

技术讲座

充气轮胎配方设计

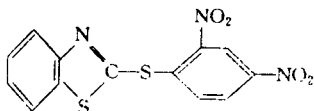
第14讲 子午线轮胎用原材料(下)

谢遂志

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

4 促进剂

子午线轮胎基本使用炉黑,因此促进剂以迟延性次磺酰胺类促进剂为主,并用部分噻唑类或其衍生物;亦可根据性能需要,并用少量超速促进剂,如秋兰姆类促进剂(秋兰姆在胶料中的喷霜极限量为0.8份)。次磺酰胺类促进剂主要使用DZ, NOBS, CZ, NS和DIBS。其中以吗啉基为基础生产的次磺酰胺类促进剂(如NOBS)与空气中的氧化氮结合会生成亚硝胺化合物,有害健康,因此国外一些公司已用NS代替NOBS。最近孟山都公司又推出一种新促进剂——TBSI[N-叔丁基-双(2-苯并噻唑次磺酰胺)]代替NS+CTP,其特点是焦烧时间长,硫化速度慢,抗硫化返原性好,在过硫化和高温硫化后性能保持率高,且不产生亚硝胺。噻唑类促进剂主要使用DM和M,秋兰姆类促进剂常用TMTD和TMTS。促进剂DNBT是引进子午线轮胎技术中使用的一种噻唑类促进剂,它是促进剂M的衍生物,化学名称为2-(2,4-二硝基苯基硫代)苯并噻唑,结构式为



密度为 $1.16\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。DNBT能改善耐老化性能,提高胶料与帘线或金属的粘合力,但单独使用时有减慢硫化速度和定伸应力低的缺点,因此实际使用时可与少量秋兰姆类超速促进剂并用。

据介绍,国外用促进剂粉末细度一般不小于180目,而国内为100目,而且其促进剂

一般经油处理后造粒,便于自动称量,不污染环境,同时对促进剂CZ和NOBS有控制游离胺值的要求,而国内不控制。游离胺值大,对胶料机械性能的影响波动范围广。另外应用于聚酯胎体配方时应注意不用能促进聚酯帘线胺解的促进剂。

5 防老剂

子午线轮胎常用防老剂主要有对苯二胺类防老剂、酮胺类防老剂和物理防老剂三类。

(1)对苯二胺类防老剂。对苯二胺类防老剂是轮胎最常用的,子午线轮胎主要使用4010NA和4020两种防老剂。4010因易喷霜(喷霜极限为1份)及其综合性能不如4010NA和4020,故很少使用。另外,国外在钢丝帘布胶和高速轮胎胎冠胶中使用防老剂3100。3100是二芳基对苯二胺的混合物,为抗臭氧、抗疲劳裂口及抗金属老化的长效型防老剂,但初期抗臭氧老化性能不如其它对苯二胺类防老剂,故需与其它抗臭氧剂并用而起到长期抗臭氧老化的作用。

(2)酮胺类防老剂。最常用的酮胺类防老剂是RD和BLE。这类防老剂通常与防老剂4010NA或4020并用可获得极佳的综合防老化性能,广泛应用于子午线轮胎。BLE有液状和固状两种,与纤维骨架材料有较好的粘合性能,常用于与纤维帘布粘合的胶料中。

(3)物理防老剂。子午线轮胎主要使用微晶蜡作物理防老剂。微晶蜡与石蜡都属长链烃化合物,其主要区别见表6。

微晶蜡因组成、性能不同而有多种牌号,

表 6 石蜡与微晶蜡的性能比较

项 目	石 蜡	微晶蜡
分子量	360—420, 含 C ₂₆ —C ₃₀	500—1000, 含 C ₃₀ —C ₇₀
分子结构	主要为直链, 少量芳烃	大部分为支链, 环化物多, 直链较少
结晶结构	由熔融蜡或溶液中结晶后形成大而完好的晶体, 晶态清晰	由熔融蜡结晶, 呈小的不规则晶体; 由溶液结晶, 不能形成完好的结晶
颜色	白色	黄色
粘度	低	高
熔点, °C	48.9—51.1 质地硬	65.5 以上 质地软
98.9°C 赛氏通用粘度, s	40—50	70—100
100°C 折光指数	1.430—1.433	1.435—1.445
制法	由轻质润滑油及石蜡馏分分离制得	由高分子量石油残留物用溶剂分离法制得

国内某公司采用的有英国 ASTOR 公司生产的 OKERIN1987H, 如表 7 所示。

国内抚顺石油化工研究院研制的 D 型蜡、P 型蜡均接近国外产品指标, 它们与荆门微晶蜡 RP-3 均可用于子午线轮胎生产。

国产微晶蜡技术指标如表 8 所示。

6 硫化剂和防焦剂

6.1 硫化剂

子午线轮胎主要硫化体系除普通硫化剂及促进剂外, 还有不溶性硫黄、能释放出活性硫的 DTDM 和氧化锌-80 等。

(1) 不溶性硫黄。不溶性硫黄不溶于溶剂和橡胶, 在胶料中不会形成饱和溶液而喷出胶料表面产生结晶, 造成喷霜, 因此成为子午线轮胎的重要硫化剂。但不溶性硫黄不稳定, 在一定条件下可转变为可溶性硫黄。不溶性硫黄转变成可溶性硫黄的活化能为 40kJ·mol⁻¹, 速度常数为 0.118s⁻¹。极限混炼温度为 118°C。低于此温度, 不溶性硫黄占主导

表 7 ASTOR 公司 OKERIN 1987H 的技术指标

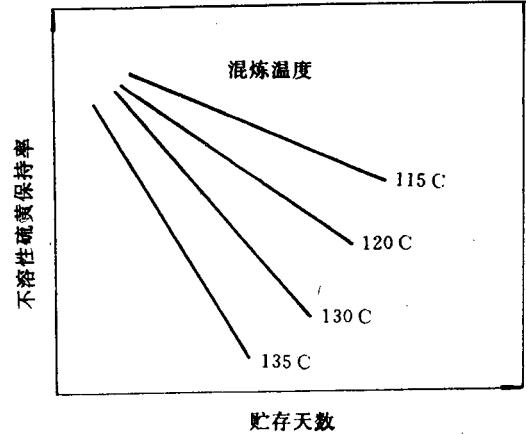
项 目	指 标
组分	56%—66% 直链烃与 34%—44% 支链烃混合物
外观 (同标准样品相比)	白色或浅绿色, 粒状
凝固点, °C	61—67
100°C 运动粘度, ×10 ⁻⁶ m ² ·s ⁻¹	5.5—7.5
100°C 折光指数	1.4250—1.4350
灰分, %	≤0.1
气相色谱, %	
C ₂₅ —C ₂₉	18—26
C ₃₀ —C ₃₄	36—48
C ₃₅ —C ₃₉	18—26

表 8 国产微晶蜡技术指标

项 目	D 型蜡	P 型蜡
外观	黄色粒状	白色粒状
凝固点, °C	60—66	60—66
显微控制	主要为微晶	—
灰分, %	≤0.1	≤0.1
矿物改性 (加 H ₂ SO ₄), %	≤0.01	—
粘度 (100°C), Pa·s	—	5—7

地位; 高于此温度, 可溶性硫黄占主导地位, 如附图所示。随着混炼温度升高, 混炼时间延长, 不溶性硫黄的保持率减小。碱性促进剂 (如 CZ) 及炭黑对不溶性硫黄转变为可溶性硫黄有催化作用。因此, 使用不溶性硫黄时, 混炼加硫黄温度应严格控制在 100°C 以下。

国内生产的不溶性硫黄全部能满足引进技术要求。它最早是由化工部北京橡胶工业研究设计院开发成功的, 主要分为充油和非充油两大类。与非充油不溶性硫黄相比, 充油不溶性硫黄存放期长, 在胶料中分散性好, 价格昂贵。上海京海化工厂生产的系列不溶性硫黄性能见表 9。



附图 混炼温度对不溶性硫黄保持率的影响

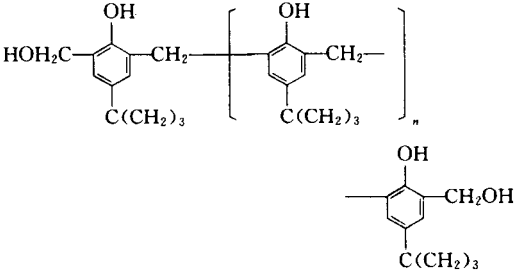
表 9 国产不溶性硫黄的性能对比

项 目	充油型				非充油型	
	IS-6005	IS-6010	IS-6033	IS-7020	IS-60	IS-90
外观	黄色粉末	黄色粉末	黄色粉末	黄色粉末	黄色粉末	黄色粉末
不溶性硫黄, %	60	60	60	70	60	90
元素硫, %≥	94	89	66	79	99.5	99.5
油, %	4—6	9—11	32—34	19—21	—	—
酸(按 H ₂ SO ₄ 计), %≤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
灰分(750℃)						
%≤	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
加热减量(60℃)						
%≤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
细度(150μm)						
%≤	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30

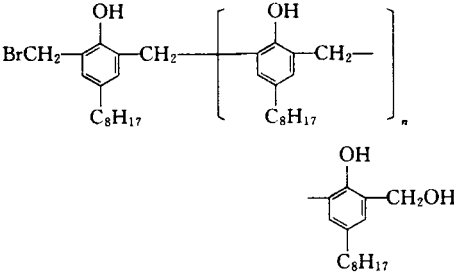
(2)DTDM。DTDM 是 4,4'-二硫代二吗啉,一种硫给予体,在胶料中溶解度较大,不易喷霜,可作促进剂或硫化剂使用,与其它硫化体系并用组成半有效硫化体系。主要技术指标为:外观 白色至微黄色不飞扬粉末,熔点 ≥118℃,灰分 ≤0.5%,加热减量

(70℃×2h) ≤0.5%。一般用于胎面胶和 BIIR/NR 并用的胎侧胶或气密层胶中。

(3)树脂硫化剂。子午线轮胎用树脂硫化剂主要有 101 树脂和 201 树脂。101 树脂又称 2402 树脂,化学名称为对叔丁基苯酚甲醛树脂,结构式为



软化点在 80℃以上,北京永乐店化工厂生产。201 树脂化学名称为溴化对叔辛基苯酚甲醛树脂,结构式为



软化点为 75—85℃,溴含量为 4%—5%。树脂硫化剂在橡胶分子中形成键能较高的 C—C 键,其硫化胶耐热性能好,主要用于制造子午线轮胎的 IIR 硫化胶囊。应用时需加少量活性剂。活性剂多为含卤化合物,种类较多,一般采用 CR 或 HIIR 作活性剂,综合性能较好。

(4)氧化锌-80。氧化锌-80 由 80%的间接法氧化锌加 20%分散剂和粘合剂组成,主要用于无内胎载重子午线轮胎中。

6.2 防焦剂

防焦剂不仅延长焦烧时间,保证加工安全,而且它的存在使胶料在硫化前有足够的时间渗透到骨架材料中去,有利于橡胶与骨架材料的粘合和防止钢丝的锈蚀,因此是子午线轮胎胶料必不可少的配合剂。子午线轮

胎中使用的防焦剂主要是CTP。CTP的缺点是价格昂贵,而且用量较大时会出现喷霜,应用时应控制用量。另一种较好的防焦剂是HTM,它是孟山都公司开发的三嗪类防焦剂的典型代表,其组分含有36%的N,N,N',N',N'',N''-六(异丙基硫代)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺。HTM能有效地延长门尼焦烧时间和迟延硫化起步时间,对硫化速度和硫化胶物理机械性能基本没有影响,在BR中的效果与CTP相同,在NR中比CTP更有效,国内尚未生产。

7 加工助剂

加工助剂是改善胶料加工性能的配合剂,轮胎用加工助剂应具有的特性是:①降低聚合物的弹性复原性,提高胶料的塑性、自粘性和互粘性;②有助于胶料流动和配合剂的分散;③降低能量消耗;④不影响胶料最终物理机械性能;⑤用量少。能达到上述目的的加工助剂主要有石油系油类增塑剂、化学塑解剂、脂肪酸皂类增塑剂、均匀剂、增粘剂和其它助剂。

(1)石油系油类增塑剂。油类增塑剂也称软化剂(操作油),广泛应用于橡胶工业。它分芳烃油、链烃油(石蜡系油)和环烷油三类。其中芳烃油加工性能最好、价格较低,国内外子午线轮胎均采用高芳烃油作增塑剂。高芳烃油的技术指标要求见表10。

国内天津大港油田、吉化江南炼油厂等生产的高芳烃油基本可以满足子午线轮胎的要求。

(2)化学塑解剂。化学塑解剂是在生胶塑炼或混炼过程中加入的,能有效降低胶料门尼粘度。

子午线轮胎用NR比例较大,而且NR门尼粘度较高,生胶在运输和贮存过程中门尼粘度还会升高,加上子午线轮胎某些部件含炭黑量高使门尼粘度更高,甚至有的部件门尼粘度〔ML(1+4)100℃〕高达100,

表10 高芳烃油技术指标要求

项 目	技术指标
密度(15℃), $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.000—1.016
粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$	
60℃	12.1—15.0
99℃	2.4—2.7
粘重常数	0.958—0.977
苯胺点,℃	≤ 35
闪点,℃	≥ 200
凝固点,℃	≤ 15
加热减量(120℃),%	≤ 0.7
水分,%	≤ 0.1
灰分,%	≤ 0.01

十分困难。如果混炼、挤出时能耗大、生热高,就造成半成品表面不光滑、尺寸不稳定、焦烧、喷霜、不粘,乃至影响成品轮胎质量。因此在子午线轮胎生产中,使用塑解剂来降低门尼粘度、提高生产效率、降低动力消耗是必不可少的。

化学塑解剂主要有芳香烃硫醇类、芳香胺类、磺酸及其衍生物、五氯硫酚和二硫代二苯甲酰胺。这些塑解剂可单独使用,但大多是与活性剂或/和分散剂并用,用于子午线轮胎效果较好,使用较广泛的是五氯硫酚。国外常用的是Renacit VII(拜耳公司产品)。国内开发的化学塑解剂有两类:一类是有机二硫化物类,其低温塑解效果不如五氯硫酚,价格贵;另一类是五氯硫酚与分散剂、活性剂的混合物,价格便宜。国内子午线轮胎用的品种属后一类。武汉涇河化工厂已有生产,牌号为SJ-103,引进技术用的塑解剂B就属此类(可用SJ-103替代),SJ-103的技术指标为:氯 26%—30%,硫 5%—7%,灰分 40%—45%,65℃加热减量 $\leq 1.0\%$,细度 $90\mu\text{m}$ 筛余物 $\leq 1.0\%$ 。

加塑解剂有两种方式:一种是专门制塑炼胶时加;另一种是胶不需塑炼,直接在混炼前期加。后种方式比前种方式好。单独塑炼

时加塑解剂,存在如下问题:在高速密炼条件下,塑炼时间达1min多,温度可达150℃,这时塑解剂没有足够时间分散(还未充分发挥作用),因此离塑解剂很近的生胶在其作用下很快断裂成“糖浆”状的低分子部分,它们好像润滑剂那样阻止余下的高分子部分进一步断裂;采用低速塑炼时,虽然不会出现高速密炼的问题,但要获得相似的粘度,所需时间和动力消耗与机械塑炼差不多。在混炼前期加塑解剂,当然也会很快形成低分子部分,但它会被炭黑吸附,不存在上述问题。但必须注意:①在加入其它配合剂之前,要有足够的时间使其分散(高速混炼,需要1—1.5min)。例如,在转速为 $50r \cdot \min^{-1}$ 、压砵压力为689kPa的密炼条件下,一般混炼工艺为:生胶和塑解剂 $\xrightarrow{1.5\min}$ 炭黑、油和粉料(硫化剂和促进剂除外) $\xrightarrow{3\min}$ 排料。子午线轮胎生胶多为SMR10和SMR20,一般不需塑炼;需要加塑解剂时,可以采用这种方法。②塑解剂用量要大些,即需0.3—0.5份(正常塑炼用量一般为0.05—0.15份);使用标准NR时,可以低些,即约为0.1—0.2份。

国内除武汉外,沈阳有机化工二厂也生产化学塑解剂,其产品品种有:塑解剂 R_1 ——五氯硫酚+活性剂、分散剂,塑解剂 R_2 ——五氯硫酚锌盐+硬脂酸+石蜡,塑解剂 R_3 ——五氯硫酚锌盐+活性剂,塑解剂 R_4 ——五氯硫酚锌盐+活性硬脂酸+石蜡。

(3)脂肪酸皂类增塑剂。脂肪酸皂类也是一种有效降低胶料门尼粘度的助剂,具有如下特点:①降低门尼粘度的效果比使用化学塑解剂更佳,但用量较大;②配方中可以少用或不用脂肪酸类活性剂,以减轻低粘度时NR母炼胶的发粘程度;③它不像化学塑解剂那样催化橡胶分子断链,而是通过内润滑作用降低门尼粘度,故又称物理塑解剂;④分子链长度下降较少,混炼胶的强度较机械塑炼或单用化学塑解剂塑炼的生胶强度约高

10%。

增塑剂A就是一种不饱和脂肪酸锌盐的混合物,常用于高炭黑填充的子午线轮胎部件。国外产品有高分子脂肪酸锌皂的混合物Struktol A 60和Struktol A50P(Schill & Seilacher公司),不饱和脂肪酸锌盐及润滑剂Dispergum) T (Deutsche Delfabrik GmbH),较高分子量的不饱和脂肪酸锌盐混合物Aktiplast PP(Rhein Chemie公司)等,武汉泾河化工厂已有生产。

据报道,脂肪酸皂与化学塑解剂并用可以获得更好的塑化效果。常用体系为脂肪酸锌皂的混合物/五氯硫酚类并用。

(4)均匀剂。均匀剂又称分散剂,其作用是帮助胶料流动和配合剂分散,在并用胶中帮助胶与胶之间及填料在各胶相中均匀分布,缩短混炼时间,降低能耗。国外已广泛使用,国内使用较少。均匀剂是一种低分子量聚合树脂的混合物,主要分两类:一类是深色的高芳烃基物质,稍有污染性,如Struktol 40MS(MS表示污染);另一类是极性较小的琥珀色树脂物质,没有污染性,如Struktol 60NS(NS表示非污染)。

两种在溶解度和粘度方面相差较大的橡胶很难制成均匀的并用混炼胶,加入两种分别与不同橡胶相容的增塑剂,可以有效改善并用胶的均匀性,但易发生迁移和喷霜。为克服喷霜,并保持均化作用,需使用含有相类似较高分子的增塑剂,即树脂均匀剂。表11列出生胶、增塑剂与均匀剂溶解度参数。

山西化工研究所已研制出 FR_1 ,SR和 FR_2 等分散剂。 FR_1 是脂肪类化合物与脂肪酸钙皂的混合物,SR是高级脂肪类化合物与脂肪酸锌及无机填料的混合物, FR_2 是高级脂肪类化合物与脂肪酸酯及惰性填料的混合物。

国外均匀剂品种牌号有:Rhenosin 145(Rhein Chemie公司)和Rhenosin 260均为不饱和低聚物;Struktol

表 11 橡胶、增塑剂和均匀剂溶解度参数比较

溶解度 参数	橡胶	增塑剂	均匀剂
11.0	PU	极性酯类	}MS
	NBR(高丙烯腈)	高极性酯类	
	NBR(中丙烯腈)		
10.0	NBR(低丙烯腈)	低极性酯类	
	CR		
	SBR		
	NR		
	BR		
9.0	IIR	环烷油类	
	EPDM	链烃油类	
	EPM		

40MS 和 Struktol 40MS Flakes, 为链烷烃、环烷烃及芳烃树脂的混合物。

均匀剂、分散剂在国内使用目前还不普遍, 尚需进行应用研究。

(5)增粘剂。增粘剂是增加半成品部件之间粘合性的助剂。由于子午线轮胎的发展, 国内已广泛使用。主要品种有: 对叔辛基酚醛树脂(C₈)、对叔丁基酚醛树脂(C₄)、C₅ 石油树脂、氧茛树脂、萘烯树脂、碳氢粘合树脂、改性松香(松香与萘烯树脂混合物)和苯乙烯-茛树脂等, 其中以烷基酚醛树脂粘合性能及综合性能较优, 子午线轮胎主要使用这类增粘剂。其主要品种的技术指标列入表 12。太原有机化工厂、上海橡胶助剂厂和青岛助剂厂均有生产, 并能满足国内子午线轮胎生产需要。目前已生产出系列产品, 见表 13。

(6)其它助剂。其它助剂包括隔离剂、脱模剂、外胎内外喷涂剂和溶剂等, 也是子午线轮胎生产中不可缺少的助剂, 都有严格的指标要求, 否则就会带来问题。例如, 外胎内外喷涂剂不适宜, 会造成硫化窝气和成品外观缺陷。溶剂汽油以庚烷代替, 可改善溶解性并减少环境污染。除溶剂外, 这些助剂大多由滑

表 12 烷基酚醛树脂主要技术指标

项 目	对叔丁基酚醛 树脂(C ₄)	对叔辛基酚醛 树脂(C ₈)
外观	与对比样相同	黄色至浅褐色 块状
软化点, C	143—157	≥90
酸度, mg(KOH) · g ⁻¹	<60	32
灰分, %	≤1.0	≤0.15
游离酚, %	≤2.0	≤2.0
羟甲基, %	—	≤0.1
红外光谱	与对比光谱相同	—
硫化胶性能(150 C × 30min)		
密度, Mg · m ⁻³	1.108—1.124	—
邵尔 A 型硬度, 度	56—60	—
拉伸强度, MPa	15.5—18.5	—
300%定伸应力, MPa	5.7—7.5	—
扯断伸长率, %	550—650	—

表 13 国内酚醛增粘树脂生产厂及其产品牌号

名 称	牌 号	软化点, C	生产厂
对叔丁基酚醛 树脂(C ₄)	TDN204(I 型)	130—142	太原有机化工厂
	TDN204(Ⅱ型)	143—157	太原有机化工厂
	TKB-130	130—144	青岛助剂厂
	TKB-140	144—157	青岛助剂厂
对叔辛基酚醛 树脂(C ₈)	TXN-203	85—100	太原有机化工厂
	TKB-120	120—144	青岛助剂厂
	TKO-70	70—85	上海橡胶助剂厂
	TKO-80	80—95	上海橡胶助剂厂
	TKO-90	90—105	上海橡胶助剂厂
	TKO-100	100—120	上海橡胶助剂厂
	TKO-110	110—140	上海橡胶助剂厂

石粉、云母粉、陶土、中性肥皂、硬脂酸锌、甘油、油酸等物质制造, 国内基本可以供应。