正常。

关键词: 胎侧胶;微晶蜡;防老剂;耐臭氧老化性能;耐天候老化性能

中图分类号: TQ336.1; TQ330.38⁺2

文献标志码: A

文章编号: 2095-5448(2019)00-0000-04

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2019.00.0000

轮胎及橡胶制品在使用或存储过程中,由于受到热氧化、臭氧氧化、光氧化、紫外线氧化和水解等作用,容易发生变硬、发脆和龟裂等老化现象。提高橡胶的耐老化性能对保证和延长轮胎及橡胶制品的使用寿命尤为重要。橡胶防护体系分为物理防护和化学防护。物理防护主要是通过向胶料中加入防护蜡,硫化后防护蜡迁移到橡胶表面并形成一层致密、粘附性强且具有一定弹性的薄膜,使橡胶与臭氧、氧气等隔离,从而延缓橡胶老化。化学防护主要是通过添加化学防老剂(如RD, 4010NA, 4020和3100等),使其与橡胶表面的氧气或臭氧等发生化学作用,从而延缓橡胶老化。

为使轮胎胎面和胎侧以及其他橡胶制品裸露部件具有优异的耐老化性能,通常在其胶料中添加物理防老剂和化学防老剂。本工作选取物理防老剂微晶蜡A与化学防老剂RD, 3100和4020单独或配合使用,研究其对轮胎胎侧胶耐臭氧老化性能和耐天候老化性能的影响。

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: 王才朋(1986—),男,山东阳谷人,山东阳谷华泰化工股份有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶助剂的研发和应用工作。

E-mail: netrcpeng@163.com

任公司产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化北京燕山石油化工有限公司产品;炭黑N375,卡博特化工(天津)有限公司产品;微晶蜡A,山东阳谷华泰化工股份有限公司产品;环烷基橡胶油Nytex4700,尼纳斯石油(上海)有限公司产品。

1.2 配方

试验配方如表1所示。

表1 试验配方				
组 分	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
防老剂RD	0	1	0	1
防老剂3100	0	1	0	1
防老剂4020	0	1	0	1
微晶蜡A	0	0	2	2
硫黄	1.5	1.5	1	1.5

注:配方其他组分和用量为NR 45, BR 55, 炭黑N375 45, Nytex4700 7, 硬脂酸 2, 氧化锌 3.5, 促进剂TBBS 0.8。

1.3 主要设备和仪器

X(S)M-1.5X(0~100)型智能实验密炼机, 青岛科高橡塑机械有限公司产品; XK-160型开炼机, 大连诚信橡塑机械有限公司产品; HS-100T-RTMO平板硫化机, 佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品; 7890A型气相色谱仪, 安捷伦科技有限公司产品; MDR无转子硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; OZ-0200AC型臭氧老化试验箱, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺。

一段混炼在1.5 L密炼机中进行,转子转速为 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:NR,BR和小料→压压砣(30 s)→炭黑→压压砣(90 s)→橡胶油→压压砣90 s→排胶($130 \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$)。

二段混炼在开炼机上进行,加料顺序为:一段混炼胶→微晶蜡A和化学防老剂→硫黄和促进剂→薄通→混炼均匀→下片。

混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $151 \text{ }^{\circ}\text{C} \times 22 \text{ min}$ 。

1.5 性能测试

胶料的性能均按照相应国家或企业标准进行测试。耐臭氧试验评级参照GB/T 11206—2009《橡胶老化试验 表面龟裂法》,其龟裂等级参考标准如表2和3所示。

表2 试样表面龟裂宽度等级

等级	龟裂程度和外观特征	裂口宽度/mm
0	无龟裂,用20倍以下放大镜检查仍无可见裂纹	0
1	轻微龟裂,裂纹微小,放大镜易见,肉眼认真可见	<0.1
2	显著龟裂,裂纹明显,突出,广泛发展	<0.2
3	严重龟裂,裂纹粗大,布满表面,严重深入内部	<0.4
4	最严重龟裂,裂纹深大,裂口张开,临近断裂	≥0.4

表3 试样表面龟裂密度等级

等级	龟裂程度和外观特征	裂纹密度/(条·cm ⁻¹)
a	少数龟裂,稀疏几条裂纹,极易计数	<10
b	多数龟裂,裂纹疏密散布表面,认真可数	<40
c	无数龟裂,裂纹麻密布满表面,难于计数	≥40

2 结果与讨论

2.1 微晶蜡A的理化性质

微晶蜡A的理化性质如下:冻凝点 $64.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$,运动粘度($100 \text{ }^{\circ}\text{C}$) $6.7 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,正构烷基物质的量分数 0.601 6,碳峰 C31~C34。

2.2 硫化特性

胶料的硫化特性如表4所示。

表4 胶料的硫化特性($151 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.51	1.36	1.40	1.33
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	12.15	11.82	11.41	11.31
t_{s1}/min	10.20	7.94	10.46	8.38
t_{s2}/min	11.67	9.27	11.97	9.71
t_{10}/min	9.99	7.78	10.14	8.10
t_{50}/min	13.99	11.26	14.23	11.66
t_{90}/min	20.88	17.42	21.24	18.06
$t_{90}-t_{10}/\text{min}$	10.89	9.64	11.10	9.96

从表4可以看出,加入微晶蜡A或(和)化学防老剂后,胶料的 F_L 和 $F_{\max}$ 减小;微晶蜡A对胶料的硫化特性影响较小;添加化学防老剂的胶料 t_{90} 缩短,硫化速度加快。

2.3 耐臭氧老化性能

将硫化胶片裁成 $100 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的矩形条状试样,以20%拉伸伸长率静止置于试样架上,然后将试样架放入臭氧老化试验箱内进行耐臭氧老化性能测试,结果如表5所示。

表5 硫化胶的耐臭氧老化性能

时间/h	龟裂等级			
	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方
1	1c	0	0	0
4	2c	1c	0	0
10	3c	2c	0	0
24			2b	0

注:试验前,试样拉伸20%于室温下调节48 h。试验条件为:臭氧浓度 $(100 \pm 5) \times 10^{-8}$,温度 $(40 \pm 2) \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

从表5可以看出:未添加防护体系的硫化胶最先出现龟裂裂纹,添加化学防老剂而未添加微晶蜡A的硫化胶随后出现龟裂裂纹;臭氧老化10 h后,未添加防护体系的硫化胶出现3c级裂纹[如图1(a)所示],添加化学防老剂而未添加微晶蜡A的硫



(a) 1[#]配方



(b) 2[#]配方

图1 臭氧老化10 h的硫化胶表面龟裂情况

化胶出现2c级裂纹[如图1(b)所示],这是因为化学防老剂迁移到橡胶表面,与橡胶表面的臭氧发生化学反应,延缓了硫化胶的臭氧老化;添加微晶蜡A而未添加化学防老剂的硫化胶以及添加微晶蜡A和化学防老剂的硫化胶在臭氧老化10 h后均未出现龟裂裂纹,这是因为微晶蜡A迁移到橡胶表面,使橡胶与臭氧隔离,阻止了臭氧对硫化胶的破坏,延缓了硫化胶的臭氧老化;臭氧老化24 h后,添加微晶蜡A而未添加化学防老剂的硫化胶出现2b级龟裂裂纹[如图2(a)所示],添加微晶蜡A和化学防老剂的硫化胶未出现龟裂裂纹[如图2(b)所示],这说明微晶蜡A和化学防老剂的配合使用使硫化胶具有较好的耐臭氧老化性能。

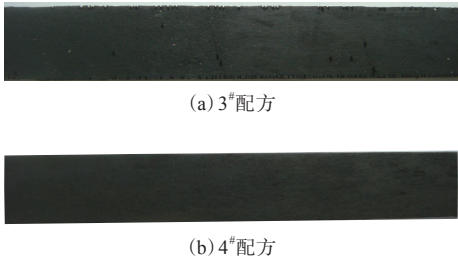


图2 臭氧老化24 h的硫化胶表面龟裂情况

2.4 耐天候老化性能

将硫化胶片裁成20 mm×4 mm×2 mm的哑铃状试样,以100%拉伸伸长率置于试样架上,然后将试样架面向南以45°角置于室外进行耐天候龟裂性能测试,结果如表6所示。

从表6可以看出:室外放置12 d后,未添加微晶蜡A的硫化胶最先出现龟裂裂纹,且裂纹扩展迅速;室外放置33 d后,相比于未添加防护体系的硫化胶,添加化学防老剂而未添加微晶蜡A的硫化胶裂纹深度稍浅,裂纹形态略有差异;室外放置60 d

后,未添加防护体系的硫化胶和添加化学防老剂而未添加微晶蜡A的硫化胶出现裂纹扩展[分别如图3(a)和(b)所示];室外放置83 d后,未添加微晶蜡A的硫化胶已全部断裂,而添加微晶蜡A的硫化胶仍未出现龟裂裂纹,这说明微晶蜡A可以大大提高硫化胶的耐天候老化性能;室外放置142 d后,添加微晶蜡A而未添加化学防老剂的硫化胶出现细小裂纹,随着试验时间延长,裂纹继续发展,在165 d时出现密集龟裂裂纹[如图4(a)所示],而添加微晶蜡A和化学防老剂的硫化胶仍未出现龟裂裂纹[如图4(b)所示],这说明微晶蜡A和化学防老剂的配合使用使硫化胶具有较好的耐天候老化性能。

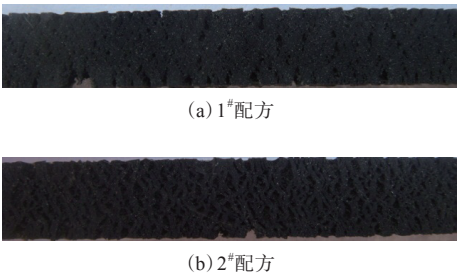


图3 室外放置60 d的硫化胶表面龟裂情况

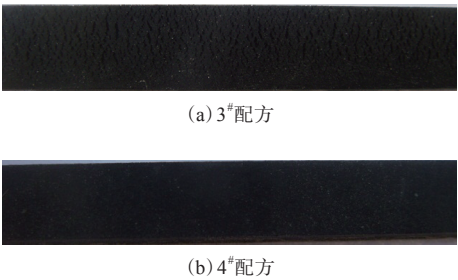


图4 室外放置165 d的硫化胶表面龟裂情况

2.5 成品性能

采用添加微晶蜡A和化学防老剂的胎侧胶料试制8条215/60R16轮胎,并将其安装于两辆轿车上进行实际道路试验。经过1年的行驶(行驶里程约为50 000 km),胎侧弹性良好,胎面和胎侧均没有裂纹产生,轮胎使用正常,试验结果较理想。

3 结论

与未添加防护体系的硫化胶相比,添加化学防老剂或微晶蜡A的硫化胶耐臭氧老化性能提高

表6 硫化胶的耐天候老化性能				
时间/d	龟裂程度			
	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方
1	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹
12	细小裂纹	细小裂纹	无裂纹	无裂纹
33	密集细裂纹	密集细裂纹	无裂纹	无裂纹
60	裂纹扩展	裂纹扩展	无裂纹	无裂纹
83	断裂	断裂	无裂纹	无裂纹
108			无裂纹	无裂纹
142			细小裂纹	无裂纹
165			密集裂纹	无裂纹

微晶蜡A的防护效果较好;添加微晶蜡A的硫化胶耐天候老化性能大幅提高;添加化学防老剂和微晶蜡A的硫化胶耐臭氧老化性能和耐天候老化性

能最佳,成品轮胎行驶50 000 km后,胎侧弹性良好,胎面和胎侧均没有裂纹产生,轮胎使用正常。

收稿日期:2018-11-16

Effect of Protective System on Properties of Tire Sidewall Compound

WANG Caipeng^{1,2}, MA Delong^{1,2}, YANG Zhenlin^{1,2}, WANG Yanting^{1,2}, LI Yunfeng^{1,2}

(1. Shandong Yanggu Huatai Chemical Co., Ltd, Yanggu 252300, China; 2. National Engineering Technology Research Center for Rubber Chemical, Yanggu 252300, China)

Abstract: The effect of physical antioxidant (microcrystalline wax A) and chemical antioxidant (antioxidant RD, 3100 and 4020) on ozone aging resistance and weather aging resistance of tire sidewall compound was investigated. The results showed that, compared with the vulcanizate without protective system, the ozone aging resistance of vulcanizate with chemical antioxidant or microcrystalline wax A was improved, and the protective effect of microcrystalline wax A was better. The weather aging resistance of vulcanizate with microcrystalline wax A was greatly improved. The ozone aging resistance and weather aging resistance of vulcanizate with chemical antioxidant and microcrystalline wax A were the best. After 50 000 km of driving, the sidewall compound of finished tire kept good elasticity, there was no cracks on the tread and sidewall, and the tire was used normally.

Key words: sidewall compound; microcrystalline wax; antioxidant; ozone aging resistance; weather aging resistance