

航空轮胎胎面胶中防老剂D替代材料的研究

宁永刚,王 鹏,苏长艳*

(三橡股份有限公司,辽宁 沈阳 110144)

摘要:研究航空轮胎胎面胶中防老剂D的替代材料。结果表明:在防老剂4020,3100和AW-66三种防老剂中,胺类防老剂4020是较理想的防老剂D替代品;防老剂4020替代防老剂D后,胶料的硫化时间缩短,硫化速度加快,为保证工艺性能并达到相同的防护效果,需对防老剂4020和促进剂DZ用量同时进行调整;当采用1.3份防老剂4020增量替代1份防老剂D,同时促进剂DZ用量由0.9份调整至0.6份时,胶料的硫化特性、物理性能和耐老化性能优异;成品航空轮胎胎面胶的物理性能良好。

关键词:防老剂D;防老剂4020;硫化特性;物理性能;耐老化性能;环保;替代材料

中图分类号:TQ336.1;TQ330.38⁺7

文章编号:2095-5448(2021)08-0382-05

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2021.08.0382



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着全球经济一体化的快速发展,绿色化工已成为当今化工行业发展的主流方向,同时也是我国橡胶助剂行业的发展趋势。橡胶助剂工业属于精细化工领域,主要原材料为苯胺及其衍生物、吗啉、二硫化碳、苯、丙酮、酚、醛和氯气等,这些原材料均直接或间接地产生有毒物质,危害人类的健康且污染环境^[1]。1992年,联合国在巴西召开的环境与发展大会提出了全球环境与发展协调发展的新战略。我国政府于1994年提出的《中国21世纪议程》将清洁生产列为重点项目。2003年1月1日实施的《中华人民共和国清洁生产促进法》明确指出了清洁生产的范畴^[2]。

在橡胶制品中,防老剂一直被广泛使用以延长产品的寿命。防护效果优异的防老剂D由于其成分为N-苯基-β萘胺,已被国际公认为有毒致癌物,并被列入生态环境部高环境风险目录名单^[3-4]。目前发达国家早已经淘汰防老剂D,而我国部分高端橡胶制品如航空轮胎仍继续采用防老剂D,但受市场供需关系影响,防老剂D的生产厂家逐年减少,下游生产企业采购渠道严重受限,防

老剂D的替代品研究尤为迫切。

本工作针对航空轮胎产品使用材料的特殊性,开展航空轮胎胎面胶中防老剂D替代材料的研究工作,以期获得耐老化性能优异的航空轮胎胎面胶配方。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),RSS1,印度尼西亚进口产品;防老剂D、防老剂4020和防老剂3100,中国石化集团南京化学工业有限公司产品;防老剂AW-66,浙江黄岩浙东橡胶助剂有限公司产品;促进剂DZ,科迈化工股份有限公司产品。

1.2 配方

试验配方如表1所示。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,上海科达橡塑机械厂产品;XM-160型密炼机,软控股份有限公司产品;QLB350×350×2型平板硫化机,上海第一橡胶机械厂有限公司产品;MV2-90E型门尼粘度计,无锡蠡园电子化工设备有限公司产品;LX-A型橡胶硬度计,上海险峰电影机械厂有限公司产品;GT-AI-7000S型电子拉力机、GT-7012-A型阿

作者简介:宁永刚(1982—),男,吉林人,三橡股份有限公司工程师,学士,主要从事轮胎配方研究和管理工作。

*通信联系人(544313927@qq.com)

表1 试验配方 份

组 分	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
防老剂D	1	0	0	0	0	0
防老剂3100	0	1	0	0	0	0
防老剂AW-66	0	0	1	0	0	0
防老剂4020	0	0	0	1	1.3	1.3
促进剂DZ	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.6

注:配方其余组分和用量为NR 100,氧化锌 8,硬脂酸 3,松焦油 6,其他 4.7。

克隆磨耗机、MD-3000AS型无转子硫化仪、RH-2000型压缩生热试验机和GT-7017-EMUR型热空气老化试验箱,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;QCT015Y型耐臭氧试验箱,重庆威尔试验设备有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验

将NR置于开炼机上塑炼,生胶包辊后依次加入氧化锌、硬脂酸和防老剂等小料,混合均匀后加入炭黑,左右割胶各3次,混炼均匀,加入松焦油,左右割胶各3次,混炼均匀后加入硫黄和促进剂,混炼均匀后将辊距调至1 mm,薄通6次,打三角包,下片。胶料停放8 h后硫化。

1.4.2 大配合试验

大配合试验胶料采用3段混炼工艺。3段混炼均在XM-160型密炼机中进行。一段混炼转子转速为40 r·min⁻¹,混炼工艺为:NR塑炼胶、氧化锌和硬脂酸→压压砣→提压砣→炭黑→压压砣(40 s)→提压砣→松焦油→压压砣(60 s)→提压砣→压压砣→排胶(155℃);二段混炼转子转速为40 r·min⁻¹,混炼工艺为:一段混炼胶、石蜡和防老剂(变品种)→压压砣→提压砣→炭黑→压压砣(40 s)→提压砣→松焦油→压压砣(60 s)→提压砣→压压砣→排胶(155℃);三段混炼转子转速为20 r·min⁻¹,混炼工艺为:二段混炼胶→硫黄、促进剂、防焦剂→压压砣(40 s)→提压砣→压压砣(50 s)→提压砣→排胶(105℃)。胶料停放8 h后硫化。

1.5 性能测试

邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008进行测试;拉伸性能按照GB/T 528—2009进行测试;撕裂强度按照GB/T 529—2008进行测试;阿克隆磨耗量按照GB/T 1689—2014进行测试;压缩生热性能

按照GB/T 1687.3—2016进行测试;耐臭氧老化性能按照GB/T 7762—2014进行测试,温度为40℃,时间为72 h,臭氧体积分数为50×10⁻⁸,湿度为65%,试样伸长率为20%;耐热空气老化性能按照GB/T 3512—2014进行测试;胶料其余性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

防老剂4020理化性能按照GB/T 21841—2019进行检测,防老剂3100理化性能按照HG/T 4233—2011进行检测,防老剂AW-66理化性能按照Q/HZD8—2012进行检测。3种防老剂的理化分析结果如表2所示。

表2 3种防老剂的理化分析结果

项 目	防老剂4020		防老剂3100		防老剂AW-66	
	指标	实测	指标	实测	指标	实测
结晶点/℃	≥45.0	51.9	—	—	—	—
初熔点/℃	—	—	92~98	98	—	—
AW有机物质						
量分数 ¹⁾ ×10 ²	—	—	—	—	≥66.0	68.28
加热减量/%	≤0.50	0.01	≤0.30	0.10	≤1.0	0.68
灰分质量分数×10 ²	≤0.20	0.01	≤0.30	0.22	≤34.0	30.04

注:1)AW为6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉。

从表2可以看出,防老剂4020、防老剂3100和防老剂AW-66的理化性能均满足各自的标准要求,可以用于配方试验。

2.2 小配合试验

2.2.1 硫化特性

小配合试验胶料的硫化特性如表3所示。

表3 小配合试验胶料的硫化特性(143℃)

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
$F_L/(dN \cdot m)$	0.24	0.24	0.29	0.30	0.26	0.28
$F_{max}/(dN \cdot m)$	1.88	1.81	1.92	1.97	1.87	1.75
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	1.64	1.57	1.63	1.67	1.61	1.47
t_{s1}/min	11.45	8.14	9.46	10.14	10.93	10.82
t_{90}/min	37.23	33.84	32.57	34.26	34.62	37.78

从表3可以看出:与1[#]配方胶料相比,2[#]—6[#]配方胶料的 F_L 、 F_{max} 和 $F_{max}-F_L$ 都相近,表明胶料的初始粘度基本一致,交联密度相近,工艺性能相差不大; t_{s1} 都略有缩短,但均在安全加工时间范围内,对

于胶料工艺性能并无大的影响;2[#]—5[#]配方胶料的 t_{90} 都有不同程度的缩短,而减小促进剂用量的6[#]配方胶料与1[#]配方胶料的 t_{90} 基本一致,由此可见,添加防老剂3100,AW-66和4020均能缩短胶料的硫化时间,需要进行促进剂用量的调整。

2.2.2 物理性能

小配合试验胶料的物理性能如表4所示。

表4 小配合试验胶料的物理性能

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
邵尔A型硬度/度	75	77	79	80	76	76
300%定伸应力/MPa	16.8	17.1	16.6	15.4	16.3	16.4
拉伸强度/MPa	23.7	23.7	22.4	23.3	23.8	23.4
拉断伸长率/%	430	407	407	453	440	452
拉断永久变形/%	32	24	24	30	30	36
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	148	174	154	151	170	154
阿克隆磨耗量/cm ³	0.15	0.15	0.14	0.14	0.14	0.11
压缩生热 ¹⁾ /℃	48.9	53.7	52.7	51.1	50.3	49.2

注:硫化条件为143℃×50 min;1)试验条件为冲程 5.71 mm,负荷 1 MPa,温度 55℃。

从表4可以看出:与1[#]配方胶料相比,2[#]配方胶料的撕裂强度增大,表明其抵抗破坏能力增强,硬度、300%定伸应力和拉伸强度相当,但生热较大;3[#]配方胶料的硬度和撕裂强度增大,抵抗破坏的能力增强,300%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和拉断永久变形减小,胶料的物理性能略有下降;4[#]配方胶料的撕裂强度增大,但硬度较大,拉伸强度、拉断伸长率和拉断永久变形相当,300%定伸应力略减小;

5[#]和6[#]配方胶料的撕裂强度增大,硬度、300%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和拉断永久变形相当,胶料的物理性能基本一致。1[#]—5[#]配方胶料的耐磨性能无明显差异,6[#]配方胶料的耐磨性能略好。

通过上述分析可知,采用防老剂4020的4[#],5[#]和6[#]配方胶料物理性能良好,2[#]配方胶料压缩生热较大,表明防老剂3100具有较大的生热。

2.2.3 耐老化性能

热空气老化可导致橡胶分子链断裂、交联以及使大分子链的化学结构或侧链发生变化等,对轮胎胎面胶的影响较大。臭氧老化对橡胶的影响也不容忽视,主要表现为橡胶发生臭氧龟裂,胎面胶产生龟裂后将严重影响胎面的耐磨性能。另外航空轮胎是在自然环境下使用,受到各种环境因素的影响后易发生老化现象,因此胎面胶的耐天候老化性能尤为重要。

小配合试验胶料的耐老化性能如表5所示。

从表5可以看出:热空气老化后,与1[#]配方胶料相比,2[#]配方胶料的硬度、拉伸强度、拉断伸长率变化率和拉断永久变形相当;3[#]和4[#]配方胶料硬度增大,拉伸强度、拉断伸长率、拉断伸长率变化率和拉断永久变形减小,综合物理性能下降,但3[#]配方胶料老化后性能下降更显著,表明防老剂AW-66的防护效果略差;5[#]和6[#]配方胶料的硬度相当,拉伸强度、拉断伸长率和拉断永久变形都增大,综合物理性能稍有提高。

表5 小配合试验胶料的耐老化性能

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
100℃×24 h热空气老化后						
邵尔A型硬度/度	80	81	82	83	81	79
300%定伸应力/MPa	—	—	—	—	—	16.6
拉伸强度/MPa	18.1	18.0	16.2	17.5	18.9	19.0
拉断伸长率/%	294	285	254	282	299	308
拉断伸长率变化率/%	-34	-38	-38	-30	-32	-32
拉断永久变形/%	20	20	16	22	22	24
40℃×48 h臭氧老化后龟裂情况						
天候老化30 d后	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹
邵尔A型硬度/度	76	78	78	80	77	77
300%定伸应力/MPa	16.9	17.3	16.7	15.9	16.5	16.7
拉伸强度/MPa	22.6	23.1	21.6	23.0	22.2	22.1
拉断伸长率/%	421	363	337	421	435	446
拉断伸长率变化率/%	-2	-11	-17	-7	-1	-1
拉断永久变形/%	34	34	32	32	38	40

臭氧老化试验后发现,在相同时间内所有胶料均没有出现裂纹。

从表4和5还可以看出,30 d天候老化试验后,1[#]—6[#]配方胶料拉伸强度和拉断伸长率均有不同程度的减小,硬度略有增大。

综合考虑各配方胶料的硫化特性、物理性能、生热和耐老化性能,采用1.3份防老剂4020和0.6份促进剂DZ的6[#]配方胶料的综合性能较好。

2.3 大配合试验

选择6[#]配方进行大配合试验,并与1[#]生产配方进行对比,试验结果如表6所示。

表6 大配合试验结果			
项 目		试验配方	生产配方
硫化仪数据(143 ℃)			
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$		0.16	0.21
$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$		1.85	1.93
t_{s1}/min		10.08	10.64
t_{90}/min		34.52	34.10
硫化胶性能(143 ℃×50 min)			
密度/ $(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$		1.155	1.155
邵尔A型硬度/度		73	74
300%定伸应力/MPa		16.6	16.2
拉伸强度/MPa		26.3	25.8
拉断伸长率/%		487	493
拉断永久变形/%		30	32
撕裂强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$		151	144
阿克隆磨耗量/ cm^3		0.13	0.14
压缩生热/℃		49.2	49.3
100 ℃×24 h老化后			
邵尔A型硬度变化/度		+3	+4
300%定伸应力/MPa		17.7	17.5
拉伸强度/MPa		19.2	18.7
拉断伸长率/%		328	326
拉断伸长率变化率/%		−33	−34
拉断永久变形/%		24	25

从表6可以看出,试验配方胶料的 t_{s1} 和 t_{90} 与生产配方胶料基本一致且与小配合试验结果相差不大。试验配方和生产配方胶料的拉伸强度和拉断伸长率均比小配合试验结果高,这与大配合试验采用密炼机混炼有关,因为胶料在密炼机中受到的剪切力更均匀,分子链破坏程度小,因此拉伸强度高。老化前后试验配方胶料拉伸强度等性能的降低值与生产配方胶料基本相同,硬度、300%定伸应力和拉断伸长率的变化值小于生产配方胶料,

表明试验配方胶料的耐热氧化性能优于生产配方胶料。

2.4 成品性能

采用试验配方与生产配方胶料试制2条相同规格的航空轮胎,成型工艺和硫化工艺均采用正常生产工艺,对成品轮胎胎面胶的物理性能进行测试,结果如表7所示。

表7 成品轮胎胎面胶的物理性能		
项 目	试验轮胎	生产轮胎
邵尔A型硬度/度	73	72
300%定伸应力/MPa	17.2	16.7
拉伸强度/MPa	24.6	24.1
拉断伸长率/%	424	404
拉断永久变形/%	26	24
70 ℃×24 h老化后		
拉断伸长率变化率/%	-1	-7

从表7可以看出,试验轮胎胎面胶的300%定伸应力和拉伸强度略高,硬度略大,试验轮胎老化后的拉断伸长率变化率较小,综合物理性能优异。

3 结论

- (1) 在防老剂3100,4020和AW-66三种防老剂中,胺类防老剂4020性能优异,是航空轮胎胎面胶中防老剂D较理想的替代品。
- (2) 防老剂4020替代防老剂D后,胶料硫化时间缩短,硫化速度加快,为在保证工艺性能的基础上达到相同的防护效果,需要对防老剂4020和促进剂DZ用量同时进行调整。
- (3) 当采用1.3份防老剂4020增量替代1份防老剂D,同时促进剂DZ用量由0.9份调整至0.6份时,胶料的硫化特性、物理性能和耐老化性能优异,成品航空轮胎胎面胶的物理性能良好。

参考文献:

[1] 梁诚. 国内外橡胶助剂生产现状及其发展分析[J]. 轮胎工业, 2008,28(12):714-720.

[2] 刘安华,游长江. 橡胶助剂[M]. 北京:化学工业出版社,2012:391.

[3] 赵鹏展,乔晓飞. 橡胶助剂行业的清洁生产与环保[J]. 科技信息, 2008(3):22-23.

[4] 周恒平,朱潇,张鑫宇,等. 橡胶及其制品老化的研究进展[J]. 橡胶工业,2020,67(4):316-319.

收稿日期:2021-03-08

Study on Alternative Material for Antioxidant D in Tread Compound of Aircraft Tire

NING Yonggang, WANG Peng, SU Changyan

(T-rubber Co., Ltd, Shenyang 110144, China)

Abstract: The alternative material for antioxidant D in the tread compound of aircraft tire was investigated. The results showed that, among the antioxidant 4020, 3100 and AW-66, the antioxidant 4020 was an ideal alternative material for antioxidant D. With antioxidant 4020 to replace antioxidant D, the curing time of the compounds was shortened and the curing rate increased. In order to ensure the process performance and achieve the same protective effect, the dosage of antioxidant 4020 and accelerator DZ should be adjusted at the same time. When 1.3 phr antioxidant 4020 was used to replace 1.0 phr antioxidant D in the tread compound and the dosage of accelerator DZ was adjusted from 0.9 phr to 0.6 phr, the curing characteristics, physical properties and aging resistance of the vulcanizates were excellent, and the physical properties of the tread compound of the finished aircraft tire were good.

Key words: antioxidant D; antioxidant 4020; curing characteristics; physical property; aging resistance; environment protection; alternative material

我国原创生物基橡胶取得重要突破

日前,由中国石油和化学工业联合会组织,对北京化工大学先进弹性体材料研究中心为主完成的“官能化生物基衣康酸酯-丁二烯橡胶”科技成果进行了鉴定评价。鉴定专家组在听取汇报、审查资料、质询和讨论后,认为官能化生物基衣康酸酯-丁二烯橡胶材料结构设计与合成居国际领先水平,同意通过鉴定,建议大力推广。

据介绍,官能化生物基衣康酸酯-丁二烯橡胶是我国原创的合成橡胶品种,北京化工大学先进弹性体材料研究中心于2008年开展相关工作,在国家自然科学基金重点项目、科技部“十三五”重点研发计划等的资助下,在山东京博中聚新材料有限公司、山东玲珑轮胎股份有限公司、美国固特异轮胎公司等国内外知名企业的大力支持下,历经13年的科学研究,首创一类基于生物基单体衣康酸的大分子链结构。通过分子结构创新,北京化工大学张立群教授、王润国教授团队基于生物基衣康酸酯和丁二烯单体,利用共聚、官能化改性的方法成功合成了以大规模工程应用为目标的一代高性能官能化生物基衣康酸酯-丁二烯橡胶,可实现生物质资源的高附加值利用,促进橡胶产

业的绿色可持续发展。

研发团队建立了衣康酸酯单体结构、二烯单体结构、第三功能单体以及聚合工艺等与生物基橡胶链结构和性能间的关系;开发了官能化生物基衣康酸酯-丁二烯橡胶的自由基乳液共聚合技术,包括引发剂和乳化剂体系,以及相适配的低温乳液聚合工艺,在山东京博中聚新材料有限公司建成了世界首条千吨级示范生产线;在山东玲珑轮胎股份有限公司工业化生产线上试制了生物基绿色轮胎,轮胎的滚动阻力和抗湿滑性能达到了欧盟轮胎标签法B级水平,属于国际首批官能化生物基衣康酸酯-丁二烯橡胶子午线轮胎。

业内专家表示,我国每年橡胶消耗量近1 000万t,然而我国天然橡胶产量不足,进口产品占比超过80%;合成橡胶依赖于石化资源,且很多高性能合成橡胶还主要依赖国外进口。新型生物基橡胶的设计和开发,对于提高我国在橡胶领域的话语权,保障我国橡胶行业的高质量和可持续发展具有重要意义。根据估算,相比传统石油基合成橡胶,生产每吨官能化生物基衣康酸酯-丁二烯橡胶能够减少碳排放1.44 t,可以为我国“碳达峰”“碳中和”战略提供积极支撑。

(摘自《中国化工报》,2021-07-02)