

三元乙丙橡胶在轮胎胎侧中的应用研究

薛桐宝 冯玉珍

(上海大中华橡胶厂 200030)

摘要 轮胎胎侧胶料采用三元乙丙橡胶与天然橡胶和氯化丁基橡胶并用、硫黄硫化体系、古马隆和RX-8树脂增粘剂。结果表明,工艺正常,硫化胶耐日光老化、耐热氧化和耐臭氧老化等性能较正常生产胎(胎侧胶NR/BR=50/50)有进一步提高,耐久性试验后试验胎胎侧与胎体粘合强度为 $7.65\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ (正常生产胎为 $7.35\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$),实际使用两年后胎侧未见裂口。

关键词 三元乙丙橡胶,天然橡胶,氯化丁基橡胶,胎侧,耐老化性能

随着轮胎工业的发展,轮胎行驶里程和翻新率日益提高,从而要求胎侧的使用性能和寿命也应进一步提高。另外,一些特殊用途的轮胎(如军用胎)使用时间短,且在户外停放时间长,要求胎侧在静态条件下有较好的耐热、耐天候和耐臭氧老化等性能。

提高胎侧的耐老化性能,一般有两种方法:使用通用的二烯类橡胶并添加优良的防老剂和采用耐老化性能优异的橡胶。前者在一定程度上能提高胎侧耐老化性能,但幅度不大;后者可使胎侧的耐老化性能得到根本改善。

三元乙丙橡胶(EPDM)是一种耐老化性能优异的橡胶。其优点是:①耐热性能好:EPDM制品的使用温度范围为 $-55\sim 200\text{C}$,在 150C 下长期使用、 200C 下间歇使用,其物理性能变化缓慢;②耐天候性能好:在阳光下暴露3年不裂;③抗臭氧性能好:在臭氧浓度为 1×10^{-4} 时,2430h不裂;④冲击弹性好;⑤单体易得,密度小,可大量配入填充剂,以降低成本。因此目前在轮胎工业中的应用日益受到重视。缺点是硫化速度慢,胶料粘合性能差,故以往在轮胎工业中的应用较少。

本文介绍的是自1981年以来EPDM在轮胎胎侧中的应用研究情况。

1 配方设计

1.1 胶种的选择

试验胎胎侧胶选择EPDM与氯化丁基橡胶(CIIR)和天然橡胶(NR)并用。

EPDM与NR并用具有实际使用价值,从理论上分析也是可行的。因为EPDM的主链是由化学稳定性好的饱和烃组成的,其防老化性能从本质上就比主链上含有双键的二烯类橡胶好,耐热性能、耐天候性能和耐臭氧老化性能远胜于各类通用橡胶。在NR中掺用35%的EPDM,可明显改善硫化胶的耐老化性能。

CIIR溶解度参数(7.8)与EPDM(7.9)的相近。从热力学观点看,它们之间的共混性和共硫化性较好。CIIR在NR中可以任意比例掺用。在NR中掺用20%CIIR,不但能改善硫化胶的耐老化性能,而且可提高硫化胶的耐屈挠性能,这对轮胎胎侧尤为重要。

EPDM在使用中的主要问题是:①硫化速度慢,与二烯类橡胶共硫化困难;②胶料自粘性及互粘性差。解决这两个问题的方法有:选择可被接受的EPDM用量,以获得耐老化性与粘合性能的平衡;选择硫化速度相对较快的EPDM牌号;合理选用硫化体系;使用增粘树脂。

对EPDM来说,影响硫化速度的因素

有:第三单体的种类和含量、分子量及分子量分布、乙烯和丙烯的比例等。其中以第三单体的种类和含量的影响最为显著。

EPDM 的第三单体通常有亚乙烯基降冰片烯(ENB)、双环戊二烯(DCPD)和 1,4-己二烯(1,4-HD)。

附图示出了不同第三单体对硫化速度的影响。从中可以看出,在硫黄硫化体系中,第三单体为 ENB 时,硫化速度最快;第三单体为 DCPD 时,硫化速度最慢。这是因为第三

单体为 ENB 时,与双键相连的 α -甲基易脱氢而进行交联。在过氧化物硫化体系中,3 种第三单体的硫化速度均较慢,且差别不大。

因此,EPDM 宜选择 ENB 型,牌号为 Royalene 505,选用硫黄硫化体系时,它的硫化速度较快。

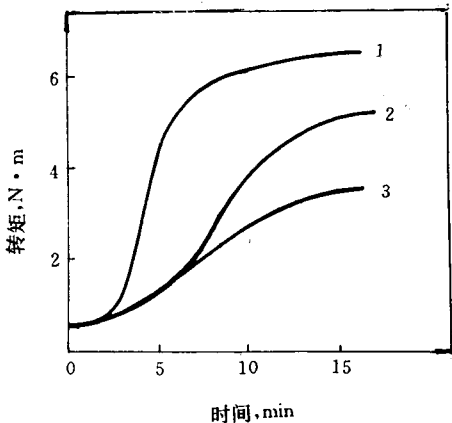
1.2 硫化体系的选择

选择硫化体系的指导思想是:①硫化体系适应目前轮胎生产;②硫化剂在各橡胶相中的分布尽可能均匀;③获得体系间的硫化相容性(在不同胶相内同时达到正硫化)和共硫化性(在不同胶相间产生硫化,使整个并用体系形成一个网状结构)。

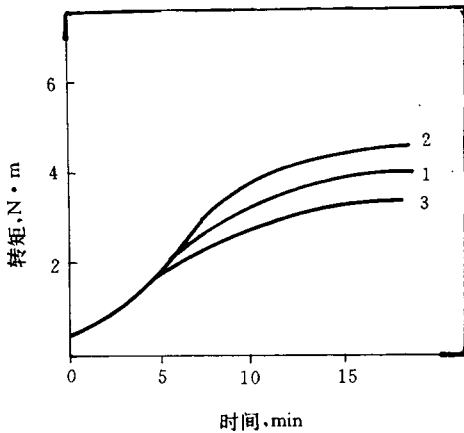
常用的硫化体系是硫黄-促进剂体系。

硫黄在 153℃ 橡胶中的溶解度为:NR 15.3,EPDM 12.2,CIIR 9.8。在 EPDM/CIIR/NR 并用胶中,硫黄在各胶相间的分配系数(153℃)分别为:NR/EPDM 1.25, NR/CIIR 1.56,EPDM/CIIR 1.24。这些数据表明,硫黄在并用胶体系中的溶解度有差别,但不很显著。可以说硫黄硫化体系是可以选用的,但必须选择较为理想的促进剂。同时,考虑到 CIIR 和 EPDM 在硫黄硫化体系中形成的交联键以单硫键和双硫键为主,在配方中宜使用硫黄给予体,以使 NR 在该体系中生成单硫键和双硫键。

促进剂为极性物质,易溶于不饱和度高的橡胶,但难溶于不饱和度低的橡胶。采用极性较弱的高烷基促进剂,可提高它在 EPDM/NR 中的分配比。目前国内普遍使用的次磺酰胺类促进剂(如 CZ 和 NOBS)属可使用范围,但并非理想。随着 EPDM 在胎侧中的推广使用,需要研制高烷基型促进剂,以促使其与通用橡胶达到共硫化。据国外报道,将促进剂接枝到 EPDM 中,得到 EPDM 接枝产物,然后再与二烯类橡胶并用,可提高硫化胶的物理性能。本研究选用硫黄硫化体系及普遍使用的次磺酰胺类促进剂,就目前三胶并用试验结果看,并用胶的共硫化性能尚



(a) 硫黄硫化体系



(b) 过氧化物硫化体系

附图 不同第三单体对硫化速度的影响

配方:(a)EPDM 100;HAF 50;氧化锌 5 硬脂酸 1;硫黄 1.5;促进剂 TT 1.5

(b)EPDM 100;HAF 50;氧化锌 5;硬脂酸 1;硫化剂 DCP 2.7

第三单体:1-ENB;2-1,4-HD;3-DCPD

较差,我们期待着共硫化剂的生产 and EPDM 接枝产物的诞生。

1.3 增粘剂的选择

提高 EPDM 自粘性及互粘性,最好办法是使用增粘树脂。根据相似相容原理,EPDM 宜采用石油脂类增粘剂。目前国内可供选择的增粘剂较少,国外介绍有 Escorez-1102B 和 Tackirol EP-30。本三胶并用试验胎中使用的增粘剂古马隆树脂和 RX-80(二甲苯树脂)均非理想树脂,而且试验表明,古马隆树脂对 CIIR 的焦烧时间有影响(在 125℃ 下焦烧时间比原来缩短 5—6min)。待有合适的树脂可供选择,还将进一步调整配方。

2 生产工艺

采用 Banbury 11[#] 密炼机进行混炼,密炼机转速为 20r·min⁻¹。混炼加料顺序为:一段混炼:NR, EPDM, CIIR $\xrightarrow{3\text{min}}$ 1/2 炭黑 + 细料 $\xrightarrow{3\text{min}}$ 1/2 炭黑 + 油 $\xrightarrow{3\text{min}}$ 排料(1 min),总时间为 10min;二段混炼:空转 $\xrightarrow{2\text{min}}$ 停放 8h 后的一段胶 $\xrightarrow{5\text{min}}$ 促进剂 $\xrightarrow[加压]{2\text{min}}$ 排料(1min),计

10min。硫化剂在压片机上添加。胎冠挤出采用 $\Phi 10$ 英寸螺杆挤出机,转速为 34r·min⁻¹;胎侧挤出采用 $\Phi 8$ 英寸螺杆挤出机,转速 22r·min⁻¹。胎冠与胎侧贴合采用热贴合法。硫化采用 B 型硫化机,硫化条件:内温 165—175℃,外温 145℃,时间 60min。

3 试验结果

3.1 并用胶物理性能

并用胎侧胶物理性能如表 1 所示。

3.2 老化性能

(1) 热氧老化性能

三胶并用胶与普通胎侧胶 NR/BR(50/50)的热氧老化性能如表 2 所示。

(2) 日光老化性能

试片制成哑铃状,于 1982 年 11 月置室外日光下曝晒。NR/BR(50/50)5 个月已裂,NR/EPDM/CIIR 两年后未裂。

(3) 臭氧老化性能

臭氧老化性能试验结果见表 3。老化条件:臭氧浓度 1.5×10^{-4} ,拉伸 30%,温

表 1 并用胶物理性能

项 目	NR/BR(50/50 普通胎侧胶)										NR/EPDM/CIIR			
密度, Mg·m ⁻³	1.123										1.095			
门尼焦烧(125℃), min	24.5										24.5			
硫化时间, min	15	20	25	30	45	60	90	15	20	25	30	45	60	90
邵尔 A 型硬度, 度	55	56	57	58	58	58	58	53	56	57	58	58	58	57
300%定伸应力, MPa	6.1	6.8	7.4	7.5	7.9	7.1	7.0	5.1	6.2	6.7	6.9	7.5	7.4	7.3
拉伸强度, MPa	23.3	24.0	23.7	23.8	24.3	22.8	22.3	8.8	9.9	11.6	11.3	12.6	13.4	12.5
扯断伸长率, %	722	689	675	659	639	656	647	483	490	495	467	497	509	478
扯断永久变形, %	19	16	16	16	16	15	14	40	34	33	28	28	28	24
应力松弛半衰期, min	—	—	—	106	145	—	—	—	—	—	192	234	—	—
100℃ × 72h 老化后														
扯断伸长率, %	430	369	370	380	407	394	416	413	408	405	411	436	433	444
拉伸强度, MPa	16.7	15.2	14.7	15.8	15.7	14.9	15.1	11.5	11.3	11.0	10.8	10.7	10.9	10.9
老化系数	0.43	0.34	0.34	0.38	0.41	0.39	0.44	1.1	0.95	0.78	0.83	0.75	0.69	0.81

表 2 热氧老化性能

项 目	NR/BR		NR/EPDM	
	(50/50)		/CIIR	
硫化时间(145 C), min	30	45	30	45
应力松弛半衰期, min	85.7	114.8	193.7	204.3

老化条件: 温度 120 C, 拉伸 30%。

表 3 臭氧老化性能

项 目	NR/BR		NR/EPDM	
	(50/50)		/CIIR	
老化前				
拉伸强度, MPa	21.0		9.3	
扯断伸长率, %	640		522	
老化后				
拉伸强度, MPa	12.0		10.4	
扯断伸长率, %	415		502	
老化系数	0.37		1.07	

注: NR/BR 试样老化 3h 后已裂。

度 40 C, 时间 3h。

上述试验结果表明, 采用 NR/EPDM/CIIR 并用胶, 胶料耐日光老化、耐热氧老化和耐臭氧老化性能均提高到一个新水平。

3.3 工艺性能

混炼工艺正常。胎侧挤出胶表面光滑、光亮, 胎冠与胎侧贴合良好。轮胎成品质量正常, 外观黑亮有光泽。

3.4 耐久性能

采用 NR/EPDM/CIIR 胎侧胶试制 9.00-20 14PR 轮胎, 进行耐久性试验。行驶 84.25h 肩部脱层卸载。试验后胎侧与胎体的粘合强度: 正常生产配方 $7.35\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$, 三胶并用配方 $7.65\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

3.5 里程试验结果

三胶并用胎侧试验胎发往海南地区进行实际里程试验。两年来, 使用情况良好, 胎侧未见裂口。

4 结语

EPDM 在轮胎胎侧中使用, 工艺可行, 可使胎侧耐老化性能有进一步提高。它适用于一些有特殊使用要求的轮胎。随着 EPDM 的使用, 其与二烯类橡胶的共硫化性能还有待改善; 希望生产适用于 EPDM 的增粘树脂, 以改善粘合性能。

收稿日期 1994-12-03

国内消息

改变胶料取样方法 保证快检质量

炼胶是橡胶制品生产中的一个重要工艺过程, 而胶料质量的好坏对保证下一道工序的顺利进行和半成品、成品的性能都起着重要作用。

通常胶料快检取样的方法是胶料炼好下片时从辊筒中间割下一小片胶, 趁热折叠起来后用手把双层胶片压合, 供快检人员检测。但有些炼胶工为了简化工艺, 不按要求操作而获得较高的胶料快检合格率, 在生产中只对某一车或几车胶料严格按工艺要求操作, 然后从中取若干个快检试样供快检人员检测。这种做法既浪费了快检人员的宝贵时间,

又没能控制住胶料质量。尽管工厂极力反对这种做法, 但这种现象仍时有发生。

为了从根本上解决这一问题, 只有对取样方法进行改变。即不让操作人员自己取样, 而由快检人员到车间对胶桌上存放的胶料逐车取样。当胶片厚度达不到快检所要求的厚度时, 采取了把一个胶片裁成两片, 在胶片表面刷少量汽油用铜刷子打毛后粘合在一起的方法制取试样, 进行检测。

通过改变胶料的取样方法, 提高了快检质量, 使检测报告真实可靠; 能够准确地把不合格胶料挑出来, 并采取相应的技术处理。这对保证下一道工序的正常进行和成品质量稳定起到了一定作用。

(中帘集团公司橡胶厂 姚焕章供稿)