

热稳定剂HS-80在轮胎胎面胶中的应用

付 泉, 杨树田

(大连天宝化学工业有限公司, 辽宁 大连 116300)

摘要: 研究热稳定剂HS-80在轿车子午线轮胎、全钢载重子午线轮胎和工程机械轮胎胎面胶中的应用。结果表明: 加入热稳定剂HS-80, 胶料的门尼粘度明显减小, 挤出工艺性能明显改善, 硫化特性总体变化不大; 硫化胶的300%定伸应力、拉伸强度、撕裂强度提高, 压缩疲劳温升降低, 耐磨性能、耐疲劳性能和耐热性能改善; 成品轮胎的高速性能和耐久性能好。

关键词: 热稳定剂HS-80; 胎面胶; 轿车子午线轮胎; 全钢载重子午线轮胎; 工程机械轮胎

轮胎胎面胶必须具有较好的耐磨性能、抗撕裂性能、抗刺扎性能、耐老化性能, 低生热以及较长的使用寿命。对此, 大连天宝化学工业有限公司开发了拥有自主知识产权的橡胶热稳定剂HS-80。它是具有特殊结构的有机络合物和活性剂的混合物, 通过抑制橡胶在高温条件下多硫键的断裂, 同时促进多硫键向双硫键和单硫键转化, 保持硫化胶在受热条件下交联密度的稳定, 对橡胶起到热防护作用, 从而提高硫化胶的物理性能保持率, 延长轮胎使用寿命。同时其价格远低于国外同类产品, 性价比高, 市场前景良好。本工作研究热稳定剂HS-80在轿车子午线轮胎、全钢载重子午线轮胎和工程机械轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 原材料

天然橡胶(NR), 牌号3[#]烟胶片, 门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]为68, 泰国产品; 牌号SMR20, 马来西亚产品。顺丁橡胶(BR), 牌号9000, 门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]为47, 中国石油锦州石化公司产品。丁苯橡胶(SBR), 牌号1500, 门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]为44, 中国石油吉林化学工业公司产品。热稳定剂HS-80, 无毒, 非污染, 外观呈浅黄色粒状, 熔点为90.3 ℃, 灰分含量(600 ℃×2 h)为0.25%, 大连天宝化学工业

有限公司产品。其它均为橡胶工业常用原材料。

1.2 配方

1.2.1 基本性能试验

NR(SMR20), 55; SBR1500, 20; BR9000, 25; 炭黑N220, 60; 芳烃油, 5; 氧化锌, 3.5; 硬脂酸, 2.5; 防老剂RD, 2.75; 防老剂4020, 1.5; 防护蜡, 1.0; 硫黄/促进剂NS/促进剂D, 2.85; 热稳定剂HS-80, 变量; 均匀剂, 变量。

1.2.2 应用试验

1.2.2.1 轿车子午线轮胎胎面胶

试验配方: BR9000/SBR1500, 40; 充油SBR1712, 82.5; 炭黑N339, 75; 芳烃油, 12; 氧化锌, 2.2; 硬脂酸, 1.7; 热稳定剂HS-80, 2; 防老剂RD/防老剂4020NA/石蜡, 4.5; 防焦剂CTP, 0.15; 硫黄/促进剂NS/促进剂DM, 3.3。

生产配方中无热稳定剂HS-80, 其他与试验配方相同。

1.2.2.2 全钢载重子午线轮胎胎面胶

试验配方: SMR20/SBR1500/BR9000, 100; 炭黑N234, 45; 白炭黑/硅烷偶联剂, 18; 芳烃油, 6; 氧化锌, 4; 硬脂酸, 2; 热稳定剂HS-80, 2; 防老剂RD/防老剂4010NA, 3.5; 防护蜡, 1.5; 增粘树脂, 2; 硫黄/促进剂NS/防焦剂CTP, 2.45。

生产配方中无热稳定剂HS-80, 其他与试验配方相同。

1.2.2.3 工程机械轮胎胎面胶

试验配方: NR (3#烟胶片)/SBR1500, 100; 炭黑N234, 43; 白炭黑, 10; 偶联剂Si69, 2; 芳烃油, 3; 氧化锌, 5; 硬脂酸, 3; 热稳定剂HS-80, 2; 石蜡, 1; 防老剂RD, 1.5; 防老剂4010NA, 1.5; 促进剂DTDM, 1; 硫黄, 0.8。

生产配方中无热稳定剂HS-80, 其他与试验配方相同。

1.3 主要设备和仪器

Φ160 mm × 320 mm开炼机, 青岛橡胶机械厂产品; GK270型和GK370型密炼机, 益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品; A3365型电子拉力试验机, 美国英斯特朗公司产品; GT-7011-D型疲劳试验机和GT-M2000F型无转子硫化仪, 高铁检测仪器有限公司产品; 双工位高速/耐久试验机, 青岛高校测控技术有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 基本性能试验

胶料采用2段混炼。一段混炼在1.7 L本伯里密炼机中进行, 加料顺序为: 生胶→氧化锌、硬脂酸→热稳定剂HS-80等小料→炭黑→油→下片, 停放4 h。终炼在开炼机上进行, 加料顺序为: 一段混炼胶→硫黄→促进剂→薄通→下片。

1.4.2 应用试验

轿车子午线轮胎胎面胶和全钢载重子午线轮胎胎面胶均采用3段混炼。一段混炼和二段混炼在GK370型密炼机中进行, 转子转速 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。一段混炼加料顺序为: 生胶→热稳定剂HS-80等小料→2/3炭黑→芳烃油→排胶。二段混炼加料顺序为: 一段混炼胶→剩余1/3炭黑→防老剂和防护蜡→排胶。终炼在密炼机中进行, 转子转速 $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 加料顺序为: 二段混炼胶→硫黄→促进剂和防焦剂→排胶。

工程机械轮胎胎面胶采用2段混炼。一段混炼在GK370型密炼机中进行, 转子转速 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 加料顺序为: 生胶→热稳定剂HS-80等小料→炭黑/白炭黑→芳烃油→排胶。终炼在GK270型密炼机中进行, 转子转速 $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 加料顺序为: 一段混炼胶→硫黄→促进剂和防焦剂→排胶。

1.5 性能测定

胶料物理性能按相应的国家或企业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 热稳定剂HS-80/均匀剂用量比对基本试验胶料性能的影响

热稳定剂HS-80/均匀剂用量比对胶料性能的影响如表1所示。可以看出: 增大热稳定剂HS-80用量同时减小均匀剂用量, 胶料的 M_L 减小, t_{10} 延长, 说明加入热稳定剂HS-80可以改善胶料的加工性能和操作安全性; M_H 增大, t_{90} 缩短, 这是由于热稳定剂HS-80中含有活化剂, 可以提高胶料的硫化速度; 300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度增大, 耐磨性能提高, 压缩疲劳温升降低, 耐老化性能改善。热稳定剂HS-80用量为2份时, 胶料的综合性能最好。

2.2 热稳定剂HS-80对轿车子午线轮胎胎面胶性能的影响

2.2.1 工艺性能

热稳定剂HS-80对轿车子午线轮胎胎面胶挤出工艺性能的影响如表2所示。可以看出, 与生产配方胶料相比, 试验配方胶料的门尼粘度 $[ML(1+4)100^\circ\text{C}]$ 明显减小, 胎面表面光亮、无豁边, 断面细滑、密实, 外观质量好, 挤出工艺性能明显改善。

2.2.2 物理性能

热稳定剂HS-80对轿车子午线轮胎胎面胶物理性能的影响如表3所示。可以看出, 与生产配方胶料相比, 试验配方胶料的300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度有所提高, 压缩疲劳温升降低, 耐热老化性能好, 综合性能优于生产配方胶料。

2.2.3 成品性能

采用试验配方胶料试制185/65R14轿车子午线轮胎, 测试成品轮胎的耐久性能和高速性能, 结果如表4所示。可以看出, 试验轮胎的耐久性能和高速性能良好。

2.3 热稳定剂HS-80对全钢载重子午线轮胎胎面胶性能的影响

2.3.1 工艺性能

热稳定剂HS-80对全钢载重子午线轮胎胎面胶挤出工艺性能的影响如表5所示。可以看出, 与生产

表1 热稳定剂HS-80/均匀剂用量比
对基本试验胶料性能的影响

项 目	热稳定剂HS-80/均匀剂用量比		
	1/1	1.5/0.5	2/0
硫化仪数据 (145 °C)			
M_L / (dN · m)	6.10	5.14	5.12
M_H / (dN · m)	22.30	23.50	24.30
t_{10} / min	6.0	7.2	8.7
t_{90} / min	17.9	17.2	17.0
硫化胶性能 (150 °C × 20 min)			
邵尔A型硬度/度	64	65	66
300%定伸应力/MPa	9.5	10.5	11.9
拉伸强度/MPa	21.1	22.5	24.6
拉伸伸长率/%	530	526	556
拉断永久变形/%	17	14	12
撕裂强度 / (kN · m ⁻¹)	110	134	142
阿克隆磨耗量/cm ³	0.14	0.12	0.10
回弹值 (29 °C) /%	49	50	52
压缩疲劳温升 ¹⁾ / °C	24.4	22.8	20.0
疲劳寿命 (拉伸200%) /次	11305	15105	25675
100 °C × 48 h热老化后			
拉伸强度变化率/%	-7	-6	-2
拉伸伸长率变化率/%	-12	-13	-11
撕裂强度 / (kN · m ⁻¹)	98	122	130
阿克隆磨耗量/cm ³	0.19	0.17	0.15

注: 1) 冲程5.71 mm, 负荷1.0 MPa, 温度50 °C。

表2 热稳定剂HS-80对轿车子午线轮胎胎面胶
挤出工艺性能的影响

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML (1 + 4) 100 °C]	64	69
挤出表面温度/°C	114	119
挤出表面状态	光亮、无豁边	平滑
挤出断面状况	细滑、密实	密实
挤出外观质量	优	良

配方胶料相比, 试验配方胶料的门尼粘度[ML (1 + 4) 100 °C]明显减小, 胎面表面光亮无豁边, 断面细滑、密实, 外观质量好, 挤出工艺性能明显改善。

2.3.2 物理性能

热稳定剂HS-80对全钢载重子午线轮胎胎面胶物理性能的影响如表6所示。可以看出, 与生产配方胶料相比, 试验配方胶料的300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度有所提高, 压缩疲劳温升降低, 耐疲劳性能和耐热老化性能好, 其他性能相差不大。

表3 热稳定剂HS-80对轿车子午线轮胎胎面胶
物理性能的影响

项 目	试验配方	生产配方
硫化仪数据 (160 °C)		
M_L / (dN · m)	3.22	3.50
M_H / (dN · m)	18.34	18.67
t_{10} / min	3.58	3.52
t_{90} / min	9.37	9.46
硫化胶性能 (165 °C × 15 min)		
邵尔A型硬度/度	64	64
300%定伸应力/MPa	10.5	9.0
拉伸强度/MPa	19.1	18.6
拉伸伸长率/%	523	502
拉断永久变形/%	16	16
撕裂强度 / (kN · m ⁻¹)	58	42
阿克隆磨耗量/cm ³	0.20	0.24
压缩疲劳温升 ¹⁾ / °C	22	28
回弹值 (29 °C) /%	27	27
疲劳寿命 (拉伸200%) /次	36000 (未断)	36000 (未断)
100 °C × 48 h热老化后		
拉伸强度变化率/%	-3	-6
拉伸伸长率变化率/%	-10	-12
撕裂强度 / (kN · m ⁻¹)	46	30
阿克隆磨耗量/cm ³	0.22	0.27

注: 1) 同表1。

表4 185/65R14轿车子午线轮胎的耐久性能和高速性能

项 目	试验轮胎	生产轮胎
耐久性能 ¹⁾		
试验速度 / (km · h ⁻¹)	80	80
累计行驶时间/h	228	228
累计行驶里程/km	18240	18240
试验结束时轮胎损坏状况	未损坏	胎圈上部裂口
高速性能 ²⁾		
最高速度 / (km · h ⁻¹)	240	230
累计行驶时间/min	90	80
试验结束时轮胎损坏状况	未损坏	未损坏

注: 1) 按照GB/T 4502—2009进行试验, 完成国家标准规定步骤后, 每10 h负荷率提高10%, 累计行驶时间达到228 h时停止试验; 2) 按照GB/T 4502—2009进行试验, 初始速度为140 km · h⁻¹, 每10 min速度提高10 km · h⁻¹, 当速度达到240 km · h⁻¹ (试验轮胎) /230 km · h⁻¹ (生产轮胎) 时轮胎未损坏, 停止试验。

表5 热稳定剂HS-80对全钢载重子午线轮胎胎面胶挤出工艺性能的影响

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	64	69
挤出表面温度/°C	111	116
挤出表面状态	光亮、无豁边	平滑
挤出断面状况	细滑、密实	密实
挤出外观质量	优	良

表6 热稳定剂HS-80对全钢载重子午线轮胎胎面胶物理性能的影响

项 目	试验配方	生产配方
硫化仪数据(150 °C)		
M_L /(dN·m)	6.56	6.92
M_H /(dN·m)	37.59	36.70
t_{10} /min	8.5	8.1
t_{90} /min	13.8	12.9
硫化胶性能(150 °C × 20 min)		
邵尔A型硬度/度	70	68
300%定伸应力/MPa	14.4	13.1
拉伸强度/MPa	29.8	29.1
拉伸伸长率/%	566	571
拉伸永久变形/%	22	24
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	121	96
阿克隆磨耗量/cm ³	0.20	0.23
压缩疲劳温升 ¹⁾ /°C	21	29
回弹值(29 °C)/%	41	40
疲劳寿命(拉伸200%)/次	15408	11408
100 °C × 48 h老化后		
拉伸强度变化率/%	-3	-4
拉伸伸长率变化率/%	-10	-12
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	109	84
阿克隆磨耗量/cm ³	0.25	0.29

注: 1) 同表1。

2.3.3 成品性能

采用试验配方胶料试制11.00R20 18PR全钢载重子午线轮胎,测试成品轮胎的耐久性能和高速性能,结果如表7所示。可以看出,试验轮胎的耐久性能和高速性能良好,优于生产轮胎。

2.4 热稳定剂HS-80对工程机械轮胎胎面胶性能的影响

2.4.1 工艺性能

热稳定剂HS-80对工程机械轮胎胎面胶挤出工艺性能的影响如表8所示。可以看出,与生产配方胶料相比,试验配方胶料的门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]

表7 11.00R20 18PR全钢载重子午线轮胎的耐久性能和高速性能

项 目	试验轮胎	生产轮胎
耐久性能 ¹⁾		
累计行驶时间/h	130	130
试验结束时轮胎损坏状况	未损坏	未损坏
高速性能 ²⁾		
最高速度/(km·h ⁻¹)	100	85
试验结束时轮胎损坏状况	胎肩脱层	胎肩脱层

注: 1) 按照GB/T 4501—2008进行试验,试验速度65 km·h⁻¹,完成国家标准规定步骤后,每10 h试验速度提高5 km·h⁻¹,负荷率提高10%,累计行驶时间达到130 h时轮胎未损坏,停止试验; 2) 参照国家橡胶轮胎质量监督检验中心超层级轮胎与标准轮胎对比试验方法进行,气压中途不调整,至轮胎损坏停止试验。

表8 热稳定剂HS-80对工程机械轮胎胎面胶挤出工艺性能的影响

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	62	68
挤出表面温度/°C	110	115
挤出表面状态	光亮、无豁边	平滑
挤出断面状况	细滑、密实	密实
挤出外观质量	优	良

明显减小,胎面表面光亮、无豁边,断面细滑、密实,外观质量好,挤出工艺性能明显改善。

2.4.2 物理性能

热稳定剂HS-80对工程机械轮胎胎面胶性能的影响如表9所示。可以看出,与生产配方胶料相比,试验配方胶料的300%定伸应力和拉伸强度有所提高,撕裂强度明显增大,压缩疲劳温升显著降低,耐疲劳性能和耐热老化性能好,其他性能相差不大。

2.4.3 成品轮胎

采用试验配方胶料试制23.5-25 20PR轮胎,并测试成品轮胎胎面胶物理性能,结果如表10所示。可以看出,试验轮胎胎面胶的阿克隆磨耗量比生产轮胎胎面胶减小14%,与缓冲层间的粘合强度提高,其他性能相差不大。

之后,用试验配方胶料生产了大批量23.5-25 20PR工程机械轮胎并投放市场,据用户反馈,该批工程机械轮胎的抗刺扎、抗切割、抗崩花掉块和耐磨性能好。

3 结论

(1) 在轿车子午线轮胎、全钢载重子午线轮胎

表9 热稳定剂HS-80对工程机械轮胎胎面胶物理性能的影响

项 目	试验配方	生产配方	项 目	试验配方	生产配方
硫化仪数据 (145 °C)			撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	49	33
M_L /(dN·m)	7.36	6.73	阿克隆磨耗量/cm ³	0.10	0.14
M_H /(dN·m)	24.82	23.17	压缩疲劳温升 ¹⁾ /°C	41	52
t_{10} /min	6.9	6.1	回弹值(29 °C)/%	55	54
t_{90} /min	13.7	12.3	疲劳寿命(拉伸200%)/次	9365	4318
硫化胶性能 (142 °C × 40 min)			100 °C × 48 h老化后		
邵尔A型硬度/度	65	64	拉伸强度变化率/%	+8	+11
300%定伸应力/MPa	10.6	9.6	拉伸伸长率变化率/%	+17	+15
拉伸强度/MPa	26.4	25.3	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	37	25
拉伸伸长率/%	554	563	阿克隆磨耗量/cm ³	0.15	0.19
拉伸永久变形/%	15	16			

注: 1) 同表1。

表10 23.5-25 20PR工程机械轮胎成品胎面胶物理性能

项 目	试验轮胎胎面胶		生产轮胎胎面胶	
	上层	下层	上层	下层
邵尔A型硬度/度	69	61	68	62
300%定伸应力/MPa	12.6	12.5	12.4	12.1
拉伸强度/MPa	25.4	22.2	24.9	22.3
拉伸伸长率/%	472	443	454	494
拉伸永久变形/%	10	10	11	12
阿克隆磨耗量/cm ³	0.25		0.29	
胎面胶-缓冲层间粘合强度/(kN·m ⁻¹)	14.5		13.9	

和工程机械轮胎胎面胶中加入2份热稳定剂HS-80, 胶料的门尼粘度明显减小, 挤出胎面表面光亮、无豁边, 断面细滑、密实, 外观质量好, 挤出工艺性能明显改善。

(2) 热稳定剂HS-80对胎面胶的硫化特性总体

影响不大, 胶料的300%定伸应力、拉伸强度、撕裂强度提高, 压缩疲劳温升降低, 耐磨性能、耐疲劳性能和耐热老化性能改善。

(3) 胎面胶加入热稳定剂HS-80的成品轮胎的耐久性能和高速性能良好。

Application of Heat Stabilizer HS-80 in Tread Compounds

Fu Quan, Yang Shutian

(Dalian Tianbao Chemical Industry Co., Ltd., Dalian 116300, China)

Abstract: The application of heat stabilizer HS-80 in the tread compound of passenger car radial tire, TBR tire and OTR tire was investigated. By adding heat stabilizer HS-80, the Mooney viscosity of the compound significantly reduced, the extrusion processing property was significantly improved, and the curing characteristics changed little. The tests on the vulcanized rubber showed the modulus at 300% elongation, tensile strength, tear strength, compression temperature rise, wear resistance, fatigue resistance and heat resistance were improved. The test results of the finished tires showed that the high speed performance and endurance performance were excellent.

Keywords: heat stabilizer HS-80; tread compound; passenger car radial tire; TBR tire; OTR tire