

硫化轮胎的隔离润滑体系

王军

(青岛橡胶集团有限责任公司,山东 青岛 266041)

摘要:主要论述了在轮胎硫化的过程中,作为隔离润滑体系的轮胎内、外喷涂剂和胶囊涂覆剂的组成、功能特性及未来的发展趋势。介绍了喷涂剂的喷涂方法及在喷涂过程中常出现的问题。指出对于喷涂剂的研究,在考虑其性能特点的同时,还应考虑其操作的可行性和产生的副作用。

关键词:隔离润滑;内喷涂剂;外喷涂剂;胶囊涂覆剂;硫化胶囊

中图分类号: TQ330.38⁺7

文献标识码: A

文章编号: 1006-8171(2000)08-0451-05

隔离润滑体系在轮胎制造业中扮演着一个稳定的然而又是十分重要的角色。通常轮胎的隔离润滑体系包括在轮胎硫化中起润滑、脱模和隔离作用的内喷涂剂、外喷涂剂和胶囊涂覆剂3个部分。通常由可改善胶料在硫化过程中的流动性和脱模性的物质承担。要求具有一定的热稳定性和化学惰性,不腐蚀模具表面,在模具表面不残留分解物,并赋予硫化胎良好的外观,不影响轮胎的表面色泽和耐老化性能,不产生气体,无毒的特点。

轮胎隔离润滑体系的主要作用是:防止硫化过程中胶囊和硫化轮胎内表面发生粘合;在硫化过程中提供润滑性和排气性;防止未硫化轮胎硫化剂(如硫黄)向胶囊表面迁移,及高温、急剧屈挠的使用条件加速硫化胶囊的老化,从而降低胶囊的使用寿命;提高轮胎的内、外表面的外观质量,并有助于轮胎的硫化和脱模。

1 轮胎的喷涂剂

从轮胎工业的一开始,喷涂剂主要用于提高轮胎的外观质量和改善轮胎的硫化性能。最初的喷涂剂是各轮胎公司在生产厂房中自己配制的,一般是一些低掺杂物的溶液。那时对喷涂剂的唯一要求就是在轮胎硫化过程中提供润

滑性和排气性,而对轮胎的表面外观没有什么要求,因而大量使用了云母粉、滑石粉和陶土这些材料,也未考虑使用这些材料会对胶料本身,特别是对半成品部件接头牢固性有何影响。

在过去的三四十年中,轮胎工业发生了巨大的变化,生产的轮胎品种不再局限于斜交轮胎,而是生产出了半钢和全钢子午线轮胎。这种发展使得轮胎在均匀性、内外表面接头牢固性和内表面外观方面发生了巨大的变化。然而随着轮胎工业的日趋成熟,喷涂技术并未有所改观,仍沿袭以往惯用的方法。直到最近,才开始了一些这方面的新研究,包括轮胎质量、轮胎外观、轮胎均匀性、接头牢固性、硫化后轮胎的缺陷、硫化胶囊的寿命和模具的污染性等方面^[1]。

1.1 内喷涂剂

轮胎的内喷涂剂分溶剂型和水基型两类。

溶剂型内喷涂剂由硅酮溶液、云母/滑石粉、润滑脂、甲基化酒精和橡胶溶剂组成,其中固体质量分数为0.10~0.15。它具有挥发速度快和使用方便的优点,但成本较高(主要是溶剂价格高),劳动强度大,制品外观容易被油污,喷涂量大。另外,由于溶剂挥发性大,操作者长期与溶剂或溶剂蒸汽接触,对人体产生有害影响,而且都是碳氢化合物,达到一定浓度值时易燃、易爆。

水基型内喷涂剂分通用水基型和水基反应

作者简介:王军(1968-),女,山东青岛人,青岛橡胶集团有限责任公司工程师,学士,主要从事橡胶配方设计工作。

型两类。通用水基型内喷涂剂是目前常用的内喷涂剂,由硅酮乳液、云母/滑石粉、助分散剂和水组成,其中固体质量分数为 0.10 ~ 0.50,密度(25)为 1.3 ~ 1.4 Mg · m⁻³,加热减量(105)为 40% ~ 44%,24 h 的沉降量不大于 4%^[2]。因固体质量分数较大,使用前需进行搅拌。其具有非燃性(水基)、成本低、无毒、使用方便的优点,但污染性(由添加剂造成)大,劳动强度大,轮胎外观差,喷涂量大(一般单胎用量:载重轮胎 60 g,轿车轮胎 10 ~ 20 g)。

超高相对分子质量的硅烷分散体作为一种水基反应型内喷涂剂由超高相对分子质量的硅烷分散体、促进剂和交联剂组成,且各种成分均为反应型,不含云母和滑石粉,是一种可用水稀释的半透明的粘稠液体^[2]。密度(25)为 0.98 Mg · m⁻³,非挥发分质量分数为 0.80,闪点为 94 ,粘度为 0.05 ~ 1 Pa · s。具有无毒、无污染、非燃性的特点,使用安全,轮胎外观好,喷涂量小(一般单胎用量:载重轮胎 16 ~ 20 g,轿车轮胎 3 ~ 5 g),是今后隔离润滑体系的发展方向。但为了提高排气性和润滑性,可追加滑石粉、云母粉(追加的质量分数不大于 0.05)等添加剂。

轮胎中各种内喷涂剂的使用情况见表 1。

未来的内喷涂剂应具有以下特性:

(1)高度润滑性:在定型周期中,胶料在硫化胶囊上易于流动,防止定型时胎坯倾斜,从而使硫化轮胎均匀性较好,质量“均一”;

表 1 内喷涂剂使用情况

项 目	溶剂型	通用水基型		水基反应型 ³⁾
	自行配制 ¹⁾	自行配制 ¹⁾	预配制 ²⁾	
可燃性	可燃	不	不	不
制剂稳定性	不	不	是	是
污染性	是	不	不	不
健康问题	有	无	无	优
数量调节	不	不	优	可
干燥时				
间/ min	快	10 ~ 15	10 ~ 15	10 ~ 15
方便性	不	不	优	可
轮胎外观	差	差	可接受	优

注:1)加溶剂后方可使用;2)可直接使用;3)无滑石粉/云母粉。

(2)脱模性:在脱模过程中,轮胎能够完整、光洁、方便地与硫化胶囊脱离,使胶囊和轮胎内衬层之间的空气排出,减小轮胎产生缺陷的几率;

(3)非迁移性:减少硫化胶囊上可导致轮胎外观缺陷的填充物的堆积;

(4)延长硫化胶囊的寿命:减缓胶囊胶料邵尔 A 型硬度的增大;

(5)硫化轮胎的外观光洁;

(6)含硅组分的质量分数较小或不含硅组分:容易清理,减少在自动喷涂设备上轮胎的表面喷涂缺陷;

(7)无挥发性有机物成分:减少对环境的污染;

(8)稳定性:填料应处于乳液中,油不应悬浮于表面上,并能够延缓细菌的生长。

1.2 外喷涂剂

轮胎外喷涂剂分为溶剂型和水基型。溶剂型外喷涂剂成本高、易污染、易燃、易爆且挥发性大,对人体具有危害性,故现已基本不使用。水基型外喷涂剂是由填料和表面活性剂组成的黑色乳浊液,粘度低,密度(20)为 1.1 Mg · m⁻³,有轻微香味,pH 值为 5.5 ~ 6.5。

水基型外喷涂剂在模具上隔离时间长,干燥时间短,排气性和轮胎外观较好,可以提高轮胎的塑性(胎面)及胶料的流动性(胎圈),提高生产能力,降低废品率,并赋予轮胎良好的色胶鉴别能力,具有阻燃性,无污染,每条轮胎用量中的固体质量分数低,可以使硫化模具的清洁周期从 2 700 次增加到 8 000 次,降低了设备的投资。

未来的外喷涂剂应具有以下特性:

(1)高粘合性:接头区域橡胶和橡胶之间能够粘结,使接头区的拉伸强度等于或大于混炼胶的强度;

(2)排气性:使轮胎胎侧和金属模间的空气容易排出,减少缺陷来源;

(3)润滑性:胶料在模具表面易于流动,使轮胎与模具的设计尺寸相吻合;

(4)外观:提供理想的黑色度;

(5) 防止模具污染:避免物质在模具表面加速集结;

(6) 无挥发性有机物组分:减少对环境的污染;

(7) 环境安全性;

(8) 稳定性:填料应处于乳液中,油不应悬浮于表面上,并能够延缓细菌的生长。

1.3 应用与研究

喷涂剂的喷涂可采用刷子刷、压力罐手动喷涂、轮胎喷涂机自动喷涂和隔膜泵喷枪喷涂4种方法进行喷涂。

在喷涂过程中常出现的问题有:胎圈处喷涂隔离剂量不足,轮胎容易在胎圈处扭转,造成轮胎/胶囊破裂;中部未喷上隔离剂或喷涂量不足,胶囊与轮胎发生粘结而扭转,造成轮胎/胶囊撕裂;喷涂的隔离剂过多或不足,轮胎内部易产生气泡;喷涂量太多,云母粉等落在模具上,沉积到第2条轮胎上造成外来杂物。

轮胎喷涂操作中,必须不断搅拌喷涂剂,及时调整和控制喷涂量和喷涂机的空气压力及输送速率,并注意清理喷枪及过滤器,以免出现以上质量缺陷。

通常,一种好的喷涂剂必须具备上述的特性。然而这并不等于具备了以上所有特性的喷涂剂就能够使用,而没有其它方面的制约。如国外某一家公司曾要求以生产喷涂剂著名的Kalcor公司为其研制一种具有高度润滑性、无油污且硫化后外观光洁的轮胎内喷涂剂,Kalcor成功地为其研制出了一种符合所有设计参数的喷涂剂,然而在产品试验中,出现了与排气过量有关的质量缺陷^[1]。生产厂家以前采用的是常规的麻粒表面的硫化胶囊和填料填充量较大的轮胎内喷涂剂进行生产的,新研制的喷涂剂虽然可以使轮胎硫化后的外表面光洁,但因为填料质量分数较低,硫化时夹在胶囊和胎坯间的空气不容易排到排气线中,造成轮胎外观缺陷。要使胶囊具有排气性,就必须改变所有硫化胶囊排气线的设计,而这种对胶囊模具的改装费用相当大。另外,Kalcor公司还研制过一种无硅的高度润滑的硫化后表面光洁的内喷涂剂,配方中添加了填料、分散剂和乳化

剂,为赋予其长期的稳定性,粘度设在 $3\text{ Pa}\cdot\text{s}$,然而却因为粘度太高,不能使用压力罐喷涂。

以上种种情况表明,对轮胎喷涂剂的研究,不仅要考虑其性能,还存在操作可行性及是否会产生其他副作用的问题。随着生产技术的进步、重视程度的提高,一个好的喷涂剂产品的应用应具体到每一个生产厂的具体细节。当然,目前市场上的许多喷涂剂已经做了许多改进,所起的作用也越来越大,例如通过使用喷涂剂来防止定型时轮胎的翘起、减少轮胎外侧的杂物产生以及使用高粘合性的喷涂剂解决胎侧到胎面接头的牢固性问题等等。

2 胶囊涂覆剂

胶囊在硫化过程中,不可避免地要经历高温、急剧的屈挠、共硫化和胎坯中硫化剂的迁移等各种损害,频繁地更换胶囊势必降低效率,胶囊的寿命成为影响轮胎生产效率的一个主要因素。目前为了提高生产效率,轮胎的硫化温度有日趋提高的趋势,因此我们必须对硫化胶囊进行一些必要的防护,即对胶囊表面进行涂覆以适应轮胎高温硫化生产的需要。

作为硫化轮胎隔离体系之一的胶囊涂覆剂也有水基型和溶剂型之分。目前绝大多数使用的是水基型胶囊涂覆剂,它是由线型聚二甲基硅氧烷配制的,粘度为 $0.05\sim 1\text{ Pa}\cdot\text{s}$,化学组成为 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$,但其数量不足以提供连续几次以上的硫化润滑。润滑性和排气性均可通过添加各种填料如云母粉、滑石粉、陶土等混合制成的水溶性的硅酮乳液得到。胶囊涂覆剂既可以用于喷涂胎坯的内表面,又可直接用于胶囊上作为涂覆层。在胶囊和轮胎之间,胶囊涂覆剂和喷涂剂一起提供了优良的脱模润滑性和排气性。

未来的胶囊涂覆剂应具有的特点:

(1) 润滑性:定型时,胶料在硫化胶囊上容易流动,从而避免了胎坯发生倾斜,可以使生产的轮胎均匀一致;

(2) 脱模性:脱模过程中,轮胎可以从胶囊上完整地、光洁地、方便地脱离,减少轮胎外观缺陷;

(3) 延长胶囊的寿命:减少因热氧、急剧屈挠和轮胎内衬层硫化剂的迁移而造成硫化胶囊表面的老化龟裂和邵尔 A 型硬度的增大;

(4) 硫化轮胎的外观光洁;

(5) 防止模具污染:避免物质在模具表面集结;

(6) 对环境的安全性:无毒、无刺激性;

(7) 无挥发性有机物成分:减少对环境的污染;

(8) 稳定性:贮存稳定,无生物活性。

在硫化过程中,胶囊涂覆剂在胶囊和硫化胎坯的内衬层中间发挥作用的。胶囊涂覆剂硫化脱模润滑性的测定:将未硫化的卤化丁基橡胶内衬层胶片放在预先涂上涂覆剂的硫化过的胶囊样片上(样片尺寸为 150 mm × 150 mm × 20 mm,硫化条件为 190 × 20 min),在 182、2.5 MPa 下硫化 10 min 后,用 SP-101B 型滑移/剥离试验机测得静态和动态摩擦因数,测量一定的硫化周期后便可知涂覆剂的润滑性^[3]。表 2~4 所示的硫化胶囊和内衬层配方都是具有当前工业代表性的典型配方^[4]。

预处理后,干燥的胶囊涂覆层平均质量约为 55 g · m²。在多次连续的硫化周期后,透明的胶囊涂层逐渐变成半透明的白色涂层,最初

表 2 胶囊配方及物理性能

项 目	数据
配方组分用量/份	
IIR (EXXON 公司的 IIR268)	100
CR (W 型)	5
高耐磨炭黑 N330	55
蓖麻油	5
氧化锌	5
SP1045 硫化树脂	10
硫化仪数据 (190 × 20 min)	
t_{sl}/min	3.5
t_{90}/min	20
硫化胶性能 (190 × 20 min)	
邵尔 A 型硬度/度	68
300% 定伸应力/MPa	4.8
拉伸强度/MPa	12.8
扯断伸长率/%	720

注: * 美国专利 No. 3 031 423 蓖麻油的应用授予固特异轮胎橡胶公司。

表 3 载重轮胎内衬层配方

组 分	用量/份
BIIR	100
炭黑 N660	60
氧化锌	3.5
硬脂酸	1
氧化镁	0.5
芳烃油	5
烃类树脂混合物	3.5
辛基酚醛增粘树脂	2.5
硫黄	0.5
促进剂 DM	1.5

表 4 轿车轮胎内衬层配方

组 分	用量/份
CIIR	80
NR	20
炭黑 N660	60
碳酸钙	40
氧化锌	3.5
硬脂酸	1
石蜡油	4
烃类树脂混合物	9
辛基酚醛增粘树脂	3
硫黄	1.2
促进剂 DM	0.5

有弹性的涂层变成更软的凝胶状的稠体,容易被磨损,但这个过程所需要的时间相当长。

3 轮胎隔离润滑体系的发展过程及趋势

轮胎隔离润滑体系经历了一个由水基型-溶剂型-水基型的过程。最早使用水基型隔离润滑剂,但其挥发速度慢,生产技术水平低,使用性能差,特别是使产品的“均一”性差,而价格/性能比不适当,又没有立法来强制生产厂使用,轮胎制造厂为降低对其产品质量的损害,开始使用溶剂型喷涂剂。溶剂型喷涂剂的挥发速度快,对提高轮胎的质量有利,而且价格/性能比好,特别是可以提供“均一”的产品性能,但对健康和环境有不利影响。近年来,许多国家都对溶剂型喷涂剂加强了环保立法的限制^[5]。目前,水基型喷涂剂的生产技术也有了很大的突破,出现了成本更低、效果比溶剂型更好的产品,人们再次将眼光投向了水基型喷涂剂,最终

在 10 年前使水基型喷涂剂在工业方面的应用超过了溶剂型,成为大势所趋。

参考文献:

- [1] Ross G. Tire paints: a challenge of the 90s [J]. Rubber World, 1994, 209(6): 18-20.
- [2] 王 军. 内喷涂剂在轮胎硫化过程中的应用[A]. 见: 轮胎工业编辑部. 第九届全国轮胎技术研讨会论文集[C].

北京: 轮胎工业编辑部, 1996. 251-253.

- [3] Eric C S. Silicone rubber bladder coating system as a process aid for curing tires[J]. Rubber World, 1998, 218(6): 24-32.
- [4] Waddell W H, Bhakuni R S, Barbin W W, et al. Vanderbilt Rubber Handbook[M]. Baltimore: Division of Rubber Chemistry of American Chemical Society, 1990. 876.
- [5] David Shaw, ERJ staff. Akron paint company seeks business in Europe[J]. European Rubber Journal, 1999, 181(6): 14.

收稿日期: 2000-02-08

轮胎工业的重组

中图分类号: TQ336.1 文献标识码: D

英国《欧洲橡胶杂志》1999 年 181 卷“世界轮胎报告”56 页报道:

尽管做出预测已有一段时日,但是直到今年才看到自 10 年前普利司通兼并费尔斯通以来轮胎行业最大的一桩兼并案。固特异与住友的战略联盟绝不是最后的兼并活动,相反,它标志着轮胎行业新一轮兼并活动的开始。

轮胎行业过去的兼并活动不能说是获得了很大成功:普利司通最终成功地完成了对费尔斯通的兼并,但是两个品牌仍不容易相安无事地并列。

倍耐力过去与几家公司合并的努力均未获得成功:在住友 1985 年收购登普以前试图兼并登普未果;10 年后试图与大陆公司合并,不但未获成功,反而触发了这家意大利公司一场重大危机,最后购买了阿姆斯特朗公司。但是这引发了多么大的一场灾难啊!倍耐力实际上已卖掉了阿姆斯特朗所有值钱的家当,现在沦入与库珀联合在北美替换胎市场售胎——这表明倍耐力已承认了该公司自那场致命的兼并活动以来在北美轮胎销售策略的失败。

大陆公司兼并北美通用轮胎公司有类似经历。现已过了很久,而且注入大量资金,该公司已基本看到了隧道尽头的一丝亮光,但是即使在大陆的管理有效地解决了南卡罗来纳厂罢工,也不能说大陆-通用的关系已毫无障碍了。

米其林也一直在为与尤尼罗伊尔-固特里奇的一体化而斗争,有关固特里奇在欧洲和北美打什么品牌的困惑尚未得到妥善解决。

那么在这种几乎每家公司都处于苦苦挣扎的境地时,固特异是否将获得成功呢?固特异

有很好的机会,因为它采取了与其它公司不同的求偶方式。在 80 年代兼并狂潮中,几乎所有兼并都表现出某种狂燥和男子汉大丈夫的雄赳气概,并做出了许多过于仓促的决定。

在 90 年代,我们看到了求偶向较温和方式发展的趋势。轮胎公司,可能还包括银行,对于由于文化差异造成的潜在危险有了更深刻的认识,最重要的是它们似乎不那么匆忙行事了。

固特异以互惠的补偿交易开始;接着分享双方设施;当几年以后双方相互了解更多时才进行双方早就谋划好的交易。在此期间,任何一方都可中断、暂停、甚至撤出联盟,而不会对脸面或资源造成重大损失,看来这种办事方式要明智得多。

倍耐力和库珀签订了互惠的销售协议,但仅此而已,至少就正式协议而言,没有包含更多东西。但是,双方供销系统一体化的任务完成得非常迅速,表明双方有某种相容性。有小道消息说,它们将很快发展一种更亲密的关系。

库珀已通过它在英国的库珀-阿旺合资轮胎分公司了解到欧洲人的经营方式和文化背景。如果推测倍耐力和库珀的合作前景,那么极可能以库珀控制兼并后的轮胎公司而告终,倍耐力将集中精力经营其电缆业务。但是倍耐力不会轻易将其老字号品牌拱手送人,人们可能看到的是长久的合资公司。倍耐力在公司里保留可观的股份,以便能监督其宝贵的品牌名的应用,将赚来的钱投入公司其它业务领域。经过这种脱胎换骨的改造后,公司将重新获得稳定。这对雇员、用户和公司上游供货单位可能都是好事。

(涂学忠摘译)