

特种轮胎胎侧胶配方探讨

金淑芳

(青岛第二橡胶厂 266041)

用氯化丁基胶与天然胶并用作特种轮胎胎侧胶,改善了胎侧在长期日光照射、热氧和臭氧侵蚀下的耐老化龟裂性能,延长了特种轮胎的使用寿命。提出了成熟的胎侧胶防老化配方。

1 前言

轮胎胎侧的防护,一直是轮胎配方工作者的研究重点。某些在热带地区使用的特种车轮胎,行驶时间短,停放时间长,常年在压缩条件下暴露在户外,受日光照射和热氧、臭氧侵蚀,产生老化龟裂。为了解决轮胎胎侧在热带地区长期使用中不耐老化问题,有人通过采用不同配比的优良防老剂以延长老化期,有的在胎侧涂刷防护涂料来保护胎侧不受热氧、日光、臭氧等介质的侵蚀,但都因不耐抽提和涂层脱落而不能从根本上解决问题。

本文针对特种轮胎的使用特点,以提高其耐臭氧老化、热氧老化及日光老化性能为目的,进行了胎侧胶防护体系的试验研究工作,研制出 50 份氯化丁基胶/50 份天然胶的防老化胎侧胶,这种胎侧胶的耐臭氧和耐热空气老化性能较通常天然胶胎侧胶或 NR/BR 并用胎侧胶有较大的改进,为特殊场合使用的车辆提供了较理想的防老化轮胎。

2 试验

2.1 使用的主要原材料

氯化丁基胶为埃克森化工公司生产的 HT-1068,氯含量 1.2%;门尼粘度(125℃) 50。

2.2 配方的选择

2.2.1 胶种的选择

橡胶的结构不同,在老化过程中所发生的变化也不尽相同。因此,合理选择胶种对提高橡胶制品的耐老化性能具有重要意义。低不饱和度橡胶由于主链中双键极少,化学活性大大降低,使橡胶制品的耐老化性能大大提高。氯化丁基胶具有较好的耐老化、耐臭

氧、抗屈挠、抗压缩变形等性能。氯化丁基胶的氯原子是在活性较大的烯丙基位置上引入的,氯原子的引入,除增加了额外交联位置外,还大大增加了双键的活性,这就给与其它胶种的并用带来了方便。考虑到胎侧与帘布层的粘合及工艺性能,试验采用 50 份氯化丁基胶/50 份天然胶的并用体系,以提高胎侧胶的耐老化性能和粘合性。

2.2.2 防护体系的选择

轮胎在长期贮存和使用过程中,其物理、化学和机械性能发生变化。胶料的氧化是橡胶性能发生变化的主要原因。热、光、射线、机械变形的作用和氧化催化剂的存在,都能活化和加快胶料的氧化过程。研究橡胶的老化机理,选择合理的防护体系,可较好地提高胶料的防护性能。对苯二胺类防老剂 4010NA 具有优良的耐热老化、臭氧老化和疲劳老化的性能,但它的挥发性较大,易被水从橡胶中抽出。随着取代基中烷基的增大,提高了仲芳二胺在聚合物中的溶解度和耐水抽出性,降低了挥发性和毒性。4020 的挥发性和毒性比 4010NA 低,在橡胶中的溶解度高,耐水抽出性优异,使之具有更长久的耐老化性能,因而选择 4010NA、4020 与耐热氧老化极佳的 BLE 并用体系,可有效地提高防护体系的协同效应。

2.2.3 硫化体系的选择

氯化丁基胶由于含有少量双键及烯丙基上引入氯原子,使其在配方中可采用多种硫化体系。当采用硫黄硫化时,交联在双键处;采用氧化锌、胺类、酚醛树脂等硫化时,发生氯被取代的交联反应。在 50 份氯化丁基胶/50 份天然胶的并用体系中,为了使其达到同步硫化,并在工艺上有足够的焦烧时间,选择

低硫高促体系:硫黄 0.5 份,后效性次磺酰胺类促进剂 NOBS 1.5 份,并配以 0.2 份防焦剂 CTP,以保证工艺安全性。试验表明,在 50 份氯化丁基胶/50 份天然胶配方中,采用硫黄、促进剂 NOBS 硫化体系,加入 0.2 份防焦剂 CTP,能有效地抑制胶料早期焦烧,并可保证合适的硫化速度;如不添加防焦剂 CTP,不但会缩短焦烧时间,而且会使硫化速度大大加快,使胶料在硫化模内不能充分流动,也无法和外胎各部件保持合理的硫化速度匹配,造成胎侧早期硫化,以致出现胎侧缺胶、花纹不清晰等质量毛病。在 50 份氯化丁基胶/50 份天然胶配方中,采用低硫高促体系,添加防焦剂对流变性能的影响见表 1。

表 1 防焦剂 CTP 对流变性能的影响

配方特征	无 CTP	CTP 0.2 份
流变仪数据(145℃)		
t_{10}, min	5.3	8.2
t_{90}, min	12.0	23.5
焦烧时间(120℃), min	25	33.7

2.3 工艺条件

2.3.1 实验室试验

一段混炼采用日本神钢 1.7L 密炼机,转速 70rpm;二段混炼采用 6 英寸开炼机;硫化采用平板硫化机,硫化温度 143℃。

2.3.2 车间试制

一段混炼采用 XM140/20 密炼机,混炼周期 9min,二段混炼在 22 英寸开炼机上进行,热炼后加入氧化锌、硫黄,混匀后下片,共计 20min。防焦剂 CTP 与促进剂 NOBS 同时加入,可保证焦烧性能达到最佳。

胎侧挤出与胎冠、胎肩同时进行,采用三方四块挤出法,胎侧挤出用 8 英寸挤出机,挤出胶温 120℃ 以下。

试制轮胎规格为 12.00-20-18PR GBC 轮胎

正硫化条件:145℃×85min。

3 试验结果及讨论

3.1 实验室小配合胶料物性

以生产用 50 份 BR/50 份 NR 胎侧配方

为对比配方,小配合胶料物理机械性能如表 2 所示。

表 2 实验室小配合试验胶料物理机械性能

配方特征	试验配方 50CHR/50NR			生产配方 50BR/50NR		
流变仪数据(145℃)						
t_{10}, min	8.2			12.3		
t_{90}, min	23.5			27.0		
焦烧时间(120℃), min	33.7			46.8		
硫化时间(143℃), min	40	50	60	40	50	60
拉伸强度, MPa	12.0	12.4	13.5	18.0	17.6	17.6
300%定伸应力, MPa	6.7	6.7	7.4	7.4	7.3	7.2
扯断伸长率, %	565	555	550	600	620	615
邵尔 A 型硬度, 度	57	57	57	54	54	54
扯断永久变形, %	19	15	16	13	13	12
撕裂强度, kN/m	53	—	65	95	—	94
O ₃ 老化 (静拉伸 25%)	390min 无变化(O ₃ 浓度 690pphm)			32min 微裂(O ₃ 浓度 855pphm)		
100℃×24h 老化后						
拉伸强度, MPa	13.7	—	14.9	16.6	—	16.7
强度变化率, %	+15	—	+10	-8	—	-6
扯断伸长率, %	510	—	545	460	—	490
伸长率变化, %	-10	—	-0.9	-23	—	-20
老化系数	1.04	—	1.09	0.70	—	0.75
疲劳(10 万次)						
拉伸强度, MPa	12.7	—	13.8	17.2	—	16.6
扯断伸长率, %	535	—	530	570	—	595
疲劳系数	1.01	—	0.98	0.90	—	0.91
屈挠(5 万次)裂 口宽, mm						
老化前	—	3.3	—	—	3.5	—
100℃×24h 老化后	—	4.7	—	—	8.4	—

试验结果表明,胎侧胶并用 50 份氯化丁基胶,并相应调整防老化体系,硫化胶物理机械性能与 50 份 NR/50 份 BR 配方相比,耐老化性能特点为:①耐臭氧性能有较大提高;②老化后拉伸强度保持率较高,提高幅度为 10%~15%,而 NR/BR 并用配方则降低 6%~8%;③老化后扯断伸长率保持率较高;④耐疲劳性能好,疲劳后拉伸强度有上升趋势;⑤100℃×24h 热空气老化后,耐屈挠性能下降较少。

3.2 车间大料试验

车间大料试验的物理机械性能与小配合胶料相近。工艺性能较好,密炼机混炼易起电流负荷;混炼胶片表面黑亮,断面密实;胎侧

挤出速度与正常生产胶料挤出速度相同,挤出尺寸易控制;挤出胎侧挺性好,韧性大,无破边、焦烧现象;胎侧表面比 50 份 BR/50NR 胎侧黑亮。

3.3 成品性能

轮胎规格:12.00-20-18PR GBC 轮胎

3.3.1 强度试验

充气压力 0.62MPa;轮辋 7.33V;压头直径 38mm;标准最小破坏能 28810kgf.cm;压穿时的破坏能 68150kgf.cm。

3.3.2 轮胎解剖胎侧物性

轮胎解剖胎侧物性见表 3。

表 3 胎侧物性

性能	老化前	老化后(100℃×48h)
拉伸强度,MPa	15.1	11.0
300%定伸应力,MPa	7.6	8.6
邵尔 A 型硬度,度	58	65
扯断伸长率,%	518	400
扯断永久变形,%	14	11
粘合力(胎侧与帘布层)		
kN/m	86	—

50%氯化丁基胶胎侧轮胎强度大大高于标准要求,压穿时的破坏能比标准最小破坏能高 136.5%。

4 小结

50%氯化丁基胶防老化胎侧配方,经室内试验、车间大料试验及实际使用试验,耐臭氧老化、热氧老化性能优良;老化后性能保持率较高;工艺性能好,无早期焦烧等不良现象。于 1986 年试制 12.00-20-18PR GBC 轮胎 800 余条,发往总后 05 单位使用,实际行驶情况良好,实际使用 4 年多,无不良反映。

50%氯化丁基胶防老化胎侧轮胎的研制应用,为常年在压缩条件下暴露在户外、行驶时间短、停放时间长的特种车辆提供了理想的防老化轮胎,较好地解决了轮胎长期使用老化龟裂问题。

收稿日期 1993-06-11