

微晶蜡HG75对轮胎胎侧臭氧老化的防护

薛伯勇, 赵相帅, 李红卫, 顾培霜, 朱家顺, 孙茂忠

[特拓(青岛)轮胎技术有限公司, 山东 青岛 266000]

摘要: 试验研究在半钢子午线轮胎胎侧胶生产配方中以新型改性微晶蜡HG75等量替代传统微晶蜡H7075对胎侧臭氧老化的防护效果。结果表明: 微晶蜡HG75的正构烷烃相对分子质量和异构烷烃相对分子质量均高于微晶蜡H7075, 有利于降低胶料喷霜几率; 在半钢子午线轮胎胎侧胶配方中以1.5份微晶蜡HG75等量替代微晶蜡H7075, 胶料的硫化特性和物理性能在同一水平, 微晶蜡HG75和H7075对胶料臭氧老化的防护效果相当; 采用微晶蜡HG75的胶料的蜡膜厚度更小, 均匀性更好, 可以确保轮胎的外观质量。

关键词: 微晶蜡HG75; 半钢子午线轮胎; 胎侧; 耐臭氧老化性能; 防护

中图分类号: TQ330.38⁺2; TQ336.1

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2021)11-0703-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2021.11.0703



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

微晶蜡由高相对分子质量的石油残渣精馏、脱色制得, 主要是由支化的烷烃或异构链烷烃组成。在橡胶配方中加入微晶蜡, 在硫化温度下它可以完全溶解, 当硫化完成冷却后, 过饱和状态的微晶蜡向制品表面喷出形成一层薄的蜡膜, 有效屏蔽臭氧对橡胶制品的破坏, 达到保护橡胶制品、延长其使用寿命的目的^[1-5]。

随着半钢子午线轮胎技术的不断发展, 对轮胎胎侧的性能、外观也提出了更高的要求, 最理想的蜡膜是在具有优良臭氧防护效果的前提下, 蜡膜厚度更小、结构更均匀致密, 既可以阻止臭氧对橡胶的攻击, 达到臭氧防护效果, 又可以降低过度喷霜几率, 以保持胎侧良好的外观^[6-7]。为此, 我们试验研究在半钢子午线轮胎胎侧胶中以新型改性微晶蜡HG75等量替换传统微晶蜡H7075对胎侧臭氧老化的防护效果。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), TSR20, 国产20[#]标准胶; 顺丁橡胶(BR), 牌号9000, 中国石化燕山石化公司产

作者简介: 薛伯勇(1980—), 男, 上海人, 特拓(青岛)轮胎技术有限公司高级工程师, 博士, 主要从事轮胎配方机理及弹性体应用开发工作。

E-mail: 18562719100@126.com

品; 炭黑N375和N660, 上海卡博特化工有限公司产品; 微晶蜡H7075和HG75, 山东阳谷华泰化工股份有限公司产品。

1.2 配方

生产配方: NR 50, BR 50, 炭黑N375 22, 炭黑N660 30, 环保芳烃油V500 12, 防老剂4020 3.5, 微晶蜡H7075 1.5, 硫化体系 7.5。

试验配方: 以微晶蜡HG75等量替代微晶蜡H7075, 配方其他组分和用量同生产配方。

1.3 主要设备和仪器

152.4 mm型开炼机, 青岛科高橡塑机械有限公司产品; X(S)M-0.3 L型密炼机, 青岛科技大学产品; RPA2000橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; MM4130C型无转子硫化仪, 中国台湾高特威尔公司产品; UM-2050型门尼粘度仪和UT-2060型万能拉力机, 中国台湾优肯科技股份有限公司产品; GC-Smart型气相色谱仪, 日本岛津公司产品; OZ-0500型臭氧老化试验机, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; HZK-FA210电子分析天平, 美国华志公司产品。

1.4 混炼工艺

胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在密炼机中进行, 转子转速为 $55 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。混炼工艺为: 生胶→除硫黄和促进剂之外的所有配合剂→混炼

6.5 min→排胶(155~160 ℃),在开炼机上下片后冷却,停放0.5 h。

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→左右割刀各5次(辊温为40 ℃)→薄通、打卷5次→下片,停放。

1.5 测试分析

(1)臭氧老化测试。试样在温度为40 ℃、臭氧体积分数为 50×10^{-9} 、静态拉伸20%试验条件下放置144 h,进行臭氧防护效果试验。

(2)蜡膜厚度测试。取1个在室内静置30 d、带有一定厚度蜡膜的试样,测量其质量(m_1),精确到0.1 mg,同时计算试样的表面积(S);用浸润了环己烷的脱脂棉将试样表面擦拭干净后置于60 ℃烘箱中烘至恒质量(m_2),则($m_1 - m_2$)即为试样表面喷出蜡的质量(忽略其他可能喷出物质)。按式(1)计算蜡膜厚度(d):

$$d = \frac{m_1 - m_2}{S\rho} \quad (1)$$

式中, ρ 为微晶蜡的密度,其值为 $0.92 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

(3)胶料的其他性能均按相应国家标准或化工行业标准测定。

2 结果与讨论

2.1 微晶蜡的碳数分布

采用气相色谱法表征微晶蜡HG75和H7075的碳数分布^[8-9],结果如图1所示。

从图1可以明显看出:微晶蜡H7075的正构烷烃和异构烷烃相对含量相当(正构烷烃相对含量为54.62%,异构烷烃相对含量为45.38%);而微晶蜡HG75的正构烷烃相对含量远高于异构烷烃相对含量(正构烷烃相对含量为75.95%,异构烷烃相对含量为24.05%)。此外,微晶蜡H7075的正构烷烃峰值碳数为 C_{33} ,而微晶蜡HG75为 C_{37} ;微晶蜡H7075的异构烷烃峰值碳数为 C_{36} ,而微晶蜡HG75为 C_{40} 。微晶蜡HG75的正构烷烃相对分子质量和异构烷烃相对分子质量均高于微晶蜡H7075,更大的相对分子质量会降低微晶蜡HG75分子链的运动能力,在一定程度上也会降低胶料的喷霜几率。

2.2 硫化特性和物理性能

在工业生产中,若是针对某一性能的优化而

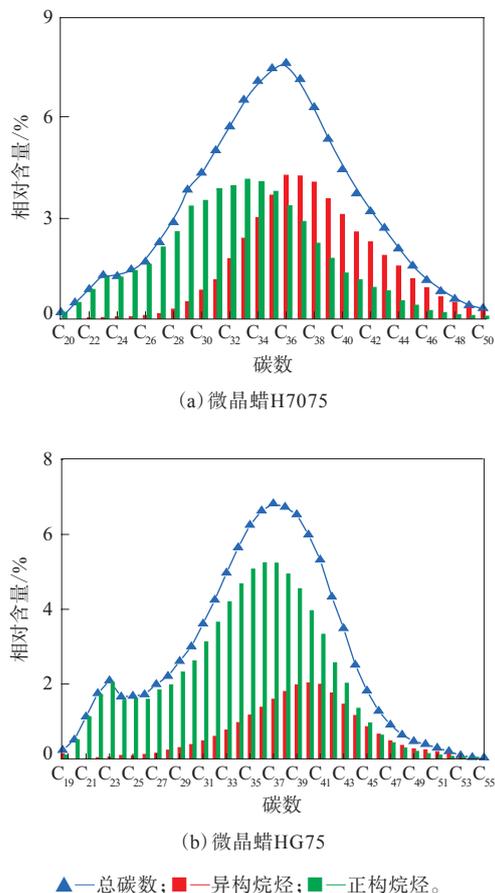


图1 微晶蜡HG75和H7075的碳数分布

对生产配方进行调整,首先要保证配方的其他各项性能的稳定,不能顾此失彼。

试验配方和生产配方胶料的性能对比见表1。

从表1可以看出,无论是混炼胶的加工性能、硫化特性还是硫化胶的物理性能,试验配方和生产配方胶料均处在同一水平,说明以微晶蜡HG75等量替代微晶蜡H7075不会对胶料性能产生不良影响,这种替代是可行的。

2.3 耐臭氧老化性能

试验配方和生产配方胶料于臭氧老化箱中老化144 h后的表面形貌如图2所示。

从图2可以看出,两个胶料表面均出现了一定程度的微晶蜡的喷出,表面略泛白,均没有出现龟裂,说明微晶蜡HG75和H7075对胶料臭氧老化的防护效果相当。但是生产配方胶料中部与两侧的颜色差异较大,影响了外观质量。分析认为,由于微晶蜡H7075的正构烷烃和异构烷烃相对

表1 试验配方和生产配方胶料的性能对比

| 项 目 | 试验配方 | 生产配方 |
|----------------------------|-------|-------|
| 门尼粘度[ML(1+4)100℃] | 56 | 52 |
| 门尼焦烧时间 t_5 (130℃)/min | 28.9 | 30.4 |
| 硫化仪数据(150℃) | | |
| F_L /(dN·m) | 1.63 | 1.69 |
| F_{max} /(dN·m) | 11.1 | 11.0 |
| t_{10} /min | 7.74 | 7.92 |
| t_{90} /min | 13.49 | 14.22 |
| 硫化胶性能(150℃×30 min) | | |
| 拉伸伸长率/% | 589 | 603 |
| 拉伸永久变形/% | 12 | 13 |
| 回弹值/% | 63 | 64 |
| 撕裂强度/(kN·m ⁻¹) | 40 | 40 |
| 压缩生热 ¹⁾ /℃ | 25.3 | 24.1 |

注:1)温度 55℃,预应力 1MPa,冲程 4.45 mm。



(a) 生产配方



(b) 试验配方

图2 胶料臭氧老化后的表面形貌

含量相当,因此在40℃的环境中,喷出到胶料表面的微晶蜡H7075的正构烷烃和异构烷烃相对含量也是相当的,并且喷出后结晶的正构烷烃和异构烷烃晶型的致密程度不同,异构烷烃晶型更加致密、紧实^[6],正是由于其晶型的差异,从而导致其喷出后外观质量不美观。反观微晶蜡HG75,由于其正构烷烃相对含量远大于异构烷烃相对含量,喷出后异构烷烃晶型被大量的正构烷烃晶型掩盖,因此其颜色分布也较为均匀,外观质量更好。

2.4 蜡膜厚度

试验配方和生产配方胶料于室内环境静置30d后的蜡膜厚度计算结果如表2所示。

表2 两种配方胶料的蜡膜厚度对比

| 项 目 | 试验配方 | 生产配方 |
|----------------------|---------|---------|
| m_1 /g | 5.677 8 | 5.668 9 |
| m_2 /g | 5.412 5 | 5.143 6 |
| $m_1 - m_2$ /g | 0.265 3 | 0.525 3 |
| S /cm ² | 640 | 640 |
| d /μm | 4.5 | 8.9 |

从表2可以看出,试验配方胶料的蜡膜厚度远小于生产配方胶料,仅为生产配方胶料的1/2,说明在同样的防护效果下,微晶蜡HG75的喷霜几率远低于微晶蜡H7075。分析认为,由于微晶蜡H7075的正构烷烃和异构烷烃峰值碳数分别为C₃₃和C₃₆,并且在室温条件下最易迁移成膜的碳数分布为C₂₈~C₃₀^[10],与微晶蜡H7075碳数分布最密集的区域接近,因此微晶蜡H7075的喷出量较大,有较高的喷霜几率;反观微晶蜡HG75,其正构烷烃和异构烷烃峰值碳数分别为C₃₇和C₄₀,均高于微晶蜡H7075,并且微晶蜡的相对分子质量越大,其迁移速率也越低,因此微晶蜡HG75的喷出量较小,喷霜几率也较低。

3 结论

微晶蜡HG75具有与微晶蜡H7075相当的臭氧防护能力,同时微晶蜡HG75的蜡膜均匀性更好,厚度更小,既能确保轮胎的外观质量,又降低了喷霜几率,有望作为新型臭氧防护蜡在半钢子午线轮胎胎侧配方中推广使用。

参考文献

- [1] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] 王林, 金秀英, 吴伟, 等. 微晶蜡和聚乙烯蜡对石蜡性能改进研究[J]. 当代化工, 2018, 47(7): 1383-1386.
- [3] 周传雷. 微晶蜡现状及发展[J]. 化学工程师, 2006, 20(6): 27, 39.
- [4] 韩德奇, 刘玉泉, 徐国英, 等. 我国微晶蜡的生产现状与市场分析(一)[J]. 精细与专用化学品, 2002, 10(16): 10-11.
- [5] 王诗凝, 冯杰, 张文博, 等. 改性防护蜡对轮胎胎侧胶性能的影响[J]. 橡胶科技, 2020, 18(2): 94-97.
- [6] 马德龙, 赵红霞, 王燕婷, 等. 硫化胶中防护蜡喷霜的测试方法[J]. 橡胶科技, 2019, 17(12): 708-712.
- [7] 黄鹄, 崔洪明, 何峰. 橡胶防护蜡的生产优化及性能评价[J]. 润滑油, 2020, 35(2): 54-57.
- [8] 刘晓庆, 张俊伟, 李冬, 等. 防护蜡RW211在半钢子午线轮胎胎侧胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2018, 38(11): 673-676.
- [9] 陈建军, 赵瑞青, 徐凯. 冷柱头进样气相色谱法分析橡胶防护蜡的碳数分布[J]. 橡胶工业, 2021, 68(1): 63-65.
- [10] 张晓芳, 王玲玲, 邓涛. 不同温度下橡胶防护蜡对臭氧防护作用的研究[C]. “科迈杯”第12届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会. 北京: 中国化工学会橡胶专业委员会/全国橡胶工业信息中心, 2015.

收稿日期: 2021-07-20

Ozone Aging Protection of Tire Sidewall by Microcrystalline Wax HG75

XUE Boyong, ZHAO Xiangshuai, LI Hongwei, GU Peishuang, ZHU Jiashun, SUN Maozhong

[TTA (Qingdao) Tire Technology Co., Ltd, Qingdao 266000, China]

Abstract: The protective effect of a new modified microcrystalline wax HG75 on the ozone aging of rubber compounds was experimentally studied by replacing the traditional microcrystalline wax H7075 in the production formula of the sidewall compound of steel-belted radial tire. The results showed that the relative molecular weight of n-alkanes and isoalkanes of microcrystalline wax HG75 were higher than that of microcrystalline wax H7075, which was helpful to reduce the probability of compound blooming. In the experiment, the microcrystalline wax H7075 was replaced by 1.5 phr microcrystalline wax HG75 in the sidewall compound of steel-belted radial tire, the vulcanization characteristics and physical properties of the compound were at the same level, the protective effects of microcrystalline wax HG75 and H7075 on ozone aging of the compound were the equivalent, and the wax film thickness of the compound with microcrystalline HG75 was smaller and the uniformity was better, which could ensure the appearance quality of the tire.

Key words: microcrystalline wax HG75; steel-belted radial tire; sidewall; ozone resistance; protection

赛轮集团受邀出席2021中国企业家 太阳岛年会

日前,由新华社民族品牌工程办公室、新华网、黑龙江省商务厅、哈尔滨市人民政府联合主办的“2021中国企业家太阳岛年会”在哈尔滨隆重召开,这是新华网与黑龙江省、哈尔滨市共同打造的共享、共建、共有的交流平台。数百位国内500强企业领导、经济学家、院士及外国商协会代表等嘉宾参加会议。会议围绕“‘十四五’:中国经济的变局与新局”展开对话交流,深入分享行业前沿理念和先进经验,探讨中国企业如何融入双循环新发展格局,促进创新链和产业链深度融合,推动中国经济迈向更高层次、实现更高质量发展。

赛轮集团股份有限公司(简称赛轮集团)副总裁袁嵩受邀参加年会,并在“数智未来——科技创新与产业变革”峰会中分享赛轮在“橡链云”工业互联网平台应用方面的探索与实践,展示了赛轮集团作为中国橡胶轮胎行业头部企业在新时代背景下的数字化转型之路。

袁嵩表示,赛轮集团的“数字基因”由来已久,成立之初就提出“控制到位,管理到位”的管理理

念,历经近20年的发展与更迭,赛轮集团在数字化转型发展中始终先行先试,大胆探索,在轮胎行业信息技术领域取得了丰硕成果,荣获国家首批“智能制造试点示范企业”,入选工信部“工业互联网试点示范企业”案例,荣获工信部“大数据产业发展试点示范企业”,并于2020年推出行业内首个落地投入应用的工业互联网平台——“橡链云”。目前“橡链云”平台在智能制造、协同研发、供应链协同、产品智能服务化延伸、产业链垂直行业推广等方面得到广泛应用,有效促进了橡胶轮胎产业链上下游企业的集聚和融合,助力橡胶轮胎产业链数字化转型,推动橡胶轮胎产业转型升级和高质量发展。

在当前双循环新发展格局背景下,赛轮集团将继续探索数字化转型之路,努力成为橡胶轮胎行业实现数字化、智能化转型的引领者,赋能橡胶轮胎产业转型升级和高质量发展,从而让中国橡胶轮胎行业站上世界新高度。也希望未来能够精诚携手,助力实现东北传统制造业数字化、网络化、智能化的转型。

(本刊编辑部)