

异戊二烯橡胶 CKII-3 在轮胎中的应用

陈良恩 彭周泳 邹明清

(广州轮胎厂 510828)

摘要 前苏联聚异戊二烯橡胶(CKII-3)性能与天然橡胶相近。在轮胎各部件配方中以其等量替代部分天然橡胶,除硫化速度稍慢、焦烧时间较长、生胶强度较低外,其它物理性能与天然橡胶配方接近;炼胶和挤出工艺性能有所改善;成品测试结果与正常生产胎无明显差别;实际使用性能良好;能降低成本。

1954年,美国固特里奇公司应用齐格勒-纳塔催化剂成功地合成了钛系高顺式聚异戊二烯橡胶(IR)。前苏联在1964年也开始生产含98%1,4-顺式结构的钛系IR,后来又开发了锂系、稀土系IR,并生产了一系列改性品种,以改善其缺乏天然橡胶(NR)资源的状况。至1986年,前苏联和东欧国家IR的年产量已达93.5万吨,占世界IR总产量的76.6%。IR的应用技术比较成熟(前苏联由于缺乏NR资源,IR的应用是最成功的),在全合成橡胶轮胎中,重型和中型载重汽车轮胎的IR用量已达50%。

近年来,随着我国改革开放的深入,边境贸易日益蓬勃发展。在东北地区,前苏联IR被大量购入,为我国应用IR提供了资源。我厂对购进前苏联生产的IR(牌号CKII-3)进行了性能试验,并做了成品轮胎,结果表明,CKII-3可代替部分NR用于汽车轮胎配方中,特别是胎肩胶和帘布胶。

2 CKII-3的基本特性和与NR的对比

CKII-3系采用齐格勒-纳塔催化剂,以溶聚方法聚合,具有高顺式结构含量的异戊二烯聚合物。其门尼粘度较低,不需塑炼。由于分子结构与NR大致相同,因此生胶性能二者相似。但微观结构、分子结构与所含极性基团等与NR有所不同,橡胶的物理性能和化学行为也有差别。如在微观结构上,IR的顺式1,4-结构含量不超过97%,1,2-和3,4-结构影响了聚合物链段紧密排列及其均匀性,而NR的分子结构均为顺式1,4-结构;钛系的IR有1~2%为头-头排列,2%为尾-尾排列,故其结晶度比NR低很多。NR分子量较高,分子量分布较宽,无低分子量组分,还含

有羰基、羧基、羟基等极性基团以及6%变性蛋白等非橡胶组分,因此其生胶强度比IR高,综合加工工艺性能较好,硫化速度较快。另外,IR在粘结性、硫化胶的定伸应力、撕裂强度、割口增长、高温强度、耐磨性、疲劳寿命等方面不及NR,但具有弹性较高、永久变形小等特点。

前苏联生产的IR主要特性如表1所示。

表1 前苏联IR的主要特点

性能	CKII-3 一级品(钛系)	CKII-3 二级品(钛系)	CKII-3 三级品(钛系)	CKII-3II (锂系)
门尼粘度				
ML(1+4)	75~85	65~74	55~64	55~75
100℃				
塑性值	0.30~ 0.35	0.36~ 0.41	0.42~ 0.48	0.36~ 0.43
拉伸强度,MPa				
23℃	29.4	28.4	28.4	28.4
100℃	20.6	19.6	19.6	19.6
扯断伸长率,%	700	700	700	700

按前苏联国家标准配方测定从俄罗斯进口的CKII-3,结果为:

生胶:挥发分0.23%,灰分0.22%。门尼粘度53。

硫化胶:拉伸强度28.4MPa,扯断伸长率788%。

上述结果除门尼粘度略低外,其它均符合指标要求。

按照化工部1975年制订的异戊橡胶标准检测配方,将CKII-3和马来西亚1^号烟片胶的性能进行对比,结果如表2所示。

由表2可以看出,CKII-3具有一般IR的特性,如硫化速度比NR慢,拉伸强度较低等,老化前后的撕裂强度均比NR高,老化系数较大。

表 2 CKII-3 与 1[#]烟片胶对比试验结果

	CKH-3			1 [#] 烟片胶		
孟山都流变仪数据(143℃)						
M _H , N·m	75.1			89.8		
M _L , N·m	12.2			12.3		
t ₂₀ , min	5.3			2.5		
t ₉₀ , min	18			15.3		
门尼焦烧, min	21.5			18		
硫化条件, 143℃×min	20	30	40	20	30	40
拉伸强度, MPa	25.8	25.2	23.8	27.3	27.0	26.8
300%定伸应力, MPa	15.0	16.5	15.3	17.9	18.8	19.6
扯断伸长率, %	456	424	408	432	416	392
邵尔 A 型硬度, 度	66	65	65	68	70	68
扯断永久变形, %	22	18	16	24	22	18
撕裂强度, kN/m	159			145		
回弹值, %	43			41		
磨耗(1.61km), cm ³	0.370			0.330		
压缩永久变形, %	2.01			3.18		
压缩温升, ℃	27			32		
100℃×24h 热空气老化后						
拉伸强度, MPa	22.2			22.4		
扯断伸长率, %	322			304		
老化系数	0.69			0.61		
邵尔 A 型硬度, 度	70			73		
扯断永久变形, %	14			16		
撕裂强度, kN/m	120			111		

3 CKII-3 在轮胎中的应用

虽然 IR 具有与 NR 基本相同的分子结构和不饱和双键,但不含 NR 所特有的蛋白质分解出的有硫化促进作用的和硬脂酸类的活性物质,因此硫化速度较慢,焦烧时间稍长。由此可见,NR 使用的各类配合剂基本适合于 IR。混炼过程中 IR 粘度下降快,温升低,能耗少;可适当增大混炼容量;胶料挤出性能好,速度较快。据此,进行轮胎各部件胶料配方试验,并考察工艺。

3.1 配方试验

经室内小配合试验筛选,决定在下列部件中以 CKII-3 等量替代部分 NR 进行试验:胎面胶、胎肩胶、缓冲层和外层帘布胶 25 份,内层帘布胶 30 份,胎侧胶 10 份,子口内外包布胶 14 份。试验结果如表 3 和 4 所示。

表 3 和 4 的试验结果表明,在轮胎的各

部件配方中,以 30 份以下 CKII-3 代替 NR,胶料性能的变化符合 IR 基本特性规律。实用配方根据 CKII-3 的特点作适当调整,各项物理性能可保持原用 NR 比例的水平,硫化胶的回弹性、压缩永久变形、生热性可得到改善,撕裂强度较高。因此,以 CKII-3 部分代替 NR 用于轮胎胶料是完全可行的。

3.2 胶料加工工艺性能与轮胎成品测试

根据配方试验结果,确定在轮胎各部件胶料中掺入 10~30 份 CKII-3 等量代替 NR (如表 3 和 4 所示),其它配合剂与一般轮胎配方基本相同。

胶料一段混炼在 F270 密炼机上完成,二段混炼和加硫黄在 140L 密炼机和压片机上完成。由于 CKII-3 粘度低,且混炼后粘度下降明显,因此胶料温升比 NR 胶料低 3~5℃。终炼胶可塑性稍大,胶料包辊性好。

胎面挤出采用冠胶、侧胶和肩胶“三方四

表 3 胎面胶、胎侧胶、胎肩胶配方试验结果

	胎面胶		胎侧胶		胎肩胶	
	NR/BR ¹	NR/BR/CKH-3	NR/BR/SBR	NR/BR/SBR/CKH-3	NR/BR ²	NR/BR/CKH-3
	65/35	40/35/25	40/40/20	30/40/20/10	80/20	55/20/25
孟山都流变仪数据(142℃)						
M _L , N·m	13.5	14.7	11.5	12.4	8.4	9.3
M _H , N·m	60.4	62.3	62.0	62.8	75.3	77.0
t ₉₂ , min	7.0	7.3	8.5	8.8	5.3	5.5
t ₉₀ , min	17.4	17.9	19.2	19.6	11.7	12.7
门尼焦烧, min	29.5	33.5	18	20	23.5	24.5
硫化胶性能						
拉伸强度, MPa	23.7	25.1	20.4	20.7	26.2	24.7
300%定伸应力, MPa	9.9	9.8	7.9	8.1	13.2	11.7
扯断伸长率, %	556	596	604	596	492	508
邵尔 A 型硬度, 度	63	62	58	59	62	62
永久变形, %	20	18	12	12	16	16
回弹值, %	45.2	48.8	42.8	44.3	58.4	61.1
撕裂强度, kN/m	135	138	120	119	128	132
伸张疲劳系数	0.98	0.95	0.87	0.85	0.92	0.94
100℃×24h 热空气老化后						
拉伸强度, MPa	20.0	19.6	17.1	16.0	18.0	18.4
扯断伸长率, %	396	442	456	412	344	366
老化系数	0.60	0.55	0.63	0.53	0.48	0.54
撕裂强度, kN/m	111	115	98	100	94	102
磨耗(1.61km), cm ³						
老化前	0.063	0.066				
100℃×24h 老化后	0.128	0.132				
屈挠龟裂级别(100 万次)	0	0	0	0	0	0
压缩永久变形, %	8.36	6.53	7.35	6.82	2.57	2.03
压缩温升, ℃	56.5	50	54	51.5	31	28.5

硫化条件: 142℃×40min。
1—实用配方; 2—对比配方。

表 4 缓冲胶、帘布胶和包布胶配方试验结果

	缓冲层胶		外层帘布胶		内层帘布胶		内外包布胶	
	NR/BR [*]	NR/BR/CKH-3	NR/SBR [*]	NR/SBR/CKH-3	NR/SBR [*]	NR/SBR/CKH-3	NR/SBR [*]	NR/SBR/CKH-3
	85/15	60/15/25	90/10	65/10/25	80/20	55/20/30	70/30	56/30/14
孟山都流变仪数据(137℃)								
M _L , N·m	9.9	11.4	7.8	8.7	10.5	10.9	11.2	14.8
M _H , N·m	75.6	73.6	78.3	85.7	75.3	75.0	80.7	86.7
t ₉₂ , min	4.4	4.2	9.6	12.1	11.2	14.1	6.3	6.1
t ₉₀ , min	16.1	16.2	21.6	22.3	25.0	27.8	21.2	21.5
门尼焦烧, min	14	13.5	23.5	30	41.5	51	32	33
硫化条件, 137℃×min	30	30	30	30	40	40	30	30
拉伸强度, MPa	25.6	24.6	24.4	24.6	24.2	24.2	19.2	18.9
300%定伸应力, MPa	12.0	11.1	11.9	12.1	9.2	8.5	13.3	14.7
扯断伸长率, %	524	536	504	496	528	552	408	376
邵尔 A 型硬度, 度	65	64	64	64	57	57	58	70
扯断永久变形, %	20	22	28	26	22	19	18	18
撕裂强度, kN/m	138	139	131	144	105	112	—	—
回弹值, %	47	48	50	51	—	—	40	37
100℃×24h 热空气老化后								
拉伸强度, MPa	19.9	22.0	17.0	16.3	—	—	12.8	12.5
扯断伸长率, %	392	408	336	296	—	—	220	184
老化系数	0.58	0.68	0.46	0.39	—	—	0.36	0.32
H 抽出力, N/cm								
老化前	183.2	183.2	156.1	158.3	171.4	186.0	—	—
100℃×24h 老化后	174.3	156.6	144.7	147.0	153.9	169.0	—	—
压缩永久变形, %	3.84	3.82	2.31	1.77	2.08	1.84	—	—
压缩温升, ℃	26.5	29	20.5	20	21.5	19.5	—	—

* 对比配方。

块”挤出工艺,试制的 9.00-20 外胎胎面挤出尺寸稳定,表面光亮,边缘整齐,挤出速度稍快。

帘布压延后胶帘布表面光亮,帘布粘着性良好。

总之,胶料工艺性能未出现异常情况,因

此,以试验配方试制了一批 9.00-20 14PR 轮胎,并对试验轮胎进行了耐久性试验,成品轮胎解剖结果见表 5。由此可见,试验轮胎在耐久性试验前后的性能与正常生产的轮胎无明显差别。

表 5 轮胎耐久性试验前后的性能对比(9.00-20 14PR)

	掺用 CKII-3 的轮胎		正常生产的轮胎	
	试验前	试验 100h 后	试验前	试验 95h 后
胎面胶				
拉伸强度,MPa	24.4	24.7	21.7	22.8
300%定伸应力,MPa	9.5	10.9	9.6	12.9
扯断伸长率,%	572	532	512	484
邵尔 A 型硬度,度	60	64	60	62
扯断永久变形,%	15	10	14	12
磨耗(1.61km),cm ³	0.057	0.056	0.127	—
胎侧胶				
拉伸强度,MPa	17.7	19	20.2	—
300%定伸应力,MPa	8.6	11.7	8.2	—
扯断伸长率,%	500	492	556	—
邵尔 A 型硬度,度	58	64	60	—
扯断永久变形,%	8	6	12	—
附着力,kN/m				
胎面与缓冲层间	胶断	胶断	胶断	12.8
缓冲层帘布间	胶断	11.7	11.6	8.6
缓冲层与帘布层间	11.6	8.4	11.8	7.4
胎侧与帘布层间	胶断	胶断	10.1	胶断
帘布层之间				
最高	9.8	6.9	11.3	7.0
最低	5.6	4.8	5.8	4.8

3.3 实际里程试验

以 CKII-3 试验配方由试制少量 9.00-20 14PR 外胎,并先后在清远市、揭阳市和海南省委托汽车运输部门进行实际里程试验。由于一些原因,装车较迟,1992 年下半年开始试验至今,轮胎仍在正常行驶中。现将至 1993 年 5 月清远市试验胎的行驶情况列于表 6。

表 6 实际里程试验结果

	试验胎	正常生产胎
已行里程,km	75307	63866
剩余花纹高度,mm	5.5	5.2
单耗里程,km/mm	7036	6108

从表 6 可知,采用 CKII-3 的轮胎胎面单耗里程较高。几个地区的试验结果表明,

CKII-3 用于轮胎胶料,对轮胎性能和质量没有不良影响。

两年来,我厂以 CKII-3 代替部分 NR 用于轮胎胶料,已使用 CKII-3 约 150t。如果货源可以保证,将扩大用量。CKII-3 的应用,不仅扩大了我国生胶资源来源,而且有利于生产的顺利进行,特别是目前 CKII-3 价格比 NR 低(每吨低 800 多元),对降低生产成本,提高经济效益有重要意义。

4 结论

(1)CKII-3 具有一般 IR 的特点。除硫化速度稍慢、焦烧时间较长、生胶强度较低外,其它物理性能与 NR 胶料相接近,可代替部分 NR 用于汽车轮胎各部件配方。由于其弹

性高、生热低,更适合用于胎肩胶和帘布胶料中。

(2)以 10~30 份 CKII-3 等量代替 NR 用于轮胎配方,配合剂的应用原则与天然橡胶相同。其加工工艺性能不受影响,炼胶和挤出工艺性有所改善。

(3)掺用 CKII-3 的轮胎成品性能良好。室内耐久性试验结果达到 A 级产品指标,实际使用试验效果好。

* 相关行业 *

轿车市场的需求结构特征 和私人汽车市场情况

今年我国轿车市场的需求结构特征是:轿车产量占汽车总产量的比例将上升到 27%~30%。上海大众汽车有限公司经过 10 年的发展,1993 年轿车产量达到 10 万辆以上,今年可望生产 12 万辆轿车。天津汽车工业总公司的夏利轿车由于适合国内市场需要,近年来获得了巨大发展,今年将生产 6 万辆。一汽的奥迪高级轿车及捷达牌普及型轿车的供给能力将超过 4 万辆。二汽的富康轿车 1 万辆产出水平是基本有保证的。估计今年国产(包括 CKD)轿车产量可望达 35 万辆的水平,占汽车产量的 27%左右,高于 1992 年 15%、1993 年 19%的水平。

轿车需求量占汽车总需求量的比例明显增加。今年我国轿车市场提早跨越低谷的可能性极大,加之控购的取消,今年随着经济形势的好转,资金状况的改善,我国轿车需求将出现一个幅度较大的增长过程,全年轿车需求量可望达到或超过 40 万辆,占全国汽车需求总量的 30%左右,比目前增加 7~8 个百分点。

私人汽车市场迅速扩张。1992 年底,私人汽车保有量已达到 118.2 万辆,占全社会民用汽车总保有量的 17.1%,私人汽车承担

(4)CKII-3 价格比 NR 便宜,可降低产品成本,提高经济效益。

参考文献

- [1] 刘大华主编,合成橡胶工业手册,521,化学工业出版社,北京,1991。
- [2] 谢遂志等主编,橡胶工业手册第一分册,215,化学工业出版社,北京,1989。
- [3] 龚怀耀等,轮胎工业,[6],16(1992);[7],9(1992)。

收稿日期 1993-08-09

着 80%以上商业性客货运输任务。今年随着经济形势的好转,私人汽车需求将进一步增加,目前销售的中型载重车中很大部分就是销往私人手中,私人汽车需求在我国汽车市场尤其是中型货车和大中型客车中,将占有举足轻重的地位。预计到今年底我国私人汽车保有量将达到 180 万辆,占全国汽车保有量的比例将进一步上升到 20%左右。

摘自《中国汽车报》

4 种国产廉价小轿车上市在即

国内市场不久将出现几款国产廉价小轿车,从而使“打工族”也能用上现代交通工具。

由南汽制造的小松鼠超微型小汽车,整车面积相当于两辆自行车并列,可供 3 人乘坐,另可载 30kg 行李,时速不超过 25km,百公里油耗 3kg,售价 5000 元以内。

江苏泰兴车辆装配二厂投产的小型汽车,可乘坐 4 人,售价不超过 1 万元。

成都军区 2303 厂投产一种可变型微型车,稍加变动即可改为摩托车,也可变为客货两用车或敞篷旅游车,车型分 2,3,4 人乘坐 3 种,售价 1 万~1.8 万元左右。

一汽新近推出“百姓轿车”,定名为“三口乐”,特别适合一家三口乘坐,车身仅比自行车长 20cm、宽 1m 左右,售价不超过万元。

摘自《汽车工业商情信息》