

新型微晶蜡在轮胎胎侧胶中的应用

杜孟成,王才朋,马德龙,王燕婷,李云峰

(国家橡胶助剂工程技术研究中心,山东 阳谷 252300)

摘要:研究新型微晶蜡在轮胎胎侧胶中的应用,并与几种国内外产品进行对比。结果表明:在胎侧胶中加入微晶蜡,胶料的门尼粘度减小, t_{90} 延长,硫化胶的耐屈挠、耐热老化、耐臭氧和耐天候老化性能提高;与其他微晶蜡相比,新型微晶蜡具有更优的耐臭氧和耐天候老化性能,在保证防护效果的同时改善了胶料的外观。

关键词:微晶蜡;轮胎;胎侧胶;耐屈挠性能;耐老化性能

中图分类号:TQ330.38⁺2;TQ336.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2015)07-0424-04

橡胶制品在加工、贮存和使用过程中,尤其是在动态使用过程中,受到空气中的氧及臭氧的“侵袭”,同时受到光、热、辐射、机械力等因素及其他化学因素的综合作用,使橡胶制品出现发粘、变硬和发脆或龟裂等一系列老化现象。

微晶蜡是橡胶工业中使用的一种物理防老剂,当其在胶料中的用量超过其溶解度时,硫化后向橡胶表层迁移形成保护膜,防止橡胶与臭氧接触。在橡胶制品中加入一定量的微晶蜡,可以延长橡胶使用寿命,提高耐臭氧老化性能。微晶蜡在防静态臭氧老化方面效果较佳,但因其碳数分布及正异构比例不同,即使在同一温度下迁移到轮胎表面的数量和速度也不一样,尤其是普通石蜡,由于相对分子质量分布很窄,易在较小的温度范围内大量迁移到轮胎表面,造成轮胎表面泛白,影响轮胎的外观和质量。

山东阳谷华泰化工股份有限公司开发出一种新型微晶蜡,可在提高橡胶臭氧防护性能的同时,显著改善橡胶制品的外观。本工作主要研究其在轮胎胎侧胶中的应用,并与几种国内外产品进行对比。

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:杜孟成(1973—),男,山东聊城人,国家橡胶助剂工程技术研究中心高级工程师,学士,主要从事橡胶助剂的研发、应用和科研管理工作。

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股份有限公司产品;炭黑 N375,卡博特化工(天津)有限公司产品;1[#]微晶蜡(新型微晶蜡),山东阳谷华泰化工股份有限公司产品;2[#]微晶蜡,国内某公司产品;3[#]和 4[#]微晶蜡,国外进口产品。

1.2 试验配方

基本配方(0[#]配方):NR 45,BR 55,炭黑 N375 45,氧化锌 4,硬脂酸 2,芳烃油 5,硫黄 1.5,促进剂 NS 0.8,其他 4。

1[#]~4[#]配方是在基本配方中分别加入 1.5 份 1[#]~4[#]微晶蜡。

1.3 主要设备和仪器

XK-160 型开炼机,大连诚信橡塑机械有限公司产品;X(S)M-1.5L 型智能实验密炼机,青岛科高橡塑机械有限公司产品;GK255N 型和 GK400N 型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;HS-100T-RTMO 型平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;MV2000 型门尼粘度计和 MDR2000 型无转子硫化仪,美国阿尔法科技公司产品;Instron 3365 型电子万能材料试验机,美国英斯特朗公司产品;GT-7017-NM 型热老化试验机和耐臭氧老化箱,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料采用两段混炼工艺,一段混炼在 1.5 L 密炼机中进行,加料顺序为:NR/BR→压压砣^{60 s}→小料、25 份炭黑→压压砣^{45 s}→剩余炭

黑 $\xrightarrow{40\text{ s}}$ 清扫 $\xrightarrow{10\text{ s}}$ 压压砑 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 清扫 $\xrightarrow{10\text{ s}}$ 压压砑 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 压压砑 $\xrightarrow{20\text{ s}}$ 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 $\rightarrow$ 硫黄、促进剂 $\rightarrow$ 下片,停放 16 h 后硫化。

大配合试验胶料采用两段混炼工艺,一段混炼在 GK400N 型密炼机中进行,转子转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$;二段混炼在 GK255N 型密炼机中进行,转子转速为 $35\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,加料顺序均同小配合试验。

混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $151\text{ }^{\circ}\text{C}\times 20\text{ min}$ 。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家或企业标准测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

新型微晶蜡的理化分析结果见表 1。

表 1 新型微晶蜡的理化分析结果

项 目	实测值	指标 ¹⁾
外观	白色至浅黄色薄片	白色至浅黄色薄片
密度/ $(\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3})$	0.92	0.90~0.94
凝固点/ $^{\circ}\text{C}$	71	70~75
灰分质量分数 $\times 10^2$	0.02	≤ 0.10
粘度 $(100\text{ }^{\circ}\text{C})/(\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	7.8	6.5~10.0
异烷烃质量分数 $\times 10^2$	45.8	45 $\pm$ 5

注:1)Q/1500SYH 002—2013。

从表 1 可以看出,新型微晶蜡的各项理化性能均达到企业标准要求。

2.2 小配合试验

小配合试验结果见表 2。

从表 2 可以看出:与未加微晶蜡的胶料相比,添加微晶蜡的胶料门尼粘度减小,加工性能提高;胶料的硫化稍有延迟;硫化胶的 300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度减小,但耐屈挠性能和耐热老化性能明显提高。1[#]、3[#]和 4[#]配方胶料的耐屈挠性能优于 2[#]配方胶料,其他性能基本相当。

2.3 大配合试验

大配合试验结果见表 3。

从表 3 可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果的重现性较好。1[#]、3[#]和 4[#]配方胶料

表 2 小配合试验结果

项 目	配方编号				
	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼粘度 $[\text{ML}(1+4)100\text{ }^{\circ}\text{C}]$	54.9	49.8	49.2	51.4	50.8
门尼焦烧时间 $(127\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$					
t_5	31.49	32.19	31.98	31.99	32.48
t_{35}	37.43	38.27	37.91	37.91	38.40
硫化仪数据 $(151\text{ }^{\circ}\text{C})$					
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.94	1.74	1.72	1.87	1.77
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	15.45	14.79	14.48	14.69	14.57
t_{s1}/min	5.93	6.27	6.16	6.21	6.26
t_{s2}/min	6.86	7.19	7.08	7.10	7.19
t_{10}/min	6.20	6.46	6.34	6.38	6.44
t_{90}/min	13.43	14.04	13.70	13.65	13.98
邵尔 A 型硬度/度	63	61	62	61	61
300%定伸应力/MPa	10.4	9.7	9.5	9.7	9.6
拉伸强度/MPa	21.6	21.2	20.9	20.9	19.7
拉断伸长率/%	508	529	533	527	523
撕裂强度/ $(\text{kN}\cdot\text{m}^{-1})$	43	42	41	42	42
屈挠 20 万次裂口等级/级	4	未裂	2	未裂	未裂
100 $^{\circ}\text{C}\times 48\text{ h}$ 老化后					
300%定伸应力/MPa	13.5	14.0	13.6	13.9	13.7
拉伸强度/MPa	16.9	17.2	16.9	17.1	17.0
拉断伸长率/%	367	379	368	377	370

表 3 大配合试验结果

项 目	配方编号				
	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼粘度 $[\text{ML}(1+4)100\text{ }^{\circ}\text{C}]$	52.3	47.6	47.1	49.0	48.5
门尼焦烧时间 $(127\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$					
t_5	30.28	31.02	30.46	30.63	31.09
t_{35}	36.23	37.07	36.88	36.91	37.32
硫化仪数据 $(151\text{ }^{\circ}\text{C})$					
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.89	1.69	1.64	1.77	1.67
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	15.87	15.09	14.78	14.96	14.87
t_{s1}/min	5.82	6.17	6.09	6.12	6.15
t_{s2}/min	6.66	6.96	6.84	6.93	6.98
t_{10}/min	6.08	6.34	6.24	6.25	6.32
t_{90}/min	11.63	12.54	12.40	12.35	12.66
邵尔 A 型硬度/度	62	60	61	60	60
300%定伸应力/MPa	10.6	9.9	9.8	9.9	9.8
拉伸强度/MPa	22.3	21.7	21.3	21.5	20.9
拉断伸长率/%	518	536	540	534	531
撕裂强度/ $(\text{kN}\cdot\text{m}^{-1})$	43	42	41	41	42
屈挠 20 万次裂口等级/级	3	未裂	2	未裂	未裂
100 $^{\circ}\text{C}\times 48\text{ h}$ 老化后					
300%定伸应力/MPa	13.7	14.2	13.6	13.9	13.8
拉伸强度/MPa	17.1	17.3	16.9	17.2	17.1
拉断伸长率/%	369	379	370	377	372

的耐屈挠性能和耐热老化性能优异。

2.4 耐臭氧老化性能

将大配合试验胶料裁成 $100\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 2$

mm 的矩形条状试样,以 20% 伸长率静止置于试样架上,放入臭氧老化试验箱中进行试验,臭氧浓度为 $(50\pm5)\times10^{-8}$,试验温度为 $(40\pm2)^{\circ}\text{C}$,试样断裂后不再观察,试验结果见表 4,耐臭氧龟裂等级评定参照 GB/T 11206—2009。

表 4 耐臭氧龟裂等级					级
老化时间/h	配方编号				
	0#	1#	2#	3#	4#
2	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0
16	0	0	0	0	0
24	1b	0	0	0	0
48	2b	0	0	0	0
72	3c	0	0	0	0
96	断裂	0	0	0	0
120		0	0	0	0
144		0	1a	0	0
168		0	2b	0	0
192		0	3c	0	0
216		0	断裂	0	1a
240		0		1a	2b

从表 4 可以看出:未加微晶蜡的胶料出现裂口时间早,且裂口现象较严重,最先断裂;添加微晶蜡的胶料耐臭氧老化性能显著提高,其中 2# 配方胶料首先出现臭氧龟裂并断裂,3# 和 4# 配方胶料出现臭氧龟裂较晚,耐臭氧老化性能优于 2# 配方胶料;1# 配方胶料在 240 h 内未出现臭氧龟裂现象,其耐臭氧老化性能最佳。

2.5 耐天候老化性能

将大配合试验胶料裁成 20 mm×4 mm×2 mm 的哑铃状试样,以 20% 伸长率置于试样架上,试样架面向南以 45° 置于室外,对试样进行为期 12 个月的耐天候老化性能试验,试验结果见表 5。

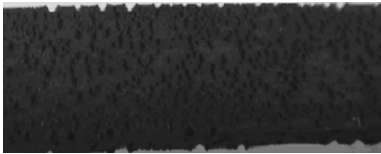
从表 5 可以看出:未加微晶蜡的胶料最先出现龟裂裂纹,并于 7 个月时断裂;添加微晶蜡的胶料发生龟裂裂纹的时间延长,其中 2# 配方胶料首先出现龟裂裂纹,且在测试结束时龟裂较严重,3# 和 4# 配方胶料出现龟裂裂纹的时间稍晚于 2# 配方胶料,1# 配方胶料在测试期间未出现龟裂裂纹,其耐天候老化性能最佳,外观平整。图 1 所示为测试 12 个月时耐天候老化试验胶料情况。

表 5 室外耐天候老化试验结果

测试时间	配方编号				
	0#	1#	2#	3#	4#
1 个月	轻裂	未裂	未裂	未裂	未裂
2 个月	稍重	未裂	未裂	未裂	未裂
3 个月	重裂	未裂	未裂	未裂	未裂
4 个月	重裂	未裂	未裂	未裂	未裂
5 个月	特重	未裂	未裂	未裂	未裂
6 个月	特重	未裂	未裂	未裂	未裂
7 个月	断裂	未裂	未裂	未裂	未裂
8 个月		未裂	未裂	未裂	未裂
9 个月		未裂	微裂	未裂	未裂
10 个月		未裂	轻裂	未裂	未裂
11 个月		未裂	较重	微裂	微裂
12 个月		未裂	较重	轻裂	轻裂



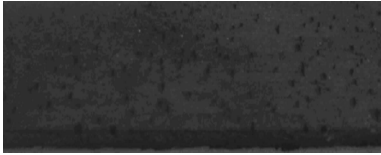
(a)1# 配方胶料



(b)2# 配方胶料



(c)3# 配方胶料



(d)4# 配方胶料

图 1 测试 12 个月时耐天候老化试验胶料情况

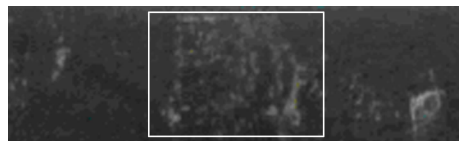
2.6 外观对比试验

将大配合试验胶料裁成 100 mm×10 mm×2 mm 的矩形条状试样,以 20% 伸长率静止置于试样架上,放入热空气老化试验箱中进行试验,试验温度为 $(40\pm2)^{\circ}\text{C}$,测试 1 个月时胶料表面喷霜情况如图 2 所示。

由图 2 并结合耐臭氧老化试验结果可以看



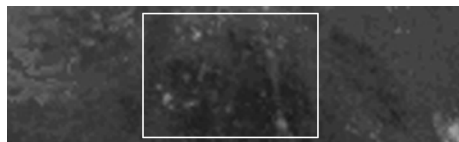
(a) 1# 配方胶料



(b) 2# 配方胶料



(c) 3# 配方胶料



(d) 4# 配方胶料

图 2 测试 1 个月时胶料表面喷霜情况

出:1# 配方胶料喷霜不明显,防护膜薄而致密,臭氧防护效果好,试样外观平整;2# 配方胶料喷霜严重,防护膜厚而松散,臭氧易侵入,臭氧防护效果差,并严重影响试样外观;3# 和 4# 配方胶料出现不同程度的喷霜现象,并影响了试样外观。

2.7 行车里程试验

采用 1# 配方胶料生产 8 条 215/60R16 轮胎,并分别安装在两辆丰田天籁车上进行行车里程试验。经过 1 年的试验,每辆车行驶了 6 万多公里,试验轮胎依然完好无损,胎面花纹清晰,胎侧弹性良好,没有裂纹产生,里程试验效果理想。

3 结论

(1)在轮胎胎侧胶中加入微晶蜡,可以降低胶料的门尼粘度,延迟胶料的 t_{90} ,提高硫化胶的耐屈挠、耐热老化、耐臭氧和耐天候老化性能。

(2)相对于其他微晶蜡产品,新型微晶蜡具有更优的耐臭氧和耐天候老化性能,其在胶料表面形成的防护膜薄而致密,在保证防护效果的同时改善了胶料的外观。

收稿日期:2015-01-28

Application of New Microcrystalline Wax in Sidewall Compound of Tire

DU Meng-cheng, WANG Cai-peng, MA De-long, WANG Yan-ting, LI Yun-feng

(National Engineering Technology Research Center for Rubber Chemical, Yanggu 252300, China)

Abstract: The application of new microcrystalline wax in the sidewall compound of tire was investigated and compared to several domestic and foreign products. The results showed that, by adding microcrystalline wax in the sidewall compound, the Mooney viscosity of the compound decreased and t_{90} was extended. The flexing resistance, thermal aging property, ozone resistance and weather resistance of the vulcanizates were improved. Compared with other microcrystalline waxes, the new microcrystalline wax had better ozone resistance and weather resistant performance, and could improve the appearance of the compound while keeping the protective effect.

Key words: microcrystalline wax; tire; sidewall compound; flexing resistance; thermal aging property

启事 中国化工学会橡胶专业委员会、全国橡胶工业信息中心、《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》编辑部拟定于 2015 年 9 月在四川成都举办“兴达杯”第 8 届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会,会议将围绕“创新发展·转型升级·循环经济”的主题,围绕大经济环境呈现常态减缓发展、资源环境约束强化、美国轮胎“双反”等因素影响下,轮胎行业面临的问题以及如何转型升级使企业健康发展等课题展开研讨。

欢迎轮胎、胶管、胶带、胶布、胶鞋企业同仁及研究院所、高等院校踊跃参与!