

技术讲座

充气轮胎配方设计

第8讲 轮胎胶料的增硬

朱 红

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

近几年来,随着高级公路的发展,对轮胎的高速耐久性要求越来越高。由于轮胎行驶速度变得更高,会出现驻波现象,而驻波的反复出现会导致轮胎的破坏。加强轮胎胎圈部位的刚性,被认为是抑制驻波现象的一种有效的方法;同时,对提高轮胎的操纵性能也有一定的作用。

众所周知,子午线轮胎的变形与斜交轮胎有根本的区别。现代子午线轮胎的结构特点,要求胎圈部件具有足够的刚性,以减少使用中产生的变形,从而提高轮胎的使用寿命。这样就要求该部位的三角胶和胎圈护胶必须具有很高的硬度(而且硬而不脆)和较好的耐屈挠性能,应与胎体帘布层有良好的粘着性。提高胎圈部位胶料的弹性模量,对降低轮胎的滚动阻力是有效的。因此弹性模量高的胶料作为三角胶是适宜的。为了改善轮胎的高速耐久性,三角胶应当有足够的弹性模量和抗龟裂增长性能。

以往人们通过两条途径来获得高弹性模量胶料:一是在橡胶中填充大量的炭黑,二是配合大量的硫化剂。前者在密炼机混炼时消耗功率大,胶料不易混匀,同时在三角胶挤出时生热高,易焦烧,且混炼胶的门尼粘度高,导致轮胎成型困难。后者虽然混炼时的操作

性能稍有改善,但由于高硫配合,在挤出时极易焦烧,同时存放时易喷霜,影响胶料与其它部件界面的成型粘性;此外,由于交联密度增加,胶料的物理性能变差。目前,橡胶行业常用的胶料增硬方法还有加入苯甲酸、高苯乙烯树脂等方法,用这些方法虽然可取得明显的效果,但往往由于难以在提高硬度的同时保证胶料良好的物理机械性能和加工工艺性能,从而无法使胶料充分满足现代子午线轮胎的性能要求。

近几年来,人们逐步开发了线型酚醛树脂/固化剂新型增硬体系。该体系是橡胶增硬最有前景的一种方法。目前,我国的增硬技术还基本是采用增加活性填充剂和硫化剂配合量的方法,或采用苯甲酸、高苯乙烯树脂增硬。采用线型酚醛树脂作子午线轮胎胎圈胶的补强剂,已越来越引起人们的重视。现在我国已开发出了补强树脂和相应的固化剂,并已批量生产。本讲通过查阅国内外的有关文献介绍几种增硬剂的增硬效果。

1 苯甲酸增硬剂的增硬效果

目前所采用的苯甲酸增硬剂的增硬效果较好,结果见表1。胶料中加入3.0份苯甲酸后,胶料硬度大幅度提高,而其它物理性能差

表 1 苯甲酸增硬剂对胶料性能的影响

性 能	配 方 特 征	
	空白	3.0 份苯甲酸
混炼胶性能		
ML(1+4)100℃	57	55
t ₁₀ , min	7.25	8.90
t ₉₀ , min	20.50	28.90
硫化胶性能		
邵尔 A 型硬度, 度	70	80
拉伸强度, MPa	24.6	21.7
300%定伸应力, MPa	16.2	17.2
扯断伸长率, %	452	360
回弹值, %	58	51
生热, °C	28.5	56.5
撕裂强度, kN·m ⁻¹		
老化前	58.6	52.3
100℃×48h 老化后	36.2	41.2
屈挠龟裂, 万次/型		
老化前	23/343	28.5/354
100℃×48h 老化后	1.5/333	1.5/666

注:硫化条件为 143℃×35min。表 2—6 同。

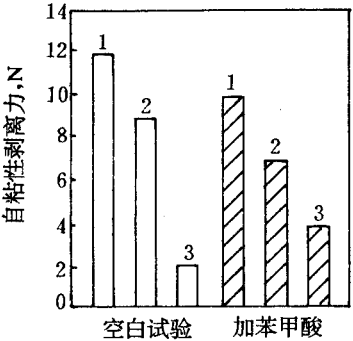


图 1 加入苯甲酸与空白试验胶料的自粘性对比

1—胶料未存放;2—胶料存放 3d;
3—胶料存放 7d

异不大。添加苯甲酸的胶料门尼粘度下降,焦烧时间延长。

从胶料的自粘性试验看,加苯甲酸的胶料初始粘度比未加苯甲酸的胶料的低,但其粘性保持率较高。

从图 1 可以看出,采用苯甲酸增硬效果较好。只是加入苯甲酸后,胶料易粘辊、冒烟,这是苯甲酸不利的一面,但其加入份数少,成本低。

2 树脂与粘合剂或促进剂并用增硬体系的增硬效果

2.1 树脂 RS /六亚甲基四胺增硬体系

胶料硫化时,六亚甲基四胺(促进剂 H)与树脂 RS 中的间苯二酚结合树脂化,参与胶料的交联,形成网状结构,从而达到增硬效果。树脂 RS/促进剂 H 体系还可增进帘线与钢丝的粘合。从表 2 数据可知,加入树脂 RS/促进剂 H 体系的胶料硬度提高,但其它物理性能不如空白试验和加苯甲酸的胶料,且焦烧时间缩短了,不利于加工。

表 2 树脂 RS /促进剂 H 并用增硬体系对胶料性能的影响

性 能	配 方 特 征		
	空白	3.0 份苯甲酸	树脂 RS/促进剂 H
混炼胶性能			
ML(1+4)100℃	88	85	80
t ₅ , min	21	23	8
t ₉₀ , min	21.9	31.9	21.9
硫化胶性能			
邵尔 A 型硬度, 度	70	80	80
拉伸强度, MPa	22.6	21.3	19.5
扯断伸长率, %	356	316	280
300%定伸应力, MPa	17.9	19.8	—
回弹值, %	49	48	48
生热, °C	45.5	47.5	41.0
撕裂强度, kN·m ⁻¹			
老化前	55.4	48.6	48.3
100℃×48h 老化后	34.5	34.9	33.2
屈挠龟裂, 万次/型			
老化前	39/343	39/354	39/333
100℃×48h 老化后	1.5/333	1.5/666	4.5/346

2.2 树脂 RE /粘合剂 A /钴盐 RC -16 增硬体系

树脂 RE/粘合剂 A/钴盐 RC-16 增硬体系具有明显的增硬效果,结果见表 3。加入该体系后的胶料与加入 3.0 份苯甲酸的胶料相比,硬度提高,焦烧时间延长,其它物理性能除扯断伸长率外,均差别不大,且生热降低了。但加该体系的胶料的屈挠性能不如加苯甲酸的胶料。由图 2 可看出,加树脂 RE/粘合剂 A/钴盐 RC-16 体系的胶料的初始粘度

表 3 树脂 RE /粘合剂 A /钴盐 RC -16
增硬体系对胶料性能的影响

性 能	配 方 特 征	
	3.0 份苯甲酸	树脂 RE/粘合剂 A/钴盐 RC-16
混炼胶性能		
ML(1+4)100℃	58	—
t ₅ ,min	19	22
t ₉₀ ,min	30.75	17.75
硫化胶性能		
邵尔 A 型硬度,度	78	85
拉伸强度,MPa	23.4	21.2
扯断伸长率,%	416	288
300%定伸应力,MPa	16.5	—
回弹值,%	45	47
生热,℃	36.5	34.0
撕裂强度,kN·m ⁻¹		
老化前	51.3	40.0
100℃×48h 老化后	23.9	—
屈挠龟裂,万次/型		
老化前	43.5/343	15/433
100℃×48h 老化后	1.5/666	1.5/666

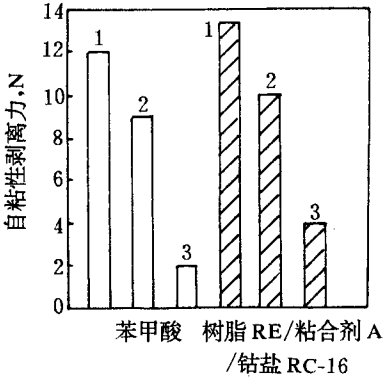


图 2 加 3.0 份苯甲酸与加树脂 RE /粘合剂 A /钴盐 RC-16 体系的胶料自粘性对比

1—胶料未存放;2—胶料存放 3d;3—胶料存放 7d

与粘性保持率均优于加入苯甲酸的胶料。而且该体系对钢丝粘合有利,也能改善三角胶与其它部件的粘合,这对于胎圈部位采用钢丝加强层的子午线轮胎具有重要的意义。

3 低聚酯增硬剂的增硬效果

甲基丙烯酸酯低聚物在胶料中不仅可以用作增塑剂,而且在一定的条件下能与二烯类橡胶发生交联反应,从而使胶料的硬度得

表 4 低聚酯增硬剂对胶料性能的影响

性 能	配 方 编 号				
	1	2	3	4	5
混炼胶性能					
ML(1+4)100℃	58	58	57	66	70
t ₅ ,min	19	10	11	9	9
t ₉₀ ,min	30.90	29.25	30.00	30.25	27.50
硫化胶性能					
邵尔 A 型硬度,度	79	73	78	78	80
拉伸强度,MPa	23.4	22.3	21.2	21.3	20.8
扯断伸长率,%	416	564	548	348	308
300%定伸应力,MPa	16.5	10.8	9.3	18.3	20.3
回弹值,%	45	42	42	42	46
生热,℃	36.5	44	43	42	47.5
屈挠龟裂,万次/型					
老化前	43.5 /343	5 /232	33 /234	25.5 /27	— /433
100℃×48h 老化后	1.5 /666	1.5 /335	1.5 /545	1.5 /666	1.5 /666

注:各配方特征为:1—苯甲酸 3.0,操作油 4.0;2—低聚酯 10.0,促进剂 DM 1.0,操作油 4.0;3—低聚酯 10.0,促进剂 DM 0.8,过氧化物 DCP 0.2,操作油 4.0;4—低聚酯 10.0,促进剂 DM 0.8,过氧化物 DCP 1.0,操作油 4.0;5—低聚酯 10.0,促进剂 DM 0.8,过氧化物 DCP 1.0。

以提高。由表 4 可知,以低聚酯作增硬剂,通过调整硫化体系和操作油用量,能较有效地提高胶料的硬度。未加操作油也未加过氧化物而加 10.0 份低聚酯的胶料的硬度与加 3.0 份苯甲酸的胶料硬度相同,但其它性能不如加 3.0 份苯甲酸的胶料。从加工性能上看,加入低聚酯使焦烧时间明显缩短,给操作带来困难。

4 高苯乙烯树脂的增硬效果

高苯乙烯树脂为热塑性树脂,在温度高时软化,硫化冷却后胶料变硬。利用这一性质,可以改善胶料的混炼和挤出工艺性能。表 5 中用 15.0 份高苯乙烯树脂代替 15.0 份橡胶的胶料硬度比加 3.0 份苯甲酸的提高 5 度。其它性能差别不大,只是门尼粘度值偏高。在此基础上加入增粘树脂,其硬度仍保持较高,且对其它性能无不良影响,屈挠性能还

表 5 高苯乙烯树脂对胶料性能的影响

性 能	配 方 特 征		
	3.0 份 苯甲酸	15.0 份高苯 乙烯树脂	15.0 份高苯 乙烯树脂 +C ₈ 树脂
混炼胶性能			
ML(1+4)100℃	69	81	74
t ₅ ,min	18	18	20
t ₉₀ ,min	17.6	18	18.4
硫化胶性能			
邵尔 A 型硬度,度	80	86	85
拉伸强度,MPa	21.7	20.7	22.3
300%定伸应力,MPa	19.4	20.0	18.0
扯断伸长率,%	300	312	408
回弹值,%	45	35	33
生热,℃	40.5	—	—
撕裂强度,kN·m ⁻¹			
老化前	51.3	49.0	55.0
100℃×48h 老化后	31.3	30.6	37.7
屈挠龟裂,万次/型			
老化前	16.5/636	7.5/343	28/333
100℃×48h 老化后	1.5/666	1.5/666	1.5/666

有较大的提高。从加工性能看,加增粘树脂后的胶料门尼粘度下降较多,焦烧时间延长。因此,高苯乙烯树脂与增粘树脂配合使用解决了混炼和挤出工艺上的困难,同时也满足了该部位胶料物理性能要求。加入高苯乙烯树脂的胶料挤出后,三角胶表面光洁,存放后仍无喷霜。

5 烷基酚醛树脂的增硬效果

橡胶补强用的酚醛树脂属于线型酚醛树脂。它们是在酸性条件下由酚类和甲醛合成的低分子聚合物(分子量为 2000 左右),甲醛/苯酚的摩尔比为 0.75—0.85。该树脂是通过亚甲基桥连接的线型或支链型缩合产物,系热塑性树脂,即可溶、可熔的树脂。该树脂及固化剂的结构如图 3 所示。

5.1 树脂体系的性质对补强效果的影响

图 4 示出了树脂和填料对 NR 胶料的补

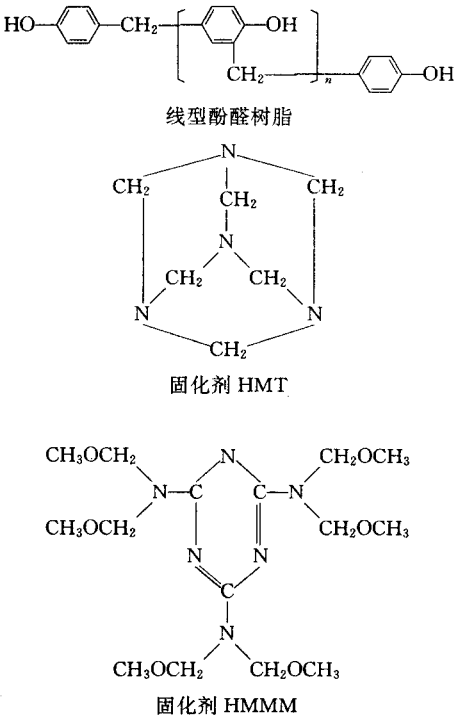


图 3 线型酚醛树脂及固化剂(理想状态)

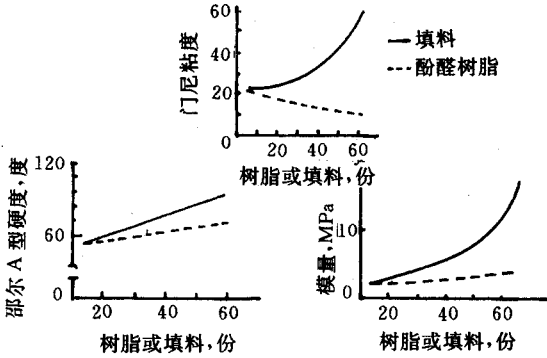


图 4 补强的 NR 胶料中树脂和填料的单独影响

强效果。未硫化胶的门尼粘度随炭黑用量的增加而显著提高。相反,线型酚醛树脂用量的增加却使门尼粘度不断下降。当胶料硫化时,炭黑和该体系均可使胶料硬度和应力增大,但填料所起的作用大。

当同时加入炭黑和补强体系时,结果则完全不同(见图 5)。当炭黑被树脂替换时,门尼粘度降低。当胶料硫化时,树脂补强对硫化胶性能的影响是相当大的。随着树脂用量的

增加,所有的胶料一开始都在硬度和应力方面显示出很大的改善.对硬度和模量来说,曲线在树脂用量为10—20份处出现最大值.

综上所述,在很宽的用量范围内,填料和树脂基本上在一个方面单独地影响物理性能.当填料与树脂并用时,得到的最大值可看作是填料与树脂相互作用的证明.

当采用动态方法测定硫化胶的粘弹性能时,其结果见图6和7.由图可知:①树脂补强意味着贮存模量 G' 显著增加;②当NR或BR胶料采用树脂改性时,弹性体的 T_g 保持不变;③出现二次阻尼最大值是由于固化的线型酚醛树脂存在的缘故.即在各种树脂/硬化剂用量比的条件下,硫化胶和固化的树脂形成了两个单独相.

改性树脂与未改性树脂对比(见图8)表明,前者可使胶料的补强作用提高20%—

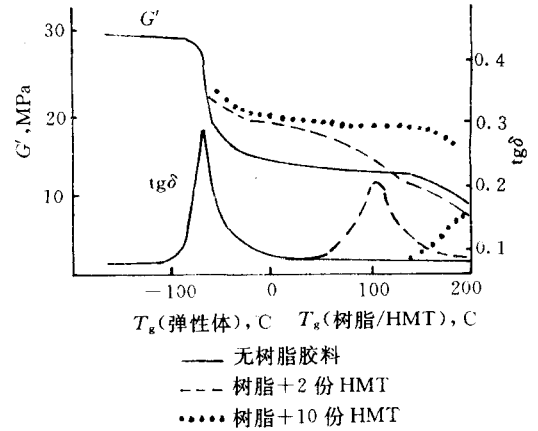


图6 树脂补强和固化对粘弹性能的影响

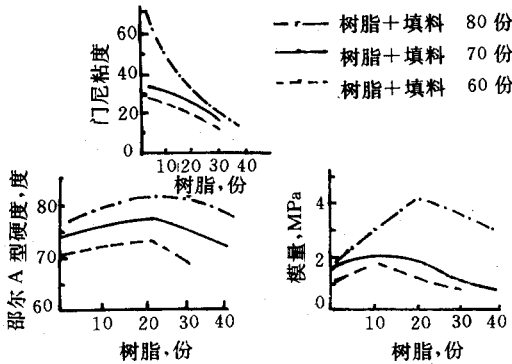


图5 补强的NR胶料中树脂与填料的相互作用

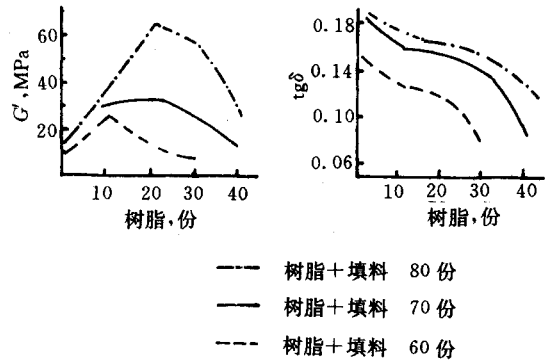


图7 树脂与填料在NR胶料中的相互作用 (对粘弹性能的影响)

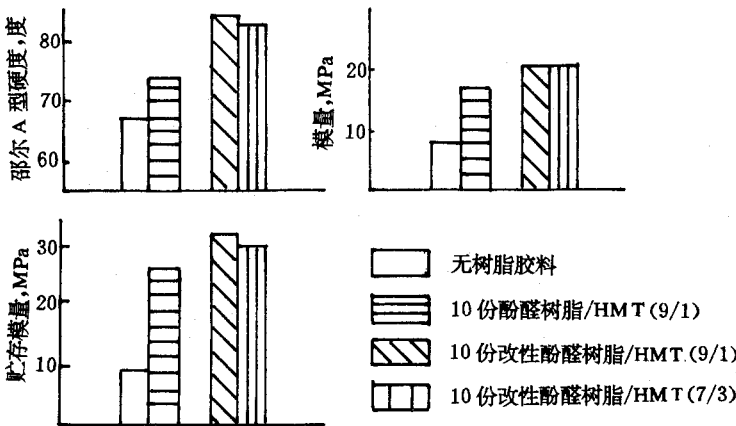


图8 树脂补强的NR胶料——改性树脂的影响及HMT与HMMM固化的比较

25%，而且更有助于胶料加工。

5.2 不同增硬剂对子午线轮胎硬胶性能的影响

不同的增硬剂对胶料的增硬效果不同，见图9—11。图中12686和12687为桉克油改性的烷基酚醛树脂，13355和32312树脂为妥尔油改性的烷基酚醛树脂。13355和12687内含固化剂。是否含有固化剂，其增硬效果也是不同的。从图9—11的综合效果来看，13355树脂的增硬效果最佳。

5.3 固化剂对胶料增硬效果的影响

图12—15示出了子午线轮胎硬胶胶料物理机械性能与固化剂(普通HMT)用量之间的关系。当胶料中HMT用量为0.9—1.0

份时，硫化胶的硬度最高；HMT为1.0份时，硫化胶的拉伸强度最大；当HMT用量超过1.0份时，硫化胶硬度明显下降。胶料的生热随着HMT用量的增加而提高，当HMT用量为1.2份以上时，生热骤然提高。当固化剂用量超过1.1份时，胶料屈挠性能明显下降。增加固化剂用量可使门尼焦烧和正硫化时间缩短，门尼粘度增大。

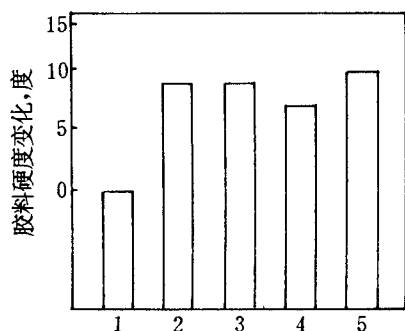


图9 不同增硬剂对胶料硬度变化的影响

1—苯甲酸；2—12686树脂；3—12687树脂；
4—13355树脂；5—32312树脂

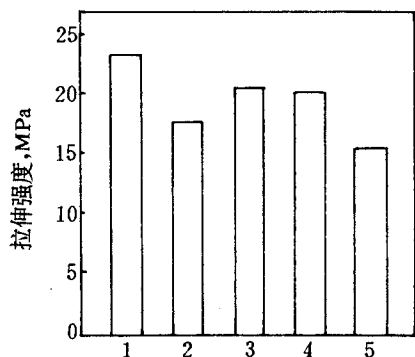


图10 不同增硬剂对胶料拉伸强度的影响

注同图9

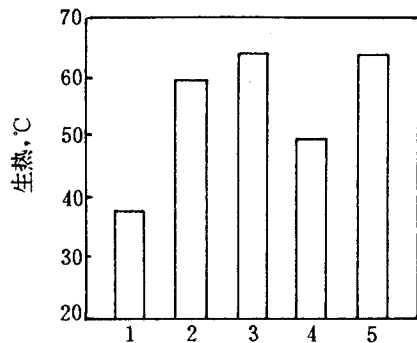


图11 不同增硬剂对胶料生热的影响

注同图9

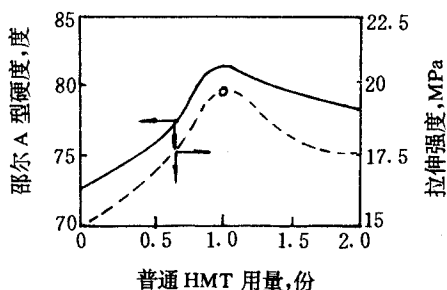


图12 普通HMT用量对硫化胶硬度和拉伸强度的影响

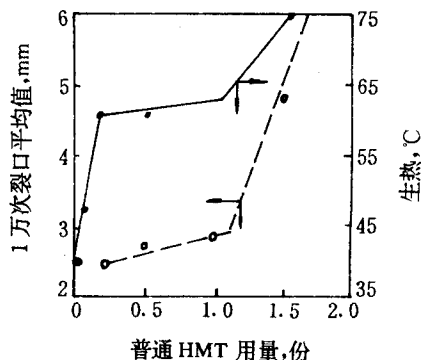


图13 普通HMT用量对硫化胶生热和屈挠龟裂性能的影响

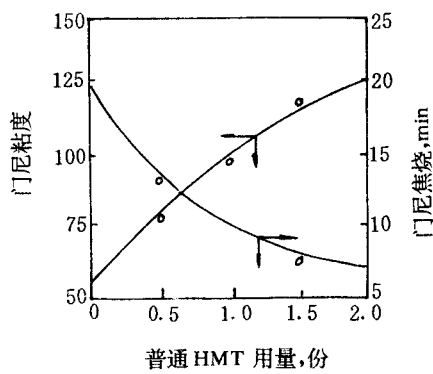


图 14 普通 HMT 用量对胶料门尼粘度和焦烧时间的影响

不同改性固化剂 HMT 对胶料性能的影响如表 6 所示。从表 6 可以看出,以硬脂酸锌改性的 HMT 的增硬效果最好。总之,含石蜡和硬脂酸锌改性 HMT 的胶料,焦烧时间较长,门尼粘度适中,抗屈挠龟裂性能下降最小。

5.4 改性烷基酚醛树脂用量对子午线轮胎硬胶性能的影响

改性烷基酚醛树脂用量对子午线轮胎硬胶性能影响很大(见图 16—18)。随着树脂用

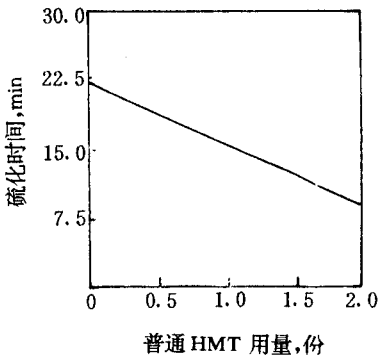


图 15 普通 HMT 用量对胶料正硫化时间的影响

量的增加,胶料硬度上升,而拉伸强度和老化前后的撕裂强度下降,屈挠性能也大幅度下降。从加工性能来看,随着树脂用量增加,门尼粘度下降,焦烧时间缩短。综合考虑,以加入 10.0 份树脂为宜。

6 结语

目前橡胶行业中常用的胶料增硬方法,(如增加胶料中硫化剂和活性填充剂的配合量、采用苯甲酸或高苯乙烯树脂等),虽然可取得明显的效果,但往往难以在提高硬度的

表 6 不同改性 HMT 对胶料性能的影响

性 能	配 方 特 征					
	空白	普通 HMT	苯甲酸改性 HMT	白炭黑改性 HMT	石蜡改性 HMT	硬脂酸锌改性 HMT
混炼胶性能						
ML(1+4)100℃	58	101.7	100.1	100.7	61.6	88.6
t ₅ ,min	23.67	9.50	10.01	12.38	21.42	18.12
t ₁₀ ,min	7.50	4.17	6.33	8.01	9.50	12.75
t ₉₀ ,min	24.25	16.33	16.67	19.42	20.16	24.70
硫化胶性能						
邵尔 A 型硬度,度	75	81	82	84	87	90
拉伸强度,MPa	14.4	18.8	20.9	19.1	19.8	21.2
300%定伸应力,MPa	11.1	—	—	—	19.7	17.7
扯断伸长率,%	470	257	276	291	310	328
回弹值,%	45	37	37	41	42	42
生热,℃	39	63	62	57	46	45
屈挠龟裂,万次/型						
老化前	30/645	5/666	5.5/645	10/566	18.5/668	20/656
100℃×48h 老化后	12/666	0.5/646	1.5/666	2/656	8.5/566	10/556

注:HMT 用量均为 1 份。

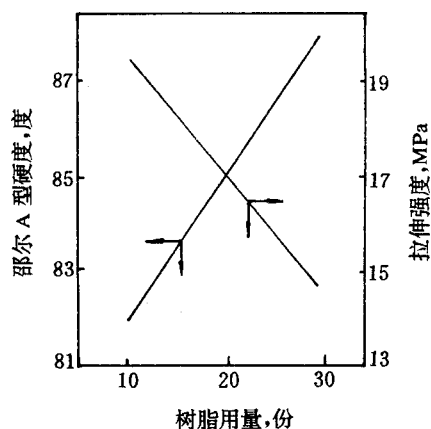


图 16 改性烷基酚醛树脂对胶料硬度和拉伸强度的影响

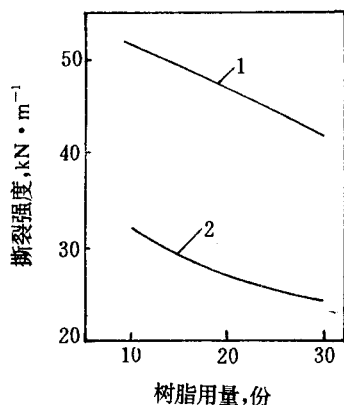


图 17 改性烷基酚醛树脂用量对胶料老化前后撕裂强度的影响

1—老化前; 2—100℃×48h 老化后

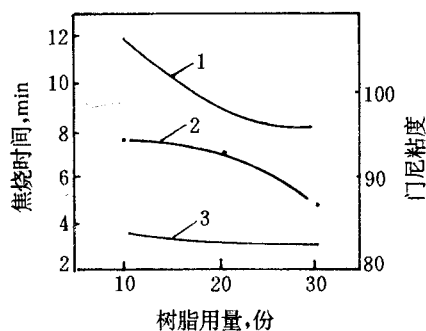


图 18 改性烷基酚醛树脂用量对胶料加工性能的影响

1— t_5 ; 2—门尼粘度 $ML(1+4)_{100^\circ\text{C}}$;

3— t_{10}

同时保证胶料良好的物理性能和加工性能,因而无法满足现代子午线轮胎的性能要求。使用补强树脂是橡胶增硬的最有前景的一种方法,其补强作用可使硬度、模量及有关的粘弹性能提高。补强树脂既能改善硬胶料的混炼和挤出工艺,又能获得较为满意的物理性能,从而可保证产品质量。目前补强树脂还仅限于在子午线轮胎硬胶料中使用,在其它部件和其它橡胶制品中应用很少。在胎面胶中加入线型酚醛树脂可防止机械老化,减小滚动阻力。线型酚醛树脂可以在除轮胎以外的领域中扩大应用。总之,补强树脂在橡胶行业中有很广阔的应用前景,尚需进一步努力开发。

国内消息

华南轮胎股东有变

以生产万力牌子午线轮胎,曾荣获西班牙 BID(工业开拓指导)组织颁发的“国际质量金星奖”的中外合资企业——华南橡胶轮胎有限公司为加快企业早日形成经济规模,日前进行了股份重组。

新的华南橡胶轮胎有限公司将由广州安讯投资公司(占 26%股份)、香港劲旺国际有限公司(占 25%股份)、广州轮胎厂(占 25%

股份)和广州国际信托投资公司(占 24%股份)四家组成新股东。

华南橡胶轮胎有限公司引进项目于 1992 年 4 月建成,首期工程(年产 50 万条)已基本达产。该公司生产的万力牌子午线轮胎在国际上已通过美国交通安全委员会 DOT 和 UTQG 以及欧洲经济共同体 ECE 认证。产品行销世界二十几个国家和地区。目前正在进行的扩建工程建成后,可形成年产 150 万条轮胎生产能力,项目被列为广州市 1995 年 12 项重点工程之一。

(本刊讯)