

## 新产品 新技术

# 提高全钢工程机械子午线轮胎胎侧胶和胎圈外护胶耐臭氧老化性能的研究

李代强,冯 萍

(贵州轮胎股份有限公司,贵州 贵阳 550008)

**摘要:** 为提高全钢工程机械子午线轮胎胎侧胶和胎圈外护胶的耐臭氧老化性能,对其新防护体系试验配方进行了研究。结果表明,胎侧胶和胎圈外护胶防护体系均采用防老剂 6PPD/TMQ/M DPPD/B 型微晶蜡并用,有利于提高成品轮胎的耐臭氧老化性能,改善轮胎的耐久性能。

**关键词:** 全钢工程机械子午线轮胎;胎侧胶;胎圈外护胶;防老剂;臭氧老化性能

近年来,我国轮胎工业迅猛发展,子午化率逐年提高,但工程机械轮胎的子午化率还很低,而国外全钢工程机械子午线轮胎技术被少数几家大轮胎公司垄断,国内仅有少数轮胎公司可生产工程机械子午线轮胎。与工程机械斜交轮胎相比,工程机械子午线轮胎耐磨性能、抗刺扎性能和安全性好,行驶里程长,适用于更苛刻的条件,翻新率高。一般来说,工程机械轮胎使用时间长,要求其具有优异的耐老化性能,特别是静态和动态耐臭氧老化性能。

臭氧老化试验箱是人工加速臭氧老化试验的装置,国内外有多种型号或系列产品。我公司使用的臭氧老化试验箱是德国进口产品,型号为 3MR-3RV-300,主要由老化试验工作室、臭氧发生器系统和臭氧浓度检测控制记录装置等三部分组成。

本工作为提高全钢工程机械子午线轮胎胎侧胶和胎圈外护胶的耐臭氧老化性能,将臭氧老化试验箱用于胎侧胶和胎圈外护胶试验配方和生产配方的评价,现将研究情况简介如下。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR, 牌号 SMR20 和 SMR10, 马来西亚产品; BR, 牌号 9000, 中国石化北京燕山石油化工集团

股份有限公司合成橡胶厂产品; 炭黑 N330, 上海卡博特化工有限公司产品; 防老剂 6PPD, 比利时富莱克斯公司产品; 防老剂 77PD, 美国富莱克斯公司产品; 防老剂 TMQ, 山东圣奥化工股份有限公司产品; 防老剂 MDPPD, 江苏聚信化工有限公司产品; B 型微晶蜡, 莱茵化学(青岛)有限公司产品。

### 1.2 配方

#### 1.2.1 胎侧胶

试验配方(A1 配方): NR 50, BR 50, 炭黑 N330 45, 活性剂 8, 防老剂 6PPD 3, 防老剂 TMQ 1, 防老剂 MDPPD 1, B 型微晶蜡 2, 其它 8.19。

生产配方(A2 配方): NR 50, BR 50, 炭黑 N330 45, 活性剂 8, 防老剂 6PPD 3, 防老剂 77PD 0.75, B 型微晶蜡 2, 其它 8.19。

#### 1.2.2 胎圈外护胶

试验配方(B1 配方): NR 50, BR 50, 炭黑 N330 75, 活性剂 8, 防老剂 6PPD 3, 防老剂 TMQ 1, 防老剂 MDPPD 0.8, B 型微晶蜡 0.5, 其它 9.44。

生产配方(B2 配方): NR 50, BR 50, 炭黑 N330 75, 活性剂 8, 防老剂 6PPD 3, 防老剂 77PD 0.75, 其它 9.44。

### 1.3 主要设备与仪器

4.5 L 型密炼机, 美国法雷尔有限公司产品;

XK-250 型开炼机, 上海橡胶机械一厂产品; XLB-Q500 mm×500 mm×250 t 三层平板硫化机, 青岛巨融机械有限公司产品; MDR2000 型硫化仪、M200E 型门尼粘度计和 T2000E 型电子拉力机, 北京友深电子仪器厂产品; 3MR-3RV-300 型臭氧老化试验箱, 德国进口产品。

### 1.4 性能测试

臭氧老化试验在 3MR-3RV-300 型臭氧老化试验箱中进行, 试验目的为评价试样在密闭无光照、臭氧浓度一定、温度恒定的环境下, 在连续动态拉伸变形或连续静态拉伸变形作用下, 发生的龟裂形态。其它性能均按相应的国家标准进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 小配合试验

在小配合试验中, 胶料均分两段混炼, 一段混炼在 4.5 L 密炼机中进行, 二段混炼在 XK-250

型开炼机上进行。

### 2.1.1 胎侧胶

胎侧胶的小配合试验结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出, 与生产配方胶料相比, 试验配方胶料的硫化特性、加工工艺性能和物理性能相差不大; 在静态小变形条件下耐臭氧老化性能相当, 这是因为试验配方和生产配方胶料均加入了提高耐臭氧龟裂性能的大相对分子质量的 B 型微晶蜡; 试验配方胶料的耐屈挠龟裂性能及在静态和动态大变形条件下耐臭氧龟裂性能优于生产配方胶料, 分析原因, 虽然生产配方胶料中防老剂 77PD 具有优良的耐静态臭氧功能, 但在动态条件下耐臭氧作用不大, 同时轮胎是一个复杂的受力体, 除需要长期的耐静态臭氧老化性能外, 还应具备长效的耐动态臭氧老化性能, 试验配方胶料中的防老剂 MDPPD 是一种长效的防老剂, 尽管防老剂 TMQ 本身不具有耐臭氧和耐疲劳功能, 但添加防老剂 6PPD 和 MDPPD 后, 防老剂

表 1 胎侧胶的小配合试验结果

项 目	A1 配方	A2 配方
门尼粘度 [ML(1+4)100 °C]	57.1	58.2
门尼焦烧时间(127 °C)/min	21.27	22.38
硫化仪数据(151 °C)		
$t_{s1}$ /min	4.56	4.46
$t_{90}$ /min	10.20	10.53
$M_L$ /(dN·m)	10.9	10.8
$M_H$ /(dN·m)	33.3	33.2
密度/(Mg·m <sup>-3</sup> )	1.097	1.099
硫化胶性能(151 °C×30 min)		
邵尔 A 型硬度/度	60	60
100%定伸应力/M Pa	0.97	0.97
300%定伸应力/M Pa	6.59	6.79
拉伸强度/M Pa	20.66	20.42
拉断伸长率/%	609	615
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	74	72
屈挠龟裂试验	屈挠 120 万次无裂口	屈挠 90 万次有轻微裂口
拉伸 10%的静态臭氧龟裂试验 <sup>1)</sup>		
48 h	无裂口	无裂口
72 h	夹具口处有裂口, 其他无变化	夹具口处有裂口, 其他无变化
拉伸 20%的静态臭氧龟裂试验 <sup>1)</sup>		
48 h	无裂口	夹具口处有细小裂口, 其他无变化
72 h	夹具口处有裂口, 其他无变化	夹具口处有裂口, 中部裂纹密度较大, 深 3~6 mm
动态臭氧龟裂试验 <sup>2)</sup>		
96 h	表面背面裂纹稀疏、细小, 深 1~2 mm	表面裂纹细密, 深 2~4 mm

注: 1) 试验环境温度 18 °C, 相对湿度 61%; 臭氧老化试验箱温度 40 °C, 相对湿度 65%, 臭氧浓度 50×10<sup>-8</sup>; 2) 试验环境温度 18 °C, 相对湿度 61%; 臭氧老化试验箱温度 40 °C, 相对湿度 50%, 臭氧浓度 50×10<sup>-8</sup>, 拉伸 20%, 拉伸频率 0.5 Hz。

TMQ 与 6PPD 和 MDPPD 协同作用,可以增加胶料的耐臭氧能力,另外防老剂 TMQ 具有很好的耐热氧化性能,且其在硫化胶中的挥发性和迁

移率低,耐久性能好。

## 2 1 2 胎圈外护胶

胎圈外护胶小配合试验结果如表 2 所示。

表 2 胎圈外护胶小配合试验结果

项 目	B1 配方	B2 配方
门尼粘度 ML(1+4)100 / °C	66 3	64. 9
门尼焦烧时间(127 °C)/ min	25 50	25 68
硫化仪数据(151 °C)		
$t_{51}$ / min	5 51	5. 50
$t_{90}$ / min	11. 45	11 90
$M_L$ / (dN · m)	22 8	21. 6
$M_H$ / (dN · m)	44 8	44. 1
密度/ (Mg · m <sup>-3</sup> )	1 168	1 163
硫化胶性能 151 °C × 30 min		
邵尔 A 型硬度/ 度	74	73
100%定伸应力/ M Pa	2 98	2 83
300%定伸应力/ M Pa	13 79	13 57
拉伸强度/ M Pa	18 57	19 16
拉断伸长率/ %	413	426
撕裂强度/ (kN · m <sup>-1</sup> )	94	90
屈挠龟裂试验	屈挠 30 万次无裂口	屈挠 30 万次有轻微裂口
拉伸 10%的静态臭氧龟裂试验 <sup>1)</sup>		
48 h	无裂口	无裂口
72 h	夹具口处有裂口, 其他无变化	夹具口处有裂口, 其他无变化
拉伸 20%的静态臭氧龟裂试验 <sup>1)</sup>		
48 h	无裂口	夹具口处有细小裂口, 其他无变化
72 h	夹具口处有裂口, 中部裂纹密度较小, 深 2~6 mm	夹具口处有裂口, 中部裂纹密度较大, 深 5~10 mm
动态臭氧龟裂试验 <sup>2)</sup>		
48 h	表面裂纹稀疏、细小, 深 2~4 mm	表面背面裂纹细密, 深 4~7 mm

注: 同表 1。

从表 2 可以看出, 与生产配方胶料相比, 试验配方胶料的硫化特性、加工工艺性能和物理性能相当; 在静态小变形条件下耐臭氧老化性能相当; 试验配方胶料的耐屈挠龟裂性能及在静态和动态大变形条件下的耐臭氧龟裂性能优于生产配方胶料, 原因与胎侧胶相似, 另外胎圈外护胶配方中炭黑用量高达 75 份, 胶料本身生热较高, 防老剂 TMQ 的耐热氧化作用得到充分发挥。

## 2 2 大配合试验

在大配合试验中, 胶料均进行两段混炼, 一段和二段混炼分别在 PX-420 型和 F-270 型密炼机中进行。

### 2 2 1 胎侧胶

胎侧胶的大配合试验结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出, 大配合试验结果与小配合

试验结果基本一致。进一步分析, 生产配方的防老剂 77PD 是液体, 称量不便, 配料的工作效率较低, 但其混炼胶的门尼粘度较试验配方混炼胶低, 这可能是防老剂 77PD 有润滑大分子橡胶链的作用。试验配方胶料的门尼粘度仍能满足工艺要求。在大配合试验中, 无论是试验配方胶料还是生产配方胶料, 其门尼粘度均较小配合胶料高, 原因是小配合胶料比大配合胶料分散均匀。另外, 试验配方胶料采用的防老剂 TMQ 和 MDPD 的原材料均已实现国产化, 生产成本较低。

### 2 2 2 胎圈外护胶

胎圈外护胶的大配合试验结果如表 4 所示。

从表 4 可以看出, 大配合试验结果与小配合试验结果基本相同。同胎侧胶一样, 胎圈外护胶的大配合胶料门尼粘度较小配合胶料高。

表 3 胎侧胶的大配合试验结果

项 目	A1 配方	A2 配方
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	62 0	58.9
门尼焦烧时间(127 °C)/min	24 27	24 38
硫化仪数据(151 °C)		
$t_{s1}/\text{min}$	4 52	4 30
$t_{90}/\text{min}$	11 30	11 43
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	107	10.5
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	34 8	34.2
密度/( $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	1 098	1 097
硫化胶性能(151 °C×30 min)		
邵尔 A 型硬度/度	58	58
100%定伸应力/MPa	0 95	0.96
300%定伸应力/MPa	6 90	6.89
拉伸强度/MPa	22 66	21 42
拉断伸长率/%	631	620
撕裂强度/( $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ )	80	70
屈挠龟裂试验	屈挠 120 万次无裂口	屈挠 85 万次有轻微裂口
拉伸 10%的静态臭氧龟裂试验 <sup>1)</sup>		
48 h	无裂口	无裂口
72 h	夹具口处有裂口, 其他无变化	夹具口处有裂口, 其他无变化
拉伸 10%的静态臭氧龟裂试验 <sup>1)</sup>		
48 h	无裂口	夹具口处有细小裂口, 其他无变化
72 h	夹具口处有裂口, 其他无变化	夹具口处有裂口, 中部裂纹密度较大, 深 4~7 mm
动态臭氧龟裂试验 <sup>2)</sup>		
96 h	表面裂纹稀疏、细小, 深 1~3 mm	表面背面裂纹细密, 深 3~6 mm

注: 同表 1。

表 4 胎圈外护胶大配合试验结果

项 目	B1 配方	B2 配方
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	72 5	70.5
门尼焦烧时间(127 °C)/min	26 67	26 53
硫化仪数据(151 °C)		
$t_{s1}/\text{min}$	5 34	5 61
$t_{90}/\text{min}$	12 20	12 35
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	22 7	22.3
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	45 8	45.5
密度/( $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	1 165	1 165
硫化胶性能(151 °C×30 min)		
邵尔 A 型硬度/度	74	74
100%定伸应力/MPa	3 07	2.95
300%定伸应力/MPa	14 27	14 25
拉伸强度/MPa	19 97	20 59
拉断伸长率/%	410	417
撕裂强度/( $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ )	84	78
屈挠龟裂试验	屈挠 30 万次无裂口	屈挠 30 万次有轻微裂口
拉伸 10%的静态臭氧龟裂试验 <sup>1)</sup>		
48 h	无裂口	无裂口
72 h	夹具口处有裂口, 其他无变化	夹具口处有裂口, 其他无变化
拉伸 20%的静态臭氧龟裂试验 <sup>1)</sup>		
48 h	无裂口	夹具口处有细小裂口, 其他无变化
72 h	夹具口处有裂口, 中部裂纹密度较小, 深 4~6 mm	夹具口处有裂口, 中部裂纹密度较大, 深 8~10 mm
动态臭氧龟裂试验 <sup>2)</sup>		
48 h	表面裂纹稀疏、细小, 深 3~4 mm	表面背面裂纹细密, 深 6~8 mm

注: 同表 1。

## 2.3 成品轮胎性能

为检验胎侧胶和胎圈外护胶试验配方胶料的

匹配性,试制了14 00R20和14 00R24轮胎,并测试其耐久性能,结果见表5。

表5 成品轮胎耐久性能测试结果

轮胎规格	试验方案	累计行驶时间/h	损坏情况	损坏部位
14 00R20	试验配方胎侧胶+试验配方胎圈外护胶	69 90	肩空	下肩部(胎侧和胎圈部位完好)
14 00R20	生产配方胎侧胶+生产配方胎圈外护胶	60 13	肩空	下肩部(胎圈部位有轻微裂口)
14 00R24	试验配方胎侧胶+试验配方胎圈外护胶	45 40	肩空	上肩部(胎侧和胎圈部位完好)
14 00R24	生产配方胎侧胶+生产配方胎圈外护胶	35 22	肩裂	下肩部(胎侧和胎圈部位有轻微裂口)

从表5可以看出,试验配方轮胎的耐久性能较生产配方轮胎好,原因是试验配方轮胎胎侧和胎圈部位耐静态和耐动态臭氧老化性能好;生产配方轮胎的损坏形式均为肩空,胎圈部位有轻微裂口,实际上生产配方轮胎在停放6个月后胎圈部位已出现臭氧老化。为进一步验证,将胎侧胶和胎圈外护胶试验配方同时用于16 00R20,17 5R25,18 00R25和23 5R25轮胎进行试验。成品轮胎耐久性能试验结果为,试验配方轮胎累计行驶时间比生产配方轮胎延长9~10h左右,

耐久性能显著提高。

## 3 结语

胎侧胶和胎圈外护胶防护体系均采用防老剂6PPD/TMQ/MDPPD/B型微晶蜡并用,有利于提高全钢工程子午线轮胎的耐臭氧老化性能,改善耐久性能,实际生产的轮胎退赔率降低了1%。同时防老剂MDPPD和TMQ为固体,便于称量,可提高配料工作效率,且防老剂MDPPD和TMQ的原材料均已国产化,生产成本较低。

## 米其林今夏推出节油轮胎

据美国《橡胶世界》报道,米其林将推出一种新型的轮胎,以改善汽车的燃油经济性和行驶安全性。该公司近日宣布,米其林的节能型全季节轮胎将于2009年夏季在北美上市。这种轮胎的目标客户为每年驾驶总里程低于1万英里的车主,而轮胎的规格尺寸没有进一步披露。米其林北美公司说,这种轮胎由于减少了胎面与路面之间的能量损失,从而提高了燃料效率,并具有更好的路面抓着性,可提高行驶安全性。郭艺

## 重质油油浆有望用作橡胶填充油

扬子石化公司研究院根据多年来的原油评价工作经验,开发出了将重质油油浆用作橡胶填充油的新技术。研究人员转变科研思路,选择合适的抽提溶剂,用抽余油代替抽出油作为橡胶填充油产品。抽余油质量稳定,满足了橡胶填充油的关键指标,其中的杂质含量大为降低,为后续高附

加值产品的开发扫除了障碍。

油浆用作橡胶填充油技术若能实现工业化,不仅可以满足扬子石化合资企业金浦公司生产丁苯橡胶的原料供应,还可利用剩余的高芳烃抽出油继续开发出下游高附加值产品,从而提升油浆价值,为企业增加新的利润增长点。钱伯章

## 普利司通推出第三代跑气保用轮胎

普利司通2009年3月3日宣布,该公司已研发出更加安全、环保及乘坐舒适的第三代跑气保用轮胎。2009年普利司通将开始销售这种轮胎,销售重点是原配乘用车轮胎市场。

普利司通称,第三代跑气保用轮胎对跑气保用轮胎用作乘用车原配轮胎将产生巨大的推动作用,进而取消乘用车备用轮胎。取消备用轮胎有多种途径,采用第三代跑气保用轮胎的优势在于不管是胎面还是胎侧被刺穿,轮胎在一定时间内仍能保持较好的行驶性能,完全可以避免在危险地带如高速公路上更换轮胎。陈维芳