

# 高使用寿命的轮胎硫化胶囊

Tracey D S 著 王名东摘译 涂学忠校

**摘要** 由于轮胎硫化胶囊的使用条件非常苛刻,因此其使用寿命很难维持长久。以异丁烯为单体的 IIR 具有优异的耐高温、抗氧化、抗水解性能。但是一旦大分子主链上有不饱和烯烃存在的话,就会影响其抗长期氧化的性能。用 Exxon 公司提供的特种聚合物 EXXPRO™替代 IIR 生产硫化胶囊,其使用寿命明显提高。

使用 IIR 生产轮胎硫化胶囊是长期以来橡胶界的共识。以异丁烯为单体的 IIR 通过一种聚烷基酚醛树脂进行交联后,可以获得优异的耐高温、抗氧化、抗水解性能。然而,一旦当大分子的主链上有不饱和烯烃存在的话,势必将影响材料抵抗长期氧化侵蚀的能力。随着轮胎硫化温度提高和硫化时间的缩短,胶囊寿命下降。其结果是导致轮胎生产厂家因胶囊破损而使轮胎废次品增多,而且用来更换胶囊的停机时间也增多。

用 Exxon 公司出品的 EXXPRO 3035 橡胶(溴化异丁烯/对甲基苯乙烯共聚物)替代 IIR 生产胶囊,其使用寿命显著提高。

EXXPRO 橡胶完全饱和的主链结构能够提供高耐热、抗氧化和抗机械损伤性能。聚合物网络中的溴与氧化锌结合后不必再添加其它有机或无机卤化物来促进树脂的反应。本文将介绍该种聚合物及其配方组成,并讨论其加工条件及制品的性能。

## 1 溴化异丁烯/对甲基苯乙烯共聚物

异丁烯基弹性体的耐热氧化性能历来就非常优异。这是由其大分子主链上的高度饱和和结构所决定的(见图 1)。IIR 的交联是通过 1,4-异戊二烯在大分子链上提供少量的不饱和组分完成的。

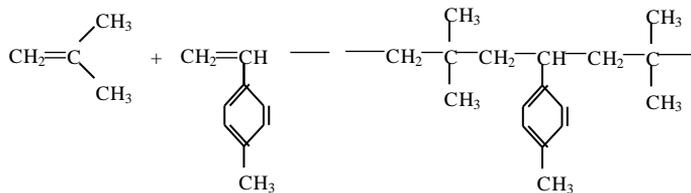


图 1 异丁烯/对甲基苯乙烯共聚物

使用溴化异丁烯/对甲基苯乙烯共聚物将明显提高胶囊的热屈挠性能。当树脂用量达到 10 份时胶囊的硬度很高,会导致屈挠寿命下降。最佳的树脂用量范围为 5~7 份。

### (1) 促进剂 DM

促进剂 DM 常用于胶囊的树脂交联。低配合量的促进剂 DM 可以提高树脂交联胶料的交联度,但降低屈挠寿命。高配合量的促进剂 DM 会产生较少的碳-碳交联键,其

结果将导致胶囊在使用过程中胀大。为了满足各性能间的平衡,促进剂 DM 的用量范围应控制在 0.8~1.6 份,而最佳用量范围应控制在 1.0~1.4 份左右。

### (2) 氧化锌

氧化锌常用于催化树脂硫化。但当其用量达到 1 份时才会发生作用,但反应将是很慢的,而且也不完全。当用量超过 5 份时,除了增加配方成本外不会再有任何用处。最佳

的用量范围为3~5份,当用量达到5份时胶料的耐屈挠疲劳性能稍有提高。

### (3) 硬脂酸

硬脂酸不仅参与催化反应,而且还可以充当加工助剂。推荐用量范围为0.5~1.0份。用量低于0.5份将导致硫化反应不完全,而用量高于1.0份则会降低焦烧安全性。

### (4) 羟基碳酸铝镁

DHT4A2 或 Hysafe 510 可以用来控制 EXXPRO 胶囊胶料的焦烧时间。推荐用量范围为0.8~1.4份,最佳用量范围为1.0~1.2份。

### (5) 硫黄

硫黄硫化 EXXPRO 橡胶的反应速度明显低于树脂或促进剂 DM 硫化的反应速度。因此在初期的交联中它并不起作用,但树脂或促进剂 DM 所形成的交联键遭到破坏后,硫黄可用来生成新的交联键。推荐用量为0.75~1.5份。

推荐的基本配方参见表1。

表1 用 EXXPRO 制作轮胎硫化胶囊的配方 份

组 分	B268 配方	EXXPRO 配方
IIR B268	100	0
EXXPRO 3035	0	100
炭黑 N339	55	55
蓖麻油	5	0
玉米油	0	8
石蜡	0	2
烷基酚醛树脂 SP1045	10	7
氧化锌	5	5
W 型 CR	5	0
促进剂 DM	0	1.4
硫黄	0	0.75
DHT4A2(羟基碳酸铝镁)	0	1.1
硬脂酸	0	0.5

这些配方是经过一系列精细的调整才得到的,是可以满足每个工厂生产条件及其最终使用要求的最佳配方。因为其配方设计的指导思想就是既能够支持所有不同的使用要求又能够满足不同工厂的设备条件。这些调整是按需进行的,还推荐采用将在下一节讨

论的加工准则。

## 2 EXXPRO 橡胶的加工

### 2.1 在密炼机中的混炼

对于用 EXXPRO 橡胶制作的轮胎硫化胶囊胶料,在密炼机中混炼时至少要采用两段混炼。而实际的混炼段数既要考虑密炼机的工作条件,又要考虑选用的炭黑类型,目的是要使炭黑和硫化配合剂获得尽可能好的分散。因此,如果密炼机因磨损而使间隙增大,则需要更多的混炼段数。另外,如果为了提高热传导率而使用了乙炔炭黑,则也有必要增加混炼段数以达到良好的分散(表2和3)。

一段混炼由至少30s的生胶塑炼以及加入炭黑和油后的混炼组成。此段的投料量比相同密度的NR混炼胶要多10%。如果密炼机的转子、内壁和料门都有温度控制系统,则建议转子、内壁的温度设定在65℃,

表2 两段混炼

加料顺序	工艺条件	控制条件
一段		
生胶		0 s
炭黑、油		30 s
排料		160~170
	投料量比同密度的NR混炼胶多10%	
	密炼室壁温 65	
	转子温度 65	
	料门温度 70	
	禁止使用硬脂酸盐浸渍	
终炼		
1/2 母胶、硫化剂、1/2 母胶		0 s
排料		105
	尽可能地快速冷却	
	投料量为密炼机容量的80%	
	密炼室壁温 20~30	
	转子温度 20~30	
	料门温度 30~35	
	禁止使用硬脂酸盐浸渍	
	最多使用两周	
	不得拉伸	

注:硫化剂包括树脂、硬脂酸、DHT4A2、促进剂DM和硫黄。

表 3 多段混炼

加料顺序	工艺条件	控制条件
一段		
生胶		0 s
2/3 炭黑、油		30 s
排料		160 ~ 170
二段		
母胶、1/3 炭黑		0 s
排料		130 ~ 140
	投料量比同密度的 NR 混炼胶多 10 %	
	密炼室壁温 65	
	转子温度 65	
	料门温度 70	
	禁止使用硬脂酸盐浸渍	
终炼		
1/2 母胶、硫化剂、1/2 母胶		0 s
排料		105
	尽可能地快速冷却	
	投料量为密炼机容量的 80 %	
	密炼室壁温 20 ~ 30	
	转子温度 20 ~ 30	
	料门温度 30 ~ 35	
	禁止使用硬脂酸盐浸渍	
	最多使用两周	
	不得拉伸	

注:同表 2。

料门的温度设定在 70 。本段的排料温度应控制在 160 ~ 170 。混炼时间需视配方和所选用的转子转速而定。如果还要增加其它段的混炼以获得最佳的分散,那么密炼机的温度设定和投料量也可采用一段的工艺条件。一般情况下,排胶温度稍微偏低一些,为 130 ~ 140 。

终炼包括所有的硫化剂(树脂、促进剂 DM、氧化锌、硬脂酸、DHT4A2 和硫黄)。其中唯一的例外是可以在前一段(但不得是第一段)加入硫黄,条件是其排胶温度为 125 或更低。终炼段的投料量一般为密炼机容积的 80 %。此段的内壁和转子温度应控制在 20 ~ 30 ,而料门温度为 30 ~ 35 。硫化剂要在头一半母胶加入密炼机后投入,随后加入另一半母胶。排料温度应控制在 105 左右,不要超过 120 。混炼胶应尽可能快地冷却至室温。建议浸渍选用陶土或皂类隔

离剂,而不用硬脂酸类物质,因为它会影响和降低焦烧安全性。应严格控制终炼胶的停放时间(最长为两周,夏季建议为一周)。建议不要对混炼胶施加应力,因为这样会明显延长胶料的热历程,并降低胶料焦烧安全性。

## 2.2 挤出的准备

对于热喂料挤出而言,无论是为模压硫化制作胶片还是为注压硫化准备胶条,开炼机的台数都要尽量地少,辊筒上的胶料要尽量地少,胶料在辊筒上的热炼时间要尽量地短。热炼的关键在于破胶并尽快使胶料升温,然后将其喂入挤出机。如果胶料包后辊,就要设法降低前辊辊温,因为该胶料包冷辊。供给挤出机的胶条温度最好保持在 75 ~ 85 ,并尽可能不夹带空气。

对于冷喂料挤出,最重要的是不要在所喂胶料中夹带空气。所喂胶料应该是胶条而不能是折叠的厚胶片。胶条应当一个接一个的擦起来以向挤出机提供充足的胶料。如果把整幅的宽胶片直接喂入挤出机,那么胶片将在两边形成皱褶以致于为空气夹带入挤出机创造了条件,最终将会在挤出制品型材中出现气孔并在胶囊中形成砂眼。

挤出机的温度设定只要能满足机内胶块或胶条的温度上限达到 115 即可。建议螺杆的起始点温度为 20 ,喂料口为 35 ,机筒和机头为 32 。为了达到以上温度条件,挤出速度必须低于 IIR 的常规值。喂料要充足,以便填满挤出机。如果挤出机供胶中断,那么将有大量空气夹入挤出物。机头应保持高压,以消除挤出物中的气孔。挤出型材要迅速地冷却至室温以防止焦烧。如果胶条用于注压硫化,那么隔离剂最好选择陶土或皂类物质,一定不能用硬脂酸类材料。回收的不合格胶料的掺用比例最好不要超过 10 %,而且要立即使用(不能堆积和停放)。我们建议不要在挤出机头上加滤网,因为这样会导致胶料温度过高。挤出型材应在两周内用完,建议最好在一周内用完。

### 2.3 模压硫化

EXXPRO 胶料的模压硫化与一般 IIR 相比,除了硫化时间和温度上的差别外没有什么不同,只是 EXXPRO 的胶条不得预热。胶条最好预接头,胶条接头在模具圆周上均匀地间隔开。硫化机闭合应十分迅速。生产轿车轮胎的硫化胶囊时,达到硫化全压的时间应控制在 20 s,而对于载重轮胎用的胶囊应控制在 30 s。用 EXXPRO 胶料制作的胶囊的硫化温度控制在 190 或以下,建议采用 185。硫化时间的制定要在使胶囊最厚部位不再产生气孔时再延长 2 min。

### 2.4 注压硫化

当采用注压硫化工艺生产胶囊时,必须要考虑快速硫化。注压硫化的口型设计建议采用单个大孔,而不要多个小孔的设计。这样做将消除表面的焦烧。应延迟预注压时间,以便使胶料在注压机中时间尽可能地短。由于这种延迟的良好起点,胶囊的硫化时间将缩短 2.5 min。注压时间应尽可能地快,20~30 s 是正常的。注压机的各段温度设定建议如下:螺杆 40,机筒 65,机头 90,螺杆转速  $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。胶囊硫化时间和温度的选择与前文所述的模压硫化相近。

### 2.5 后硫化

不要让胶囊猝然冷却,应该让其自然冷却至室温,而且在使用前也没有必要进行长时间的停放。

### 3 结论

用溴化异丁烯/对甲基苯乙烯共聚物代替 IIR,并对其硫化体系进行改良,结果表明,可以明显提高耐空气、耐蒸汽老化性能,改善抗屈挠龟裂性能,降低生热(表 4),而且明显提高胶囊的使用寿命(试生产产品的寿命比普通胶囊提高 10%~15%)。

表 4 物理性能

项 目	IIR 268 对比胶	EXXPRO
门尼焦烧(150 )/min		
$t_5$	9.9	7.5
$t_{10}$	13.9	10.0
硫化仪数据(190,摆角 1°)		
$M_L$ /(N·m)	0.9	1.0
$M_H$ /(N·m)	2.9	2.0
$t_{50}$ /min	2.0	2.4
$t_{50}$ /min	5.7	3.4
$t_{90}$ /min	18.4	5.5
硫化胶性能[190 $\times$ ( $t_{90}+2$ ) min 硫化]		
邵尔 A 型硬度/度	61	61
拉伸强度/MPa	14.1	15.1
300%定伸应力/MPa	6.4	5.8
扯断伸长率/%	600	700
300%拉伸永久变形/%	15.6	3.1
热空气老化后性能(177 $\times$ 49 h 老化)		
邵尔 A 型硬度/度	71	80
拉伸强度/MPa	6.7	9.4
300%定伸应力/MPa	—	7.6
扯断伸长率/%	270	390
300%拉伸永久变形/%	断裂	10.9

译自英国“Tire Technology International 1996”,P97~102

### 固特异越野跑气保用轮胎

英国《轮胎与配件》1997年9期62页报道:

固特异开始生产越野车辆用的跑气保用轮胎 Tracker EMT。这种轮胎可安装在普通越野车轮辋上,其操纵性能和乘坐舒适性可与普通轮胎相媲美。当 EMT 损坏或掉压时,操纵性能稍有变化,司机可感觉到这一变

化,但车辆仍可继续行驶 80 km。

这种轮胎胎侧比较坚固,气压比较低,只有 13.78 kPa(普通越野轮胎气压为 27.56 kPa),因此可提高耐爆破性而同时保持乘坐舒适性。这种轮胎一旦损坏,采用普通修理工艺很容易进行修理。

(涂学忠摘译)