

延长使用寿命的轮胎硫化胶囊

D. S. Tracey and I. J. Gardner 著 缪一鸣译 涂学忠校

橡胶工业界早就认识到可以使用丁基橡胶制造硫化胶囊。以异丁烯为基础的丁基橡胶与聚烷基酚醛树脂并用可提供优异的耐高温氧化水解性能。但是主链上烯烃不饱和度的存在对其长期耐氧化性能有不利影响。随着硫化温度的提高和硫化时间的缩短,硫化胶囊的使用寿命大为降低。给轮胎厂带来的后果是由于胶囊损坏造成的废胎增多,而且因更换胶囊造成的硫化机停机时间也增多。

在胶囊胶料中使用新型异丁烯为基础的聚合物代替丁基橡胶使每条胶囊生产的轮胎数量有了显著增加,这种聚合物是具有完全饱和主链的溴化(异丁烯-对-甲基苯乙烯)共聚物。饱和主链提高了耐热氧化诱导的机械疲劳损坏性能。聚合物中的结合溴与硬脂酸和氧化锌的存在消除了添加卤化有机或无机材料活化树脂反应的必要性。本文将阐述这种聚合物的性能及其优化方法,讨论其配方,介绍加工条件和它在设备中的加工性能,最后将介绍进一步的优化研究。

1 溴化[异丁烯和 PMS(对-甲基苯乙烯)]共聚物

异丁烯为基础的弹性体历来就具有优异的耐热氧化性能,这是因为这种聚合物的主链具有高不饱和的性质。丁基橡胶的交联是由聚合物中混入的 1,4-异戊二烯提供的低水平的链内不饱和度实现的。

使用新型以异丁烯和 PMS 为基础的弹性体,耐热氧化性能可以获得十分明显的改善,这种新型材料具有完全饱和的聚合物主链。如图 1 所示,这类共聚物可以使用路易斯酸为基础的羧化催化剂,采用范围广泛的异

丁烯/PMS 比,用普通丁基橡胶的淤浆聚合方法制备。

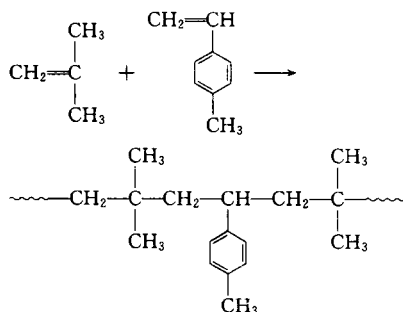


图1 异丁烯/对-甲基苯乙烯聚合

通过游离基引发的部分随机分布的对-甲基苯单元溴化反应生成一溴甲基基团,把交联剂吸入到共聚物中,如图 2 所示。可硫化的弹性体可以看作是异丁烯、对-甲基苯乙烯和对-溴甲基苯乙烯的三聚物。

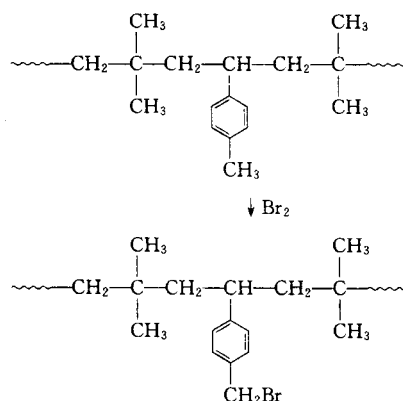


图2 异丁烯/对-甲基苯乙烯的溴化

溴化苄基官能团的反应活性很高,可通过各种渠道实现硫化。初始交联反应是通过芳环、烯基基团和碱性杂原子的吸电子烷基化反应实现的。这类反应用路易斯酸催化,反应机理是树脂反应过程。

如图3所示,当聚合物中的PMS含量为10%(重量份,下同)以下时,可保持低玻璃化温度 T_g 。因此,有可能在一宽范围内调节溴化苄基硫化官能团的含量,同时保持良好的弹性体性能。类似大小的单体反应活性比值使得制备的聚合物具有宽范围的门尼粘度,而且有相当窄的分子量分布和随机单体分布。

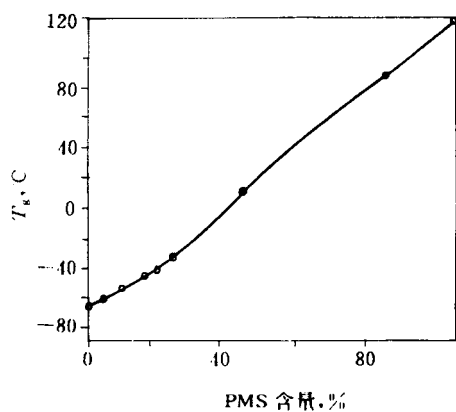


图3 T_g 与 PMS 含量的关系

由于这种新型溴化聚合物完全饱和的主链使其具有耐热和抗氧化性能,通过优化溴化苄基官能团含量使其具有限制最终交联密度的能力,因此适用于制造轮胎硫化胶囊。在这一用途中,溴化共聚物可以用改性聚羧甲基酚醛树脂有效地硫化,这种硫化剂可用来提高定伸应力使后硫化缩至最短。与丁基橡胶胶囊配方不同,使用新型聚合物的胶料在长期暴露于高温下和侵蚀性水解环境中时,不会出现丁基橡胶特有的热返原行为。

2 硫化胶囊的优化

2.1 聚合物的选择

在动态用途中所得到的主要数据表明,高含量的PMS(10%以上)将使胶料压缩永久变形增大,扯断永久变形降低,老化后硬度增高,屈挠寿命缩短。因此,本文报道的所有研究均采用5%(2.5mol%)的PMS。

最初选用的硫化体系为典型的丁基橡胶硫化体系,它包括聚烷基酚醛树脂和氧化锌,以便能得到热稳定交联键。使用这种硫化体系得到的数据表明,溴含量为0.5%时所得硫化胶硫化程度极低,而达到1.1%时硫化胶老化性能差。因此选用了表1所示的聚合物,其PMS含量为5%,溴含量为0.8%。本文其它鉴定配方中用的也是这种聚合物。

表1 聚合物 14470 的鉴定

组分与项目	指标与测定结果
门尼粘度 $ML(1+8)125^\circ\text{C}$	50 ± 5
防老剂, %	0.10 ± 0.05
灰分, %	0.5(最大)
水分, %	0.3(最大)
典型检验项目	
共聚单体(PMS), %	5
溴, %	0.8
钙, %	0.07
硫化特性*	
$M_L, \text{dN} \cdot \text{m}$	20
$M_H, \text{dN} \cdot \text{m}$	34
t_{s2}, min	7.5
t_{50}, min	15
t_{90}, min	21

注: * 聚合物 100; IRB#6 炭黑 40; 硬脂酸 2; 氧化锌 0.5; 硬脂酸锌 1.0。硫化试验: 160°C , 30min, 3° 弧, 未预热。

2.2 硫化体系的选择

如前所述,继续使用树脂硫化体系来获得热稳定的交联键原是很理想的。但是以前的研究业已证明,要实现引发烷基化反应的路易斯酸催化反应,需要添加氧化锌和硬脂酸或硬脂酸锌。试验表明,由于烷基化反应过度,该体系的老化性能极差。为了将硫化胶的老化减至最轻,添加了硫黄和 MBTS 来改进树脂硫化体系。这一配方胶料的物理性能极好,但是比较容易焦烧。添加三甘醇(TEG)

可减缓烷基化反应的引发。

表 2 示出的是为了优化这些配合剂的用量,一个 2^{6-2} 面心统计学设计中所用的配方。表 3 示出的是对比和中心点配方的数据。数据表明,老化前物理性能良好,而老化后的性能也获得了显著改善(见表 4)。撕裂能以及严重损坏点表明,耐热屈挠性能有了显著提高,但是胶料在工厂加工时仍然比较容易焦烧。

表 2 统计学研究配方

组分	用量,份
生胶 14470	100
炭黑 N330	55
蓖麻油	5
硫化树脂 SP1045	2—10
氧化锌	2—5
硬脂酸	0—1
硫黄	0—3
促进剂 MBTS	0—3
三甘醇	0—1

注:设计为 2^{6-2} 面心设计。终炼胶是将 3 种母炼胶混合得到的。

表 3 统计学研究结果

项 目	B268	14470 中心点
流变仪数据(190℃,1°弧)		
$M_L, \text{dN}\cdot\text{m}$	9	10
$M_H, \text{dN}\cdot\text{m}$	27	23
t_{s2}, min	3.3	1.6
t_{90}, min	23.5	26.0
硫化条件:190℃×(t_{90} +2)min		
邵尔 A 型硬度,度	66	66
拉伸强度,MPa	13.7	14.5
300%定伸应力,MPa	4.4	4.3
扯断伸长率,%	790	860
300%拉伸永久变形,%	6.2	6.2

表 4 统计学研究老化后性能

项 目	B268	14470(中心点)
热空气老化性能(177℃×48h)		
邵尔 A 型硬度,度	88	80
拉伸强度,MPa	6.7	10.3
300%定伸应力,MPa	—	7.7
扯断伸长率,%	240	430
300%拉伸永久变形,%	断裂	15.6
蒸汽老化性能(170℃×48h)		
邵尔 A 型硬度,度	72	60
拉伸强度,MPa	13.9	13.7
300%定伸应力,MPa	7.9	5.2
扯断伸长率,%	550	680
300%拉伸永久变形,%	9.3	9.3

注:硫化条件为 190℃×(t_{90} +2)min。

为了进一步改善焦烧安全性,用羟基碳酸铝镁(DHT4A2)代替 TEG。这种材料是一种有效的除酸剂,其作用可能是通过与硬脂酸反应减缓了氧化锌的溶解。

为优化 DHT4A2 和 MBTS 的用量,进行了另一项统计学研究。这项研究的数据表明(表 5),DHT4A2 用量为 0.8 份、MBTS 用量为 1.4 份时可获得良好的焦烧安全性,同时可保持优异的老化性能(表 6)。

表 5 胶囊胶料中 14470 与 B268 的对比

初始性能	14470	B268
焦烧时间 $t_5(135^\circ\text{C})$,min	32	37
$t_{50}(190^\circ\text{C})$,min	4.2	4.7
$t_{90}(190^\circ\text{C})$,min	7.6	13.0
邵尔 A 型硬度,度	48	51
100%定伸应力,MPa	1.1	1.3
拉伸强度,MPa	15.8	13.0
扯断伸长率,%	750	740
300%拉伸永久变形,%	6.4	12.0
50%拉伸永久变形,%	4.2	7.0

表 6 胶囊胶料中 14470 与 B268 的对比

老化后性能	14470	B268
180℃×4d 热空气老化		
邵尔 A 型硬度,度	71	75
100%定伸应力,MPa	2.6	2.7
拉伸强度,MPa	7.4	3.0
扯断伸长率,%	330	150
50%拉伸永久变形,%	12.0	18.4
180℃×4d 蒸汽老化		
邵尔 A 型硬度,度	51	63
100%定伸应力,MPa	1.5	2.3
拉伸强度,MPa	14.2	13.5
扯断伸长率,%	485	550
50%拉伸永久变形,%	36.0	34.6

3 工厂加工性能

表 7 所示配方已大量用于工厂试生产。炭黑品种和用量以及蓖麻油用量是有专利权的。但是在每一例中都与普通丁基橡胶胶囊配方所用的相同。

表 7 工厂试生产配方

组分	用量,份
14470	100
炭黑	有专利权
蓖麻油	5—10
氧化锌	2
硬脂酸	0.5
促进剂 MBTS	1.4
硫黄	0.75
硫化树脂 SP1045	5
DHT4A2	0.8

表 8 所示数据是典型的工厂数据。在每一例中均获得了良好的加工安全性、较快的硫化速度,降低了口型膨胀率(用拉伸永久变形度量),提高了老化后性能保持率。

除了一段混炼排胶温度降低以适应溴化丁基橡胶的要求外,工厂混炼采用的方法与

表 8 物理性能

	B268(对比)			
	1	2	3	
门尼焦烧(150℃),min				
Δ5	9.9	11.5	7.5	11.0
Δ10	13.9	13.3	10.0	15.4
流变仪数据(190℃,1°弧)				
M _L ,dN·m	9	9	10	14
M _H ,dN·m	29	28	20	23
t ₉₂ ,min	2.0	2.1	2.4	3.6
t ₅₀ ,min	5.7	3.0	3.4	5.1
t ₉₀ ,min	18.4	5.1	5.5	8.4
硫化胶性能[190℃×(t ₉₀ +2)min]				
邵尔 A 型硬度,度	61	61	61	63
拉伸强度,MPa	14.1	15.4	15.1	11.5
300%定伸应力,MPa	6.4	5.7	5.8	6.0
扯断伸长率,%	600	730	700	680
300%拉伸永久变形,%	15.6	3.1	3.1	3.9
177℃×48h 热空气老化后				
邵尔 A 型硬度,度	71	86	80	78
拉伸强度,MPa	6.7	9.1	9.4	8.6
300%定伸应力,MPa	—	7.4	7.6	8.2
扯断伸长率,%	270	380	390	330
300%拉伸永久变形,%	断裂	17.5	10.9	14.1

普通二段或三段混炼法相同。

采用二段混炼还是三段混炼取决于现有混炼设备和所用炭黑品种,但是在每一例中混炼的段数和周期时间都与普通丁基橡胶胶料相同。

应当严格遵循挤出准则。这种聚合物追逐冷金属的趋势要求螺杆温度定得比机筒低。挤出速度和温度要设定得使挤出胶坯内部最高温度为 110℃。由于硫化速度非常快,因此挤出胶坯必须尽可能快地冷却至室温,而且存放期不得超过两周。

在工厂试生产中挤出胶坯的硫化在 180—215℃下进行。最佳硫化温度为 190—195℃。在这一温度下硫化速度最快,胶料流

(下转第 44 页)

(上接第 40 页)

动性最好,硫化时间通常比普通丁基橡胶短 10%—20%。

由于保密需要,不能在此透露胶囊种类和耐热寿命改进情况的实际工厂数据。但可以说,所有规格和型号的数千条胶囊都通过了考验,只要胶料加工适当,平均耐热寿命可提高 30%—100%。

4 结论

使用溴化(异丁烯和对-甲基苯乙烯)共

聚物代替丁基橡胶并采用改进的硫化体系可明显改善耐热空气和蒸汽老化性能,提高耐屈挠龟裂性能,降低热胀大率,大幅度地延长硫化胶囊的使用寿命。

进一步的研究工作将针对进一步改善焦烧安全性、改善大型胶囊的模压硫化性能,提高挤出速度和改善非树脂硫化体系。

参考文献(略)

译自美国“Rubber World”,
211[2],19—21(1994)