

载重轮胎胎侧变色原因分析

王宏海¹, 南 南²

(1. 沈阳三橡轮胎有限责任公司, 辽宁 沈阳 110025; 2. 驻沈阳第四橡胶厂军代表室, 辽宁 沈阳 110022)

摘要:试验研究载重轮胎胎侧变色原因。结果表明,胎面和胎侧胶料防老化体系应以抗疲劳效果良好且不易喷霜的酮芳胺类防老剂 RD 为主(约 2 份),并适量并用抗臭氧性好的对苯二胺类防老剂 4010NA(1 份以内);采用大量芳烃油,并适量添加增粘效果较好的石油树脂。配方改进有利于提高轮胎产品外观质量。

关键词:载重轮胎;胎侧变色;防老剂;操作油

中图分类号:U463.341⁺.3;TQ330.38 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8171(2006)07-0411-04

以前,我公司轮胎胎面胶和胎侧胶配方中防老剂用量偏大而且种类较多,既不利于降低成本,又影响产品外观质量。芳烃油由于对改善轮胎性能比较有利且价位较低,在轮胎配方中已被广泛采用,但其主要成分芳香烃不饱和度相对较高,比较容易出现氧化变色现象,这是导致轮胎变色的因素之一。

本研究结合目前轮胎胎侧生产配方实际情况,重点针对容易导致轮胎发红、变色的不饱和度相对较高的防老剂和操作油进行对比试验。

1 实验

1.1 主要原材料

试验原材料为公司正常生产用原材料。主要防老剂特性分析如表 1 所示,主要操作油特性分析如表 2 所示。

1.2 试验配方

B 系列配方见表 3。

C 系列基本配方为 NR/BR/SBR 100,炭黑 N660/N300 50,氧化锌 8,硬脂酸 2.5,硫化剂 2.2,其它 3.3。配方 C1 同基本配方;配方 C2 和 C3 分别加 2 和 3 份防老剂 4010NA;配方 C4~C6 和 C8 分别加 3 份防老剂 BLE-W,JOL,RD 和 A;配方 C7 加 6 份防老剂 RD;配方 C9 和 C10 分别加 20 份芳烃油和 20[#]机油。

作者简介:王宏海(1971-),男,辽宁台安人,沈阳三橡轮胎有限责任公司高级工程师,学士,主要从事轮胎橡胶配方设计与新材料应用研究工作。

表 1 主要防老剂特性分析结果

防老剂	类别	质量分数	特性	外观
4010NA	对苯二胺	≥0.92	易喷霜	灰紫、紫褐色
H	对苯二胺		易喷霜	浅棕色
BLE-W	酮芳胺	≥0.63	易迁移	深棕色
JOL	酮芳胺	≥0.65		灰白色
RD	酮芳胺		不喷霜	琥珀色

表 2 主要操作油特性分析结果

操作油	主体成分	粘度	与橡胶相容性	硫化速度	抗变色性
芳烃油	芳香烃	高	好	快	不良
机油	链烷烃	低	差	慢	好

1.3 试样制备

试验配方胶料混炼采用分段混炼方式,二段胶均采用同一辊一段母炼胶,既降低了劳动强度,又减小了试验的人为误差。

(1)一段母炼胶制备

生胶压合→薄通 3 次→氧化锌、硬脂酸、石蜡、硫化剂 DTDM、古马隆树脂、防焦剂 CTP、炭黑 N660 和 N330、硫黄、促进剂 NOBS→小料吃尽后走 4 刀→薄通 6 次,下片。

(2)终炼胶制备

一段母炼胶→薄通 3 次→防老剂→小料吃尽后加操作油→薄通 6 次,下片。

(3)硫化

在实验室平板硫化机上硫化,每个配方取 2 个试样,硫化条件为 143℃×40 min。

1.4 试验条件

为了在相对较短的试验周期内客观真实地反

表 3 B 系列配方

份

原材料	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	B13	B14
防老剂 4010NA	1.5	1	0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.3	1.3	1.3
防老剂 H	0.25	0.25	0.25	0.15	0	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.2	0.2	0
防老剂 JOL	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	0.85	0	0	0	1.7	1.7	1.3	0	0
防老剂 BLE-W	0	0	0	0	0	0	0	0.75	1.5	0	0	0	1.3	0
防老剂 RD	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.2
芳烃油	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	4	0	4	0	5.5
20# 机油	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5.5	0	4	0

注：B 系列基本配方为 NR/BR/SBR 100，炭黑 N660/N330 50，氧化锌 8，硬脂酸 2.5，硫化剂 2.2，其它 3.3。

映出试验配方的变色性差异，在露天曝晒条件下，用肉眼对试样进行变色性观测。为避免雨水冲刷造成防老剂损失而对试验结果判定产生不利影响，试验过程中试样不被雨淋，停放前试样表面无变色情况。

2 结果与讨论

2.1 B 系列配方

B 系列配方试验结果如表 4 所示。停放自 2005 年 7 月 4 日开始，胶料停放初期变色比较剧

表 4 B 系列配方试验结果

停放日期	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	B13	B14
7 月 4 日	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
7 月 5 日	√1	×	×	√1	√1	×	×	×	×	√1	√1	×	×	×
7 月 7 日	√1	×	×	√1	√1	√	√	√	√	√1	√1	√	×	×
7 月 8 日	√1	√	×	√1	√1	√	√	√	√	√1	√1	√	√	×
7 月 11 日	√1	√	×	√1	√1	√	√	√	√	√1	√1	√	√	×
7 月 13 日	√1	√	×	√1	√1	√	√	√	√	√1	√1	√	√	×
7 月 25 日	√1	√	×	√1	√1	√	√	√	√	√1	√1	√	√	×
7 月 26 日	√1	√	×	√1	√1	√	√	√	√	√1	√1	√	√	×
7 月 27 日	√1	√	×	√1	√1	√	√	√	√	√1	√1	√	√	×

注：×—没变色；√—轻微变色；√1—明显变色。

烈，试验后期试样变色差异情况趋于稳定。

(1)通过配方 B1~B3 对比结果可以看出，现行胎侧胶生产配方 B1 防老化体系抗变色能力较差。在露天曝晒条件下，短期停放 2~3 d 就出现比较明显的发红、变色现象，而防老剂 4010NA 减量的配方 B2 仅出现了极其轻微的变色，取消防老剂 4010NA 的配方 B3 则没有变色现象。

这是由于对苯二胺类防老剂 4010NA 在橡胶中溶解度相对较低、易喷霜，在阳光照射及热、氧条件下容易产生发红、变色现象，证明导致胎侧胶配方发红变色的析出物中含有较高的防老剂 4010NA。从保证胎侧在使用过程中不出现明显发红变色质量问题看，防老剂 4010NA 最大用量不宜超过 1 份，这与其在橡胶中的溶解度理论值基本吻合。

(2)通过配方 B1、B4 和 B5 对比试验结果可以看出，对苯二胺类防老剂 H 减量或取消后，天候老

化试样均有比较明显的发红现象，而且两者(配方 B4 和 B5)差异不大，证明防老剂 H 添加量在其溶解度范围之内，不是导致胶料变色的主要因素。

(3)通过配方 B1、B6 和 B7 对比试验结果可以看出，酮芳胺类防老剂 JOL 减量或取消后，试样仅出现轻微的发红变色现象，与配方 B1 相比明显减弱，证明防老剂 JOL 的溶解度相对较低，是容易导致胶料发红变色的主要因素之一。

(4)通过配方 B1、B10 和 B11 对比试验结果可以看出，适当减小芳烃油用量或更换为等量机油的试样均出现了比较明显的发红变色现象。分析原因认为，机油主要成分为饱和烷烃分子结构，不饱和和键含量较低，对提高胶料抗氧化变色能力相对较强，也正是由于上述原因，造成其与橡胶相容性较差，导致机油在胶料中比较容易析出，而油类在析出过程中比较容易带动防老剂抽出，从而导致胶料发红变色。试验结果显示，第二方面因

素起主要作用,也是导致配方 B11 胶料发红变色的主要原因。

(5)通过配方 B1, B12 和 B13 对比试验结果可以看出,虽然配方 B12 和 B13 同样出现了轻微的变色现象,但 B12 变色先于 B13 出现,而且变色程度较严重。

防老剂 BLE-W 的主要有效成分为丙酮与二苯胺的缩聚产物,具有较高的污染性和迁移性。在其用量与防老剂 JOL 相同的条件下(均为 1.3 份),采用防老剂 JOL 配方(B12)出现比较严重的变色现象,证明防老剂 JOL 在橡胶中的溶解度相对较低,而且具有较强的迁移性,其抗变色能力略低于防老剂 BLE-W。

配方 B12 和 B13 变色程度明显低于 B1,一方面与酮芳胺类防老剂 JOL 和 BLE-W 减量到 1.3 份有关,另一方面与对苯二胺类防老剂 4010NA 减量到 1.3 份有关。

(6)通过配方 B1 与 B14 对比试验结果可以看出,适当减小防老剂 4010NA 的用量并添加一定量防老剂 RD 后,经过 1 周左右的日光曝晒,试样未出现发红变色现象。这一方面与酮芳胺类防老剂 RD 在橡胶中溶解度大、喷霜较少有关;另一方面由于减小了容易喷霜的防老剂 4010NA 的用量,而且其用量接近于理论溶解度值,使最终析出防老剂量相对较低。

2.2 C 系列配方

每个参比试样均采用避光塑料袋封存,停放日期为 2005 年 8 月 4~12 日,停放期间多雨,实际试样日照比较强烈时间仅为 12~16 h。配方 C1, C4, C6 和 C10 试样没变色;配方 C5 轻微变色;配方 C2 和 C7~C9 明显变色;配方 C3 严重变色。

(1)通过配方 C1~C3 试验结果可以看出,防老剂 4010NA 用量为 2 份时出现了明显的变色现象,用量为 3 份时出现了严重的变色现象,证明该防老剂主要受其溶解度较低的因素影响,比较容易过饱和析出,出现氧化变色问题。

(2)通过配方 C1, C4 和 C5 试验结果可以看出,应用 3 份防老剂 BLE-W 的配方 C4 没有出现明显变色现象,而应用 3 份防老剂 JOL 的配方 C5 则出现了轻微的变色现象,证明防老剂 JOL

的抗变色性低于防老剂 BLE-W。

配方 C4 没有出现明显变色现象主要与防老剂 BLE-W 的有效成分含量较低有关,另一方面也可以看出其在橡胶中的溶解度高于防老剂 4010NA。

通过试验还可以看出,加入防老剂 BLE-W 和 JOL 的试样表面均一性相对其它试样较差,这与其污染性和分散性有关,对改善轮胎外观质量不利,因此一般不在胎冠和胎侧部位采用这两种防老剂。

(3)通过配方 C1, C6 和 C7 试验结果看出,添加 3 份防老剂 RD 的试样没有出现发红变色问题,主要与其在橡胶中溶解度较高有关,继续增大防老剂 RD 用量到 6 份时,与其它防老剂一样试样出现了严重变色现象。

(4)通过配方 C1 和 C8 试验结果看出,添加萘胺类防老剂 A 的试样出现了明显的变色现象。这主要与其溶解度较低以及其不饱和度较高的分子结构有关。从变色的实际情况来看(与配方 C3 相比),防老剂 A 的抗变色性要优于防老剂 4010NA。

(5)通过配方 C1, C9 和 C10 试验结果看出,添加机油的配方 C10 抗变色性能明显优于添加等量芳烃油的配方 C9。本次试验通过适当增大操作油的用量(增至 20 份,一般配方实际用量在 5~7 份),比较明显地看出芳烃油与机油的抗变色性差异,弥补了前面试验因油类用量较小,使两者抗变色性能差异不明显的不足。

3 结论

(1)防老剂和芳烃油在导致胶料变色过程中存在叠加作用。常规防老剂以及芳烃油在过量添加达到过饱和状态下均存在喷霜问题,在热、氧以及光照条件下均极易出现变色现象,主要与其含有不饱和度较高的苯环分子结构有关。

(2)在相同用量情况下,常规防老剂抗变色能力由强到弱的顺序为: RD, BLE-W, JOL, A, 4010NA。胎面和胎侧胶料防老化体系应以抗疲劳效果良好且不易喷霜的酮芳胺类防老剂 RD 为主(约 2 份),并适量并用抗臭氧性好的对苯二胺类防老剂 4010NA(1 份以内),而尽量减少或避免

应用污染性较高的防老剂 BLE-W 和 JOL。

(3) 机油的抗变色性能明显优于芳烃油。如果综合考虑成本与性能而必须采用大量芳烃油,

可适量添加增粘效果较好的石油树脂,既可以改善软化粘效果,又可以保证产品外观质量。

收稿日期:2006-01-25

载重子午线轮胎成套设备及工程子午线轮胎关键设备研制项目在津通过验收

中图分类号:TQ336.1 文献标识码:D

由国家发展和改革委员会立项,中国石油和化学工业协会主持的“十五”国家重大技术装备研制项目“载重子午线轮胎成套设备及工程子午线轮胎关键设备”于2006年5月24日在天津市通过了项目验收。

该项目设置了“大型炼胶设备研制”“大型压延挤出、裁断设备研制”“大型成型及硫化设备研制”和“检测设备研制”4个课题,包括12个专题、35台样机。益阳橡胶塑料机械集团有限公司、大连冰山橡塑股份有限公司、天津赛象科技股份有限公司、桂林橡胶工业新技术开发实业总公司、青岛高校软控股份有限公司、青岛科技大学、北京橡研院机电技术开发有限公司、北京航空制造工程研究所、青岛天利达橡塑机械公司、桂林橡胶机械厂、福建华橡自控技术股份有限公司、上海合威橡胶机械工程有限公司、中国化工装备总公司北京子午线轮胎设备分公司、大连通用橡胶机械有限公司、华南理工大学和哈尔滨工业大学等单位分别承担了相关课题、专题的研制任务,研制成功的34台设备已全部完成制造并交付用户使用,经实际生产考核证明均满足合同要求,主要技术指标达到国际同类产品先进水平,具有创新性、先进性、可靠性、价格大大低于进口产品等特点,可替代进口设备,满足载重子午线轮胎的生产需求,并为工程机械子午线轮胎的发展奠定了装备基础。

这些设备中,有27台已先后通过专家技术鉴定,其中2台达到国际领先水平,23台达到国际先进水平,2台达到国内领先水平。截至2005年年底,共销售29个规格型号的662台设备,其中出口49台,销售额达17亿元以上,创汇1436万美元,为新建或扩建子午线轮胎项目节省了大量建设投资和生产成本,并为国家节省了大量外汇。此外,这些设备取得专利69项,其中发明专利17项、实用新型专利52项,具有较强的创新性,拥有

自主知识产权。

验收委员会一致认为,该项目立项正确、科学、及时。主持单位和承担单位的骄人业绩以及研制单位和使用单位的紧密合作是设备研制成功并迅速产业化的重要原因。该项目对载重轮胎子午化率迅速提高作出了重要贡献:载重子午线轮胎产量增长率近3年都在60%左右,2005年仍达50%以上,预计2006年还在30%左右,即国产设备的成熟是重要保障,起到了推动作用,但国产设备在细节上还需继续完善,并继续提升水平。此外,该项目带动了我国橡胶机械行业的崛起,2005年世界橡胶机械销售额排行前10名企业中,中国橡胶机械企业占了3家,大大提高了我国橡胶机械的国际地位。

(北京橡胶工业研究设计院 陈志宏供稿)

风神公司研制成功 26.5—25 40PR L-3 (G-32) 运梁车专用工程机械轮胎

中图分类号:TQ336.1 文献标识码:D

2006年5月底,风神轮胎股份有限公司成功研制出26.5—25 40PR L-3(G-32)运梁车(super carrier service)专用工程机械轮胎。该轮胎配套用于900t动力平板轮胎式运梁车,主要用于高速公路和铁路修建大桥时运输桥梁,为国内首条运梁车专用轮胎。

该轮胎标准轮辋为22.00/3.0;充气断面宽为 (675 ± 23.63) mm;充气外直径为 (1750 ± 26.25) mm;在速度为 $10 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ 、气压为700 kPa时,负荷为19600 kg。该轮胎胎体采用高强度锦纶66浸胶帘布,坚固耐用;采用多钢圈结构,负荷能力强;采用加强型胎圈设计,可承受运梁车定点转向时对胎圈的扭矩作用,减小胎体变形。轮胎行驶面较宽,花纹沟比例较小,可增大接地面积,减小轮胎接地比压,有效降低车辆高负荷时对路基和桥梁的压力。胎面胶采用超强耐磨、抗切割工程机械轮胎胎面胶,轮胎耐磨、抗切割、抗刺扎性能优异,使用寿命延长。

(风神轮胎股份有限公司 何红卫供稿)