

热稳定剂在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用

周宝珍, 孙 涛, 刘 峰, 王俊英, 王振玲, 王书磊, 邢 涛, 陈雪梅

(山东玲珑轮胎股份有限公司, 山东 招远 265400)

摘要: 研究两种热稳定剂SL-9090和HS-80在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明: 在胎面胶中加入热稳定剂, 胶料的门尼粘度减小, 硫化速度减慢, 抗硫化返原性提高, 且与热稳定剂用量呈正比, 加入2份热稳定剂HS-80的胶料抗硫化返原性最好; 硫化胶的物理性能变化不大, 生热相当, 其中加入3份热稳定剂SL-9090的胶料耐高温性能最优。

关键词: 热稳定剂; 全钢载重子午线轮胎; 胎面胶; 抗硫化返原性; 耐高温性能

中图分类号: TQ330.38⁺7; U463.341⁺.3/.6

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2022)01-0028-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2022.01.0028



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着轮胎行业的不断发展, 人们对轮胎的性能要求越来越高, 尤其是使用寿命。轮胎的胎面与地面接触, 要求胎面胶具有低滚动阻力, 良好的耐磨、抗刺扎及抗崩花掉块^[1-2]、耐热和耐老化等性能, 从而延长轮胎的使用寿命^[3-4]。

轮胎在使用过程中与地面接触生热以及内摩擦生热, 会导致胶料交联网络结构老化降解。还原使胶料的物理性能下降, 内摩擦增大, 生热速度加快, 从而导致橡胶制品损坏, 使用寿命缩短。在胶料中添加热稳定剂以提高其热稳定性是延长轮胎使用寿命的一种快捷有效的方法^[5-7]。

热稳定剂HS-80是一种具有特殊结构的有机络合物和活化剂的混合物, 能够抑制硫化胶在高温下多硫交联键的断裂, 促进多硫交联键向双硫键和单硫键转化, 从而保持硫化胶在受热条件下的交联密度稳定^[8-10]。热稳定剂SL-9090是一种特殊脂肪酸金属皂盐的混合物。热稳定剂能够赋予橡胶制品优异的热稳定性, 改善橡胶制品在高温下的动态性能, 从而提高硫化胶的物理性能保持率, 延长轮胎使用寿命。

本工作主要研究热稳定剂SL-9090和HS-80在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用。

作者简介: 周宝珍(1985—), 女, 陕西商洛人, 山东玲珑轮胎股份有限公司工程师, 硕士, 主要从事轮胎的配方开发、性能提升和前瞻性研究等工作。

E-mail: zhoubaozhen2010@163.com

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), SCRWF(原SCR5), 上海韬睿实业有限公司产品; 炭黑N134, 山东俱进化工材料有限公司产品; 热稳定剂SL-9090, 华奇化工有限公司产品; 热稳定剂HS-80, 大连天宝化学工业有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 100, 炭黑N134 50, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 热稳定剂 变品种、变量(见表1), 硫黄和促进剂 2.6, 其他 8.4。

表1 两种热稳定剂用量 份

热稳定剂	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
SL-9090	0	2	3	4	0
HS-80	0	0	0	0	2

1.3 主要设备和仪器

Φ160 mm×320 mm开炼机, 烟台橡胶机械厂产品; GK1.5N型密炼机, 德国克虏伯公司产品; MDR2000型无转子硫化仪和MV2000型门尼粘度计, 美国阿尔法科技有限公司产品; P-200-2PCD型平板硫化机, 中国台湾磐石石油工业股份有限公司产品; DKD-K-16801型自动硬度计, 德国Bareiss公司产品; CMT-4503型电子拉力试验机, 深圳新三思材料检测有限公司产品; EPLEXOR500N型动态热机械分析(DMA)仪,

德国GABO公司产品;5109型弹性试验仪,德国Zwick/Roell公司产品;401A型老化箱,江苏新真威试验机械有限公司产品;GT-7012-D型磨耗试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;EVO MA15型扫描电子显微镜(SEM),德国Carl zeiss公司产品。

1.4 试样制备

胶料分两段混炼。一段混炼在GK1.5N型密炼机中进行,转子转速为60 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶→炭黑→小料→排胶(温度为160 ℃);二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→硫磺和促进剂→下片。胶料停放至少8 h后在平板硫化机上硫化,硫化条件为151 ℃×30 min。

1.5 性能测试

各项性能均按照相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化性能

两种热稳定剂的理化性能见表2。

项 目	实测值		指标
	SL-9090	HS-80	
外观	乳白色颗粒	浅黄色至乳白色颗粒	白色至黄色片状或颗粒
灰分质量分数×10 ²	10.94	21.92	≤28
挥发分质量分数×10 ²	0.66		≤8
碘值/[g·(100 g) ⁻¹]	15.14	53.42	
锌质量分数×10 ²	35.39	21.84	

从表2可以看出,热稳定剂SL-9090和HS-80中都含有锌和不饱和键,但两者的含量不同。

2.2 灰分元素分析

采用SEM/能谱仪分析热稳定剂的灰分元素含量,测试结果见表3。

从表3可以看出,热稳定剂HS-80中仅含有C, O和Zn三种元素,而热稳定剂SL-9090中除含有这

表3 两种热稳定剂的灰分中各元素占比 %		
元 素	SL-9090	HS-80
C	4.54	6.03
O	19.40	19.02
Zn	30.84	74.95
X	45.22	0

注:X为稀土金属。

3种元素外还含有大量的稀土金属元素。

2.3 红外光谱分析

两种热稳定剂的红外光谱如图1所示。

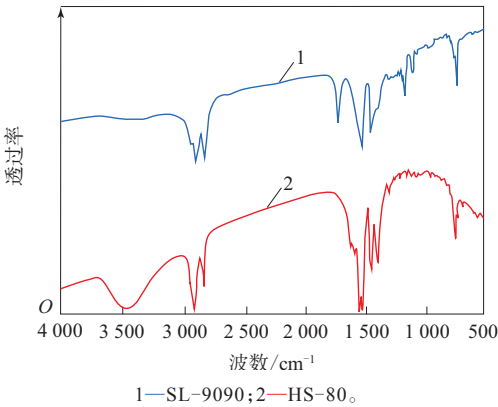


图1 两种热稳定剂的红外光谱

从图1可以看出,热稳定剂SL-9090与HS-80的红外光谱相似度为53.4%,说明二者不是同一种物质。经分析认为,热稳定剂SL-9090是由锌化合物、稀土金属化合物的不饱和脂肪族化合物混合而成,而热稳定剂HS-80是由锌化合物、不饱和脂肪族或芳香族化合物混合而成,长链亚甲基(CH₂)_n中n≥2。

2.4 硫化特性

不同热稳定剂胶料的硫化特性见表4。

从表4可以看出:与1[#]配方胶料相比,2[#]—4[#]配方胶料的门尼粘度减小6%~8%,t₅延长2%~5%,

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	65	61	60	61	64
门尼焦烧时间t ₅ (127 ℃)/min	23.33	24.53	24.56	23.75	23.11
硫化仪数据(151 ℃)					
F _L /(dN·m)	3.02	2.83	2.78	2.87	3.00
F _{max} /(dN·m)	17.20	16.97	17.04	16.95	18.20
F _{max} -F _L /(dN·m)	14.18	14.14	14.26	14.08	15.20
t ₁₀ /min	4.75	5.02	4.85	4.63	4.83
t ₂₅ /min	5.53	5.87	5.70	5.48	5.67
t ₉₀ /min	10.78	11.58	12.12	12.18	13.10
t ₅₂ /min	5.07	5.37	5.18	5.00	5.10
t ₉₀ -t ₁₀ /min	6.03	6.56	7.27	7.55	8.27
t _{R3%} ¹⁾ /min	32.30	34.73	38.53	40.10	48.88

注:1) 胶料硫化返原3%时所用的时间。

加工性能得到改善;2[#]—5[#]配方胶料的 $t_{R3\%}$ 和 $t_{90}-t_{10}$ 延长,且与热稳定剂用量呈正比,说明加入热稳定剂的胶料抗硫化返原性提高,硫化速度减慢,其中加入2份热稳定剂HS-80的胶料抗硫化返原性最好。

2.5 物理性能

不同热稳定剂硫化胶的物理性能见表5。

表5 不同热稳定剂硫化胶的物理性能

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
邵尔A型硬度/度	64	64	65	64	65
100%定伸应力/MPa	2.57	2.44	2.53	2.54	2.61
300%定伸应力/MPa	13.6	13.3	13.9	13.8	14.0
拉伸强度/MPa	31.3	29.7	30.7	32.4	28.9
拉断伸长率/%	533	520	534	561	524
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	109	104	108	114	115
DIN磨耗指数	128	132	126	135	136
回弹值/%	65.1	65.2	64.4	64.6	65.4
总交联密度×10 ⁴ / (mol·cm ⁻³)	1.03	1.14	1.12	1.15	1.17
100℃×48 h老化后					
邵尔A型硬度/度	67	68	69	68	69
变化率/%	+5	+6	+6	+6	+6
100%定伸应力/MPa	3.0	3.1	3.1	3.1	3.5
变化率/%	+18	+27	+23	+21	+35
300%定伸应力/MPa	14.8	15.2	15.0	14.6	16.4
变化率/%	+9	+14	+8	+6	+17
拉伸强度/MPa	22.6	22.0	22.2	23.3	21.7
变化率/%	-28	-26	-27	-28	-25
拉断伸长率/%	429	412	420	447	388
变化率/%	-20	-21	-21	-20	-26
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	55	59	55	55	66

从表5可以看出:与1[#]配方硫化胶相比,老化前2[#]—5[#]配方硫化胶的总交联密度提高9%~14%,其余主要物理性能差异均在5%范围内;老化后2[#]—4[#]配方硫化胶的主要物理性能差异在5%范围内;5[#]配方硫化胶的100%和300%定伸应力分别提高17%和11%,说明其模量略高;3[#]和4[#]配方硫化胶老化后的300%定伸应力变化率相对较小,其耐热稳定性相对较好。

2.6 高温拉伸性能

不同热稳定剂胶料在100℃×48 h老化后的80℃高温拉伸性能见表6。

从表6可以看出:2[#]—4[#]配方胶料的拉伸强度和拉断伸长率均大于5[#]配方胶料;其中3[#]配方胶料的100%和300%定伸应力高温保持率相对较高,且拉伸强度和拉断伸长率保持较好,其耐高温性能

表6 不同热稳定剂胶料老化后的80℃高温拉伸性能

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
100%定伸应力/MPa	2.1	2.3	2.3	1.9	2.1
300%定伸应力/MPa	11.2	11.7	12.0	10.9	11.4
拉伸强度/MPa	17.7	16.8	17.8	17.0	15.2
拉断伸长率/%	443	420	426	442	383

最优。

2.7 DMA数据

不同热稳定剂胶料的损耗因子(tanδ)如表7和图2所示。

表7 不同热稳定剂胶料的tanδ

60℃时的tanδ	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
数值	0.095	0.094	0.095	0.093	0.094
指数	100	99	100	98	99

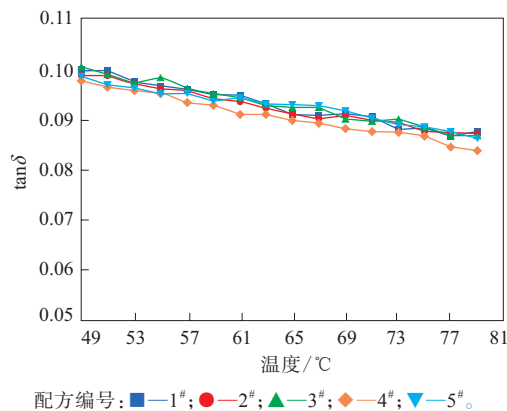


图2 不同热稳定剂胶料的DMA曲线

从表7和图2可以看出,1[#]—5[#]配方胶料的生热相当,这与高温回弹值结果一致。

3 结论

(1) 加入热稳定剂SL-9090和HS-80,胶料的门尼粘度减小,硫化速度减慢,抗硫化返原性提高,且与热稳定剂用量呈正比,加入2份热稳定剂HS-80的胶料抗硫化返原性最好。

(2) 加入热稳定剂SL-9090和HS-80,硫化胶的物理性能变化不大,生热相当,其中加入3份热稳定剂SL-9090的胶料耐高温性能最优。

参考文献:

[1] 朱希文,黄丽霞.马来酸/炭黑填充含量对PLA基复合材料力学和

- 热学性能的影响[J]. 塑料科技, 2020, 48 (9): 15-18.
- [2] 蒋鹏程, 陈福林, 曹有名, 等. 绿色轮胎胎面胶配方研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2009, 32 (4): 332-338.
- [3] 梁星宇, 周木英. 橡胶工业手册(修订版) 第三分册 配方与基本工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989.
- [4] 王浩, 李兰阁, 王日国, 等. 高性能载重子午线轮胎天然橡胶/反式丁戊橡胶胎面胶的配方优化[J]. 橡胶工业, 2020, 67 (9): 696-700.
- [5] 王连勇, 刘松山. 热稳定剂TCA-90在全钢子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2017, 37 (9): 551-553.
- [6] 蔡宏国. 国内外热稳定剂现状及发展[J]. 精细与专用化学品, 2001 (9): 17-22.
- [7] 吴春齐, 龚新立, 俞华英. 一种低生热、高弹性航空子午线轮胎胎面胶[P]. 中国: CN 106633226 A, 2017-05-10.
- [8] 付泉, 杨树田. 热稳定剂HS-80在轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶科技, 2013, 11 (9): 22-26.
- [9] 李永炽, 曾祥涛, 何磊. 热稳定剂HS-80在载重轮胎胎面胶中的应用[J]. 广东橡胶, 2009 (10): 13-16.
- [10] 刘蓉, 林东翔. 热稳定剂HS-80对航空轮胎胶料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2007, 54 (9): 551-553.
- 收稿日期: 2021-07-28

Application of Heat Stabilizer in Tread Compound of Truck and Bus Radial Tire

ZHOU Baozhen, SUN Tao, LIU Feng, WANG Junying, WANG Zhenling, WANG Shulei, XING Tao, CHEN Xuemei

(Shandong Linglong Tire Co., Ltd., Zhaoyuan 265400, China)

Abstract: The application of two kinds of heat stabilizers SL-9090 and HS-80 in the tread compound of truck and bus radial tire was studied. The results showed that by adding heat stabilizers in the tread compound, the Mooney viscosity of the compound decreased, the curing speed slowed down and anti-reversion property improved, which was directly proportional to the amount of heat stabilizer, and the anti-reversion property of the compound by adding 2 phr heat stabilizer HS-80 was the best. By adding heat stabilizer, the physical properties of the vulcanizate changed little, and the heat build-up was equivalent, the high temperature resistance of the compound by adding 3 phr heat stabilizer SL-9090 was the best.

Key words: heat stabilizer; truck and bus radial tire; tread compound; anti-reversion property; high temperature resistance

赛轮柬埔寨年产900万套高性能半钢子午线轮胎项目投产

日前, 赛轮柬埔寨轮胎有限公司(简称赛轮CART工厂)年产900万套高性能半钢子午线轮胎项目投产仪式在柬埔寨柴桢省隆重举行。

受疫情影响, 投产仪式采用远程视频的方式, 在全球设置40多个分会场, 由柬埔寨现场与赛轮集团股份有限公司(简称赛轮集团)总部隔空互动, 共同庆祝这一特殊的里程碑节点。赛轮集团、国家橡胶与轮胎工程技术研究中心产业链的相关领导、同事, 与远在柬埔寨会场的项目人员共同见证了这一时刻。

赛轮CART工厂是赛轮集团全球化战略布局的又一重要举措。自2021年3月初开工以来, 赛轮

集团的建设者们攻坚克难, 努力克服疫情肆虐、高温湿热等各种不利因素, 于2021年11月1日实现首线轮胎下线, 再次向世界展现了“赛轮速度”和“赛轮力量”。

新建成的赛轮CART工厂规划年产能900万套高性能半钢子午线轮胎, 投产达效后将助力赛轮集团更好地拓展国际市场, 满足海外客户需求, 提升中国轮胎品牌在国际市场的核心竞争力。

赛轮CART工厂的顺利投产, 也意味着赛轮集团建成了柬埔寨历史上首个轮胎生产基地, 而且是具有智能化装备和先进管理理念的现代化轮胎生产基地, 对于践行“一带一路”国家发展战略, 推动国际国内双循环具有重要意义。

(本刊编辑部)