

轮胎表面变色问题研究

卢尚斌

[银川中策(长城)橡胶有限公司 750011]

摘要 对几种防老剂进行了配合试验和天候老化试验,发现防老剂 4010NA 能使黑色胶料在日光曝晒下变红,防老剂 D 和 BLE 能引起胶料轻微变色,防护蜡和防老剂 RD 及防老剂 4020 则不会使黑色胶料变色。在轮胎胎侧胶和胎冠胶中采用防老剂 RD、防老剂 4020、石蜡、微晶蜡并用的防护体系,既能保证胶料的物理性能和优异的防护性能,又不会使胶料变色。

关键词 轮胎,变色,防老剂

在橡胶制品生产中,尤其是浅色和彩色制品的生产中,要考虑到所使用原材料的迁移性、污染性和日光曝晒时的变色问题,以防止因原材料污染引起制品变色,进而影响外观质量。而在黑色制品(如轮胎)生产中却很少考虑到变色问题,因为大多数橡胶原材料都不会对黑色制品的颜色产生影响。从资料介绍中我们知道,在各种橡胶原材料中防老剂的污染变色现象最严重。有些防老剂对橡胶有着色作用和污染现象,有的也会通过迁移污染与其接触的材料,也有些防老剂使制品在长期存放过程中尤其是在光的作用下变色。这些防老剂均不适用于制造白色和彩色制品,但其对黑色制品的外观有何影响,却没有更进一步的研究。

我公司在轮胎生产中由于忽视了这一问题,在原材料使用品种的选择上欠考虑,致使轮胎在长期停放和使用过程中外观逐渐变为棕红色,影响了美观和销售。为解决这一问题,我们对胎侧胶的防护体系进行了研究,找出了解决问题的方法,现将这一情况介绍如下。

作者简介 卢尚斌,男,1968 年出生。工程师。1990 年毕业于太原机械学院高分子材料专业。曾在本刊发表论文 1 篇。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,云南标准橡胶;BR,北京燕山石化公司产品;炭黑 N330,辽宁抚顺炭黑厂产品;炭黑 N550,四川自贡炭黑厂产品;芳烃油,兰州化学工业公司产品;防老剂为橡胶工业常用品种。

1.2 基本配方

试验基本配方为:NR 50;BR 50;氧化锌 5;硬脂酸 2;炭黑 52;促进剂 NOBS 0.65;硫黄 1.48;芳烃油 6;防老剂,变品种、变量。

1.3 试验设备

混炼采用 150 mm × 320 mm 开炼机,速比为 1:1.4;强力试验采用孟山都 T-10 电子拉力机;硫化仪采用孟山都 2000 型无转子硫化仪。

1.4 试验方法

物理性能试验均按国家标准进行。

天候老化试样为标准强力试样,放置室外经风吹雨淋日晒,每日进行观察。

2 结果与讨论

2.1 防老剂品种对胶料性能的影响

表 1 为所研究的防老剂品种以及单用的用量。

表 1 防老剂品种单用的用量

配方编号	防老剂品种	用量/份
1	空白	0
2	微晶蜡	1.4
3	石蜡	1.4
4	防老剂 RD	2.0
5	防老剂 D	2.0
6	防老剂 4010NA	2.0
7	防老剂 4020	2.0
8	防老剂 BLE	2.0

2.1.1 对胶料变色的影响

防老剂品种对胶料变色的影响见表 2。

表 2 防老剂品种单用胶料的变色等级

停放时间/d	配 方 编 号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1	1	1	1	1	1	1	1
4	1	1	1	1	2	3	1	1
22	2	2	2	2	4	6	2	3
27	2	2	2	2	4	8	2	3
30	2	2	2	2	5	9	2	3

注:1 级表示不变色,10 级表示变色最严重(暗红色)。

(1) 防护蜡对胶料变色的影响

防护蜡主要通过迁移喷出表面,形成保护膜,以防止胶料被氧、臭氧等老化。其本身为白色,不会使胶料表面变色。由表 2 看,无论是使用普通石蜡,还是使用微晶蜡,2 和 3 号配方基本不变色,只是在长时间放置后因灰尘等影响有轻微变色,说明防护蜡光稳定性好,不会引起胶料变色。

(2) 防老剂 RD 对胶料变色的影响

防老剂 RD 对防止胶料氧化、热空气及天候老化有很好的作用。其本身为琥珀色至灰白色粉末,不喷霜,不会污染黑色胶料。由表 2 看,使用防老剂 RD 的 4 号配方基本不变色,只在长时间放置后有轻微变色,说明防老剂 RD 不会引起胶料变色。分析认为防老剂 RD 为高分子聚合体,相对分子质量较大,不易迁移扩散,光稳定性好,因此不变色。

(3) 防老剂 4020 对胶料变色的影响

防老剂 4020 对屈挠疲劳和臭氧龟裂防护性能优良,其本身为灰黑色固体。由表 2

看,使用防老剂 4020 的 7 号配方基本不变色,由此说明防老剂 4020 不会使黑色胶料变红,这与其不易迁移、耐水抽提有一定关系。

(4) 防老剂 4010NA 对胶料变色的影响

防老剂 4010NA 对臭氧、屈挠龟裂防护性能较好,对热、氧、光等一般老化也有较好的防护作用,本身为紫灰色片状晶体。由表 2 看,使用防老剂 4010NA 的 6 号配方变色严重,且随时间的延长变色加剧,在 30 d 的天候老化中,逐渐由黑色变为暗红色,而没有使用防老剂 4010NA 的其它配方,除 5 和 8 号配方有轻微变色外,其它基本不变色,说明防老剂 4010NA 是引起胶料变色的主要原因。

(5) 防老剂 D 和 BLE 对胶料变色的影响

防老剂 D 和 BLE 对热、氧、屈挠疲劳均有优良的防护作用,其本身颜色也不会使黑色胶料变红。由表 2 看,使用防老剂 D 的 5 号配方和使用防老剂 BLE 的 8 号配方均有轻微变色,以防老剂 D 稍深,说明二者对胶料变色有一定影响,但影响不大。

(6) 其它原材料对胶料变色的影响

由表 2 看,没有使用防老剂的 1 号配方基本不变色,说明生胶、炭黑、软化剂、硫化促进剂等原材料均不会引起黑色胶料变色。

2.1.2 对胶料物理性能的影响

防老剂品种对胶料物理性能的影响见表 3。

由表 3 可看出,1~8 号配方中除 2 和 3 号配方的 300%定伸应力和拉伸强度下降外,其它配方的硬度、300%定伸应力、拉伸强度、扯断伸长率以及永久变形均无大的变化。

从胶料的屈挠性能看,1~4 号配方的 50 万次屈挠裂口等级均在 3 级以上,8 号配方为 2 级左右,5~7 号配方均为 1 级裂口,说明防老剂 D、4010NA 及 4020 的抗屈挠裂口性能较好,防老剂 BLE 和 RD 次之,石蜡和微晶蜡则较差。

表 3 防老剂单用胶料的物理性能

性 能	配 方 编 号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
门尼焦烧时间(120 ,1 + 5) / min	57.0	58.4	60.0	44.0	56.7	30.2	32.3	53.0
门尼粘度[ML (1 + 4) 100]	63	60	63	67	62	57	58	65
硫化仪数据(143)								
t_{10} / min	10.5	12.8	9.8	9.7	10.6	7.1	7.8	10.4
t_{90} / min	28.2	34.6	25.0	21.9	27.0	19.2	20.4	24.2
M_L / (dN ·m)	2.34	1.90	2.61	2.48	2.42	2.31	2.42	2.58
M_H / (dN ·m)	13.41	10.54	15.63	14.98	15.51	15.14	15.43	16.27
邵尔 A 型硬度/ 度	60	60	62	62	60	61	61	61
300 %定伸应力/ MPa	9.7	8.9	8.3	9.5	8.6	8.5	9.2	9.1
拉伸强度/ MPa	19.1	17.6	16.7	18.1	18.1	18.7	18.5	18.8
扯断伸长率/ %	530	546	526	532	561	563	518	541
扯断永久变形/ %	12	12	12	12	12	12	10	10
撕裂强度/ (kN ·m ⁻¹)	88	82	78	85	86	105	70	91
屈挠龟裂等级(50 万次)	3,3,4	4,4,4	4,3,2	3,3,3	1,1,1	1,1,1	1,1,1	2,2,4
100 ×24 h 热空气老化后								
拉伸强度保持率/ %	69	72	74	78	70	78	81	71
扯断伸长率保持率/ %	57	58	64	68	60	66	78	65
撕裂强度/ (kN ·m ⁻¹)	52	44	36	55	60	55	63	62

注:硫化条件:143 ×30 min。

从 100 ×24 h 热空气老化后的拉伸强度和扯断伸长率保持率看,以 7,6 和 4 号配方较好,其它配方则稍差。由此说明防老剂 4020 和 4010NA 的综合防护性能较好。

由表 3 的硫化仪数据看,以使用微晶蜡的 2 号配方 t_{10} 和 t_{90} 延长较多,而使用防老剂 RD,4020 和 4010NA 的 4,6 和 7 号配方硫化速度加快,焦烧时间缩短。其它配方均无太大变化。

2.2 防老剂并用对胶料性能的影响

为进一步验证上述结果并找出最佳配方,进行了防老剂的并用试验。试验配方见表 4。

表 4 防老剂并用的试验配方

防老剂品种	配 方 编 号							
	1	2	3	4	5	6	7	
石蜡	0	0	0	0	0	1.4	0.6	
微晶蜡	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	0	0.8	
防老剂 4020	1.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
防老剂 RD	0	0	0	0	1.5	1.5	1.5	
防老剂 4010NA	1.5	1.5	0	0	0	0	0	
防老剂 D	1.0	0	1.5	0	0	0	0	
防老剂 BLE	0	0	0	1.5	0	0	0	

2.2.1 对胶料变色的影响

防老剂并用对胶料变色的影响见表 5。

表 5 防老剂并用胶料的变色等级

停放时间	配 方 编 号						
	1	2	3	4	5	6	7
1 d	1	1	1	1	1	1	1
5 d	4	3	1	1	1	1	1
10 d	6	5	2	2	1	1	1
13 d	7	6	3	2	1	1	1
20 d	8	7	3	2	2	2	2
1 a	10	9	4	3	2	2	2

注:同表 2。

从表 5 看,使用防老剂 4010NA 的 1 和 2 号配方变色最严重,并用防老剂 D 的 3 号配方和并用防老剂 BLE 的 4 号配方有轻微变色,而没有使用上述 3 种防老剂的 5~7 号配方基本不变色。

2.2.2 对胶料物理性能的影响

防老剂并用对胶料物理性能的影响见表 6。

由表 6 看,1~7 号配方的硬度、300 %定伸应力、拉伸强度、扯断伸长率以及扯断永久变形均没有大的变化,说明通过采用适当的

表 6 防老剂并用胶料的物理性能

性 能	配 方 编 号						
	1	2	3	4	5	6	7
硫化仪数据(143)							
t_{10}/min	8.9	9.1	10.3	9.9	10.1	9.7	10.0
t_{90}/min	20.5	20.3	23.3	22.0	21.5	21.0	21.7
邵尔 A 型硬度/ 度	59	60	59	59	60	60	59
300 %定伸应力/ MPa	8.7	8.3	7.9	8.2	8.0	8.2	7.7
拉伸强度/ MPa	19.6	19.0	19.2	19.1	18.8	19.4	19.5
扯断伸长率/ %	584	574	605	603	569	603	564
扯断永久变形/ %	14	14	14	14	16	16	14
屈挠龟裂等级(50 万次)	1,2,2	1,2,1	1,1,1	2,2,1	1,2,2	2,2,1	1,1,2
100 ×24 h 热空气老化后							
拉伸强度保持率/ %	80	82	65	78	85	83	83
扯断伸长率保持率/ %	76	77	58	74	80	77	78
屈挠龟裂等级(50 万次)	2,1,2	1,2,1	1,1,2	1,1,1	1,1,2	1,1,1	1,1,1

注:同表 3。

防老剂并用体系,不会对胶料强伸性能有太大影响。从胶料的屈挠性能看,无论是老化前还是老化后,50 万次屈挠裂口等级均无大的变化,而从热老化后强伸性能保持率看,除 3 号配方稍差外,其它配方变化均不大。1~7 号配方的硫化仪数据也无太大变化。

从综合性能看,使用防老剂 RD 和 4020 及石蜡、微晶蜡并用的 7 号配方既能保证胶料有较好的防老化性能和强伸性能,又不会使胶料变色,因此,在胎冠和胎侧胶中采用防老剂 RD 和防老剂 4020 及石蜡、微晶蜡并用比较理想。

2.3 轮胎成品变色情况

根据室内小配合试验结果,选择表 4 的 7 号配方与正常生产用的 1 号配方做对比试验,成品胎经 4 个月的室外天候老化试验,没有出现胎侧裂口现象,试验胎基本不变色,而正常生产胎变色严重,从而进一步验证了上述结论。

3 结 论

根据以上分析,可以得出如下结论:

- (1) 普通石蜡和微晶蜡均不会使黑色胶料变色;
- (2) 防老剂 RD 和 4020 不会使胶料变色;
- (3) 防老剂 D 和 BLE 在长期日光曝晒情况下会使胶料轻微变色,但影响不大;
- (4) 防老剂 4010NA 在日光曝晒时能使胶料颜色变红,且随时间延长变色加剧;
- (5) 防老剂品种对胶料物理性能影响不大,防老剂 4020、4010NA 及 RD 的综合防护性能较好,但会使胶料硫化速度加快,焦烧时间缩短;
- (6) 在轮胎胎侧胶和胎冠胶中采用防老剂 RD、防老剂 4020、石蜡、微晶蜡并用的防护体系,既能保证胶料的物理性能,又不会使胶料变色。

收稿日期 1998-04-04

Study on Discoloration of Tire Surface

Lu Shangbin

[Yinchuan China Strategy (Great Wall) Rubber Co., Ltd. 750011]

Abstract It was found through the compounding test and weather test that under the

sunlight the black compound with antioxidant 4010NA turned red ,the one with antioxidant D and BL E discolored slightly and the one with antioxidant RD ,antioxidant 4020 and wax didn't discolorate. The tread and sidewall compounds with antioxidant RD/ antioxidant 4020/ wax/ microcrystalline wax showed excellent physical and aging properties and good discoloration resistance.

Keywords tire ,discoloration ,antioxidant

第7次境外轮胎剖析总结 讨论会在京召开

由北京橡胶工业研究设计院主办的第7次境外轮胎剖析总结讨论会于1998年7月7~10日在北京召开。来自全国18家轮胎企业的31名代表参加了会议。

与会代表重点听取了北京橡胶工业研究设计院作的11R22.5,175/60HR15,175/65HR15,3.1×10.5R15子午线轮胎和11.00-20 16PR载重尼龙斜交轮胎的剖析报告,内容包括胶料组分和配方及轮胎结构的分析,骨架材料结构参数和性能及轮胎成品的检测结果。

北京橡胶工业研究设计院还为参加剖析工作的企业提供了整套剖析资料,包括全部剖析报告、轮胎断面实物和钢丝帘线排列的X光分析录相带。

在境外轮胎公司大举进入中国市场,中国轮胎市场竞争日趋激烈的今天,第7次境外轮胎剖析所选用的轮胎厂牌与规格全面反映了境外轮胎公司的轮胎质量水平。从这次剖析结果看,境外轮胎公司的轮胎生产技术确实有许多值得我们借鉴之处,如剖析的11.00-20 16PR载重尼龙斜交轮胎,胎体帘线采用2100dtex/2加粗尼龙帘线,缓冲层较窄且仅有1层,轮胎质量(每条44.3 kg)远远低于国内同规格的轮胎,最高速度却达到110 km·h⁻¹。但剖析的轮胎质量并非都好,如175/60R15 91H轿车子午线轮胎在高速性能试验中,当行驶速度为170 km·h⁻¹和200 km·h⁻¹时,试验仅分别进行16和5 min轮胎就出现严重的扭曲变形。

与会代表一致认为,第7次境外轮胎剖

析紧密结合轮胎企业的要求,使轮胎企业从中了解大量实用的技术信息,对我国轮胎产品质量的提高将会有积极的推动作用。

与会代表一致要求继续开展下一轮境外轮胎剖析,还对剖析工作提出了不少建设性的意见和建议。

会议初步确定了第8次轮胎剖析的轮胎厂牌和规格:载重尼龙斜交轮胎选择2个厂牌各1个规格,子午线轮胎选择1个厂牌的3个规格(载重、轻型载重和轿车轮胎)。

第8次境外轮胎剖析工作将于1998年10月正式开展,预计1999年6~7月完成。

(北京橡胶工业研究设计院
吕秉棠供稿)

河北调整一批公路建设项目

近日,河北省公布了一批重点公路建设项目,其中有些项目原计划在“十五”期间建设,现调整到“九五”提前开工。

这次调整的公路有:原未列入“九五”计划的北京至张家口、石家庄至黄骅港高速路衡水段,现提前到1998年开工建设;原未列入1998年建成通车计划的石家庄至辛集段、宣化至大同高速路的阳原至三马坊段,将于今年建成通车。同时,对一般国、省干线近130个项目也做了调整,部分项目提前开工,今年公路施工总里程将达到1700 km。

经过计划调整,到“九五”末河北省公路通车总里程将达到59000 km,其中高速公路达到1400 km以上,一级公路必保1200 km,二级公路达到8236 km,比原计划均有大幅度增长。

(摘自《中国汽车报》,1998-07-06)