

技术讲座

充气轮胎配方设计

第4讲 轮胎硫化体系设计

李 暖

(北京橡胶工业研究设计院 100039)

目前,我国轮胎硫化工艺条件随轮胎品种、规格的不同而异。通常大型工程机械轮胎采用低温长时间硫化,或采用阶梯升温硫化条件;轿车和轻型载重车轮胎硫化温度为170℃左右,如上海正泰橡胶厂等采用引进技术的轮胎厂已经使用高温短时间硫化条件。与国外先进轮胎公司的相同规格、品种轮胎的硫化条件相比,我国轮胎硫化条件大都存在硫化周期较长的问题,这在一定程度上使我国轮胎生产效率低于国外轮胎生产公司。

国外一直极为重视提高轮胎硫化生产效率,具体采用下列几种方法:

- (1)在传统硫化温度下,采用快速硫化胶料配方;
- (2)提高轮胎硫化温度;
- (3)选择适当的硫化启模时间;
- (4)采用微波预热。

其中微波预热的方法主要用于大型工程机械轮胎,由于微波设备较贵,近期内在我国很难采用;硫化启模时间最佳化的方法,是对控制手段的改进,与配方没有直接关系。因此,本讲座对这两种改进方法不做介绍。方法(1),(2)主要用于轿车、载重车轮胎硫化,根据我国现有的轮胎厂情况,是可以逐步实现的,因此我们针对高温硫化体系和普通硫化温度下的快速硫化体系设计进行介绍。

的影响见图1。

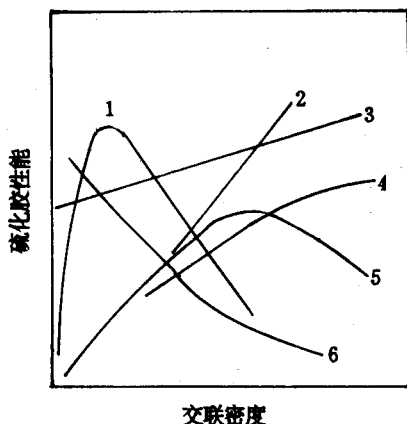


图1 交联密度对硫化胶性能的影响

1—抗撕裂强度、疲劳寿命、韧性;2—静态模量;

3—高速动态模量;4—硬度;5—拉伸强度;

6—滞后、永久变形、摩擦系数

从图中可以看到,随着硫化的进行,静态模量的提高大于动态模量的提高。动态模量是粘性和弹性影响的综合,而静态模量则是弹性的单一度量,因此硫化可使橡胶由粘性或塑性行为向弹性转移。抗撕裂强度、疲劳寿命和韧性均与断裂能相关,这些性能在开始时随交联键数的增加而提高,在达到一定交联密度时出现峰值,而后随交联网络的形成而降低。滞后性能则随着交联密度的增加而降低,是变形能的度量,这种能量并不贮存或形成于网络结构链中,而是转化为热量。

1.2 硫化历程与硫化曲线

任何一种橡胶,以硫化时间与一项性能对应作图,可以得到趋势相仿的曲线,这种曲线称作“硫化曲线”。硫化曲线大体上标志着

1 硫化基础理论

1.1 交联密度对硫化胶性能的影响

硫化就是使大分子形成网络结构,通常以交联密度来表征。交联密度对硫化胶性能

胶料的硫化特点以及硫化历程中各阶段,见图 2。

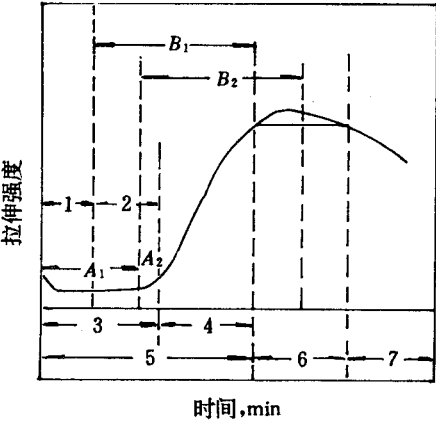


图 2 胶料硫化曲线

1—操作过程中用去的焦烧时间;2—剩余焦烧时间;3—焦烧时间;4—热硫化时间;5—硫化时间;6—平坦硫化时间;7—过硫化时间; A_1 —操作过程中最大焦烧时间; A_2 —部分剩余焦烧时间; B_1 —模型硫化时间; B_2 —实际有效硫化时间

图中前半部分是以门尼焦烧和硫化时间作代表,后半部分是以拉伸强度曲线作代表。硫化全程由焦烧时间、热硫化时间、平坦硫化时间和过硫化时间组成。焦烧即是指热硫化作用开始前延迟状态中的时间,其长短主要由胶料配方决定,其中促进剂的影响最大,而操作过程中的热也是一个影响因素(随着高温混炼和高温硫化的发展,这个因素将越来越引起人们的重视),并且每批胶料之间也总存在着差别。图中 A_2 所表示的部分剩余焦烧时间即是模型加热时,胶料不致立即丧失塑性,而保持短期流动性的部分时间,因胶料的批次、操作和存放条件不同, A_1 和 A_2 间不可能有一个固定的分界点。热硫化开始,弹性和抗张性急剧增加,至正硫化为止为热硫化时间。达到正硫化后,抗张性能可在一个阶段保持优良性能,这一阶段为平坦硫化时间,以后抗张性能下降即为过硫化状态。胶料从开始受热至正硫化,总称为硫化时间,即焦烧时间和热硫化时间的总和。由于焦烧前一部分操作亦受一部分热作用,所以实际上胶料在

模型内加热只需图上 B_1 时间即达到正硫化。有时因操作过程焦烧变异,同样长短的硫化时间,实际上发生效果可能在 B_2 时间范围内变动。可见针对一种胶料定出的正硫化时间,在另一种胶料上可能得出不同的硫化效果。胶料在热硫化前也可能存在着不同的热历程。特别是随着硫化总时间缩短,即轮胎硫化周期的缩短,胶料硫化程度对以上波动因素更为敏感,因此在轮胎生产中更应严格规定原材料产地,制订严格的原材料检验标准、制度和工艺操作规程,这是取得预期硫化效果的前提。

在过硫化阶段也可能会出现 3 种状态(见图 3)。第 1 种状态是曲线继续上升(虚线 M),此种状态存在于氯丁橡胶(CR)或低硫配合的天然橡胶(NR)胶料中。第 2 种状态是曲线保持原有水平并持续一个阶段(虚线 P),大部分合成橡胶胶料或采用硫载体硫化体系的 NR 胶料出现此种情况。第 3 种状态是曲线下降(虚线 R),采用高硫配合或氧化锌用量不足的 NR 胶料,特别是在硫化温度较高时,易出现这种状态。

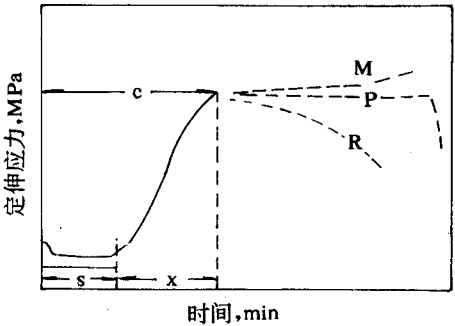


图 3 过硫化阶段的 3 种状态

交联和断链是贯穿于硫化全过程的矛盾的两个方面,硫化曲线是两者相加的结果。曲线 M 为交联占优势,曲线 R 是断链占优势,而曲线 P 则处于平衡状态。

由此可见,胶料性能是随硫化时间而呈现规律性变化的,各项性能出现的最大值、最小值和转折点是接近的,但不完全相同。在制

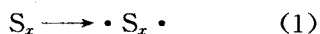
定硫化条件时,通常总是取热硫化阶段末期靠近平坦阶段的某一点。

1.3 硫化机理及硫化胶的微观结构

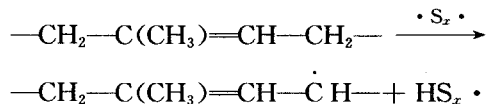
硫化是线型橡胶分子经过硫化剂架桥而形成网状结构的过程。胶料中除了有橡胶分子和硫黄外,还有许多其他配合剂,这些组分都直接或间接地参加硫化反应。硫化的主要目的是使橡胶线型分子进行交联,形成三维空间网状结构,但是在形成网状结构的同时,伴随着不少副反应,后者并不是形成交联而是对网状结构进行化学改性。硫黄硫化历程如图4所示。

当橡胶与硫黄、促进剂、活性剂共热时,第一步是生成一种活性硫化剂,接着它与橡胶反应而生成一种“橡胶结合中间体化合物”,在该化合物的末端带有多硫基团(从促进剂衍生而来),这样的结构成为多硫交联的前身,并对硫化胶的最终结构起着决定性的作用。橡胶与硫黄反应可以有两种不同类型,即游离基型和离子型。

在游离基型反应中,硫黄在高温下,其硫环受到破坏生成活性很大的双基硫(两端都带游离基)。



双基硫起链引发作用,并夺取橡胶分子中 α 亚甲基上的氢,使橡胶分子变成游离基活性中心。



(2) 示:

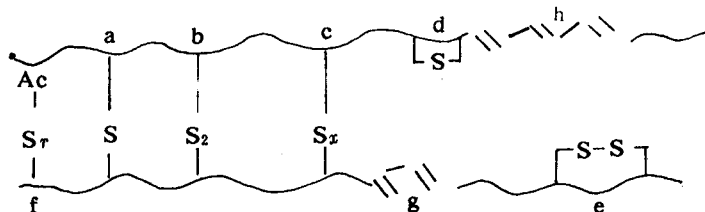


图5 硫化胶结构示意图

单硫交联; b—双硫交联; c—多硫交联; d—单环硫; e—双环硫;
f—硫、促进剂链段; g—共轭二烯; h—共轭三烯

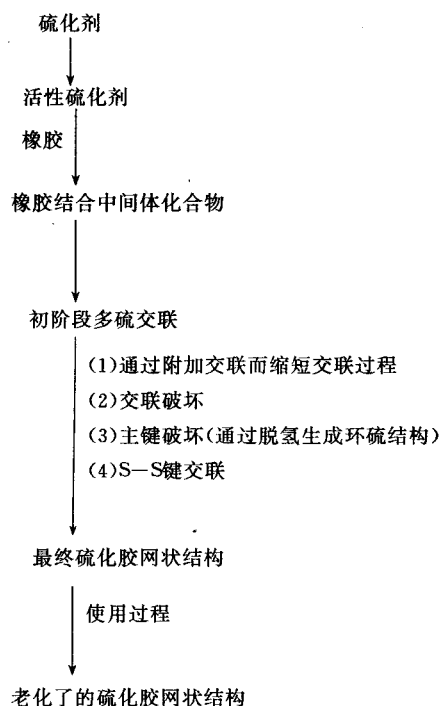
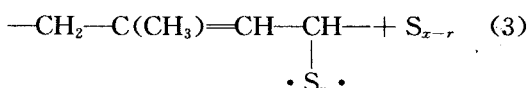
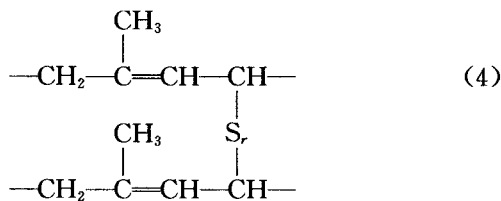


图4 硫黄硫化历程图

两个游离基结合产生链增长:



反应(2)与(3)或(3)与(3)通过链增长而完成交联:



当硫化结束时,硫化胶的结构如图5所示:

交联键结构的类型对硫化胶物理性能有显著影响。单硫交联键与双硫交联键对胶料的耐热性有利,但不利于胶料的强度,多硫键则作用相反。各种交联键的比例随组成硫化体系的配合剂种类及用量不同而不同,并随硫化温度的变化而变化。关于目前国内轮胎配方中的硫化体系已有许多介绍,这里将以快速硫化体系为主作进一步介绍。

2 快速硫化体系设计

本节介绍普通硫化温度及高温硫化条件下的快速硫化体系设计。目前,就我国大部分轮胎厂的实际情况而言,采用普通硫化温度下快速硫化体系来提高硫化速度更易实现,很具有推广意义。采用高温硫化则需一定的设备投资,在工厂设备能力不具备的情况下还难以实现,但在国外这种方法已很普及,国内也已有这种发展趋势,所以必须高度重视。

2.1 普通硫化温度下快速硫化体系设计

2.1.1 快速硫化体系的组成

轮胎工业使用的典型促进剂,其硫化速度顺序如图 6 所示。

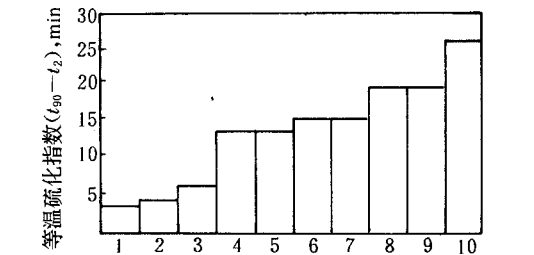


图 6 NR 胎面胶料典型促进剂的等温 (170 ℃) 硫化速度

1—TMTM; 2—TMTD; 3—ZDC; 4—NS; 5—MZ; 6—M; 7—MD; 8—DM; 9—NOBS; 10—DCBS

考虑胶料不仅要有较快的硫化速度,而且要具备足够的焦烧时间,以保证加工安全性,因此快速硫化体系中常采用次磺酰胺量大而硫黄量少的体系,该体系的特点是硫化速度较快,加工安全性很好。另一途径就是采用活化次磺酰胺体系,即次磺酰胺类促进剂

加少量秋兰姆促进剂,其特点是硫化速度很快,加工安全性略有不足,可以通过加入防焦剂予以补救。

2.1.2 高次磺酰胺/低硫体系

(1) 最佳次磺酰胺与硫黄用量比
采用提高次磺酰胺与硫黄用量比的方法可以提高硫化速度,详见图 7,8。最佳用量见表 1。

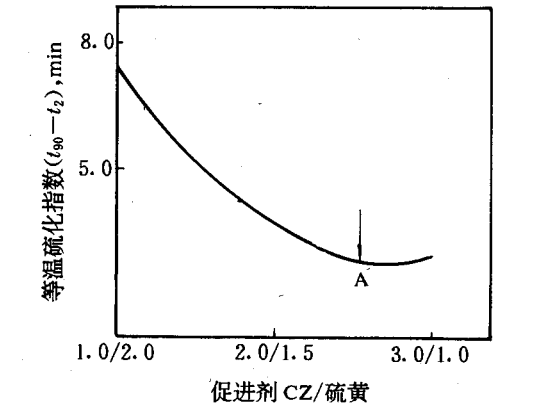


图 7 硫化速度 (153 ℃) 与促进剂 CZ / 硫黄用量比的关系

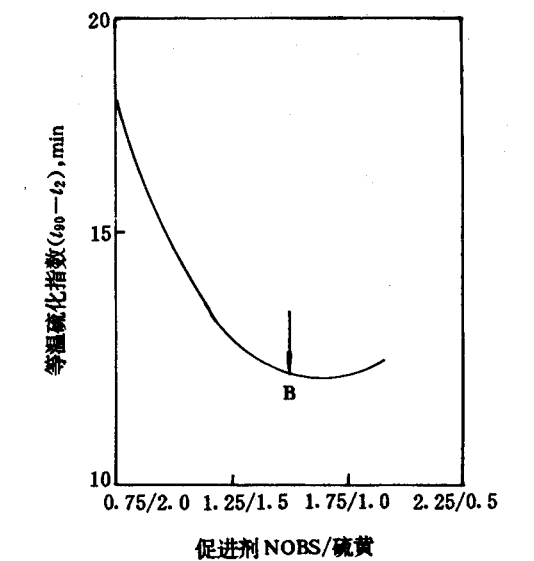


图 8 硫化速度 (140 ℃) 与促进剂 NOBS / 硫黄用量比的关系

在实际设计硫化体系时,应根据已知生产厂家的硫化剂用量进行具体试验,找出适合本厂使用的最佳次磺酰胺与硫黄用量比,

表1 最佳次磺酰胺与硫黄用量

	A点	B点
促进剂 CZ	2.5	—
促进剂 NOBS	—	1.4
硫黄	1.2	1.4

否则盲目增加二者的并用比,不仅会增加原材料成本,而且会影响胶料性能。

(2) 高次磺酰胺/低硫体系缩短硫化周期

高次磺酰胺体系与普通硫化体系对比的硫化模拟曲线见图9。从图9可以看出,以硫化50%的开模时间为基础可估算出,用高次磺酰胺/低硫体系可使硫化周期缩短约6%—10%。

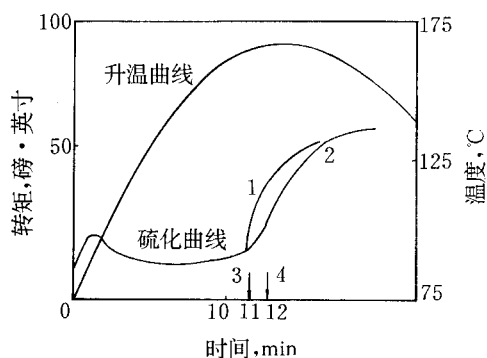


图9 高次磺酰胺/低硫体系与普通硫化体系的硫化周期对比

1—促进剂 CZ 2.5份,硫黄 1.2份;2—促进剂 CZ1.0份,硫黄 2.0份;3—新开模时间;4—原开模时间

(3) 高次磺酰胺体系硫化胶的性能

高次磺酰胺体系,除硫化速度比普通硫化体系快得多外,其硫化胶物理性能未改变,而抗硫化返原性及耐老化性能有所改善,见表2。

2.1.3 活化高次磺酰胺体系

(1) 活化剂的选择

轮胎胶料需要有相当长的焦烧时间,以适应胶料加工中所受到的高热历程并在模内有良好的流动性。为轮胎胶料选择活化体系,应侧重于取得尽可能快的硫化速度,而无损于焦烧迟延。理想的活化剂应具有下列特点:硫化速度快,对加工安全性和硫化状态无影

表2 高次磺酰胺体系与普通硫化体系硫化胶性能比较

	普通硫化体系 促进剂 CZ 1.0份 硫黄 2.0份	高次磺酰胺 /低硫体系 促进剂 CZ 2.5份 硫黄 1.2份
$t_5(135^{\circ}\text{C})$, min	15.4	15.0
$t_{90}(153^{\circ}\text{C})$, min	13.7	8.7
拉伸强度, MPa	18.4	16.9
扯断伸长率, %	490	490
300%定伸应力, MPa	9.5	9.3
撕裂强度, $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	51.9	53.9
90℃×24h 老化后		
撕裂强度保持率, %	70	87
固特里奇生热, °C	39	40
回弹值, %	39.5	37.0
疲劳损坏(伸张 100%)		
kc	205	245

响,对胶料物理性能没有不利影响。工业上用于轮胎胶料的活性剂在提高硫化速度的同时,对加工安全性和最高定伸值都有影响(见图10,11,12)。

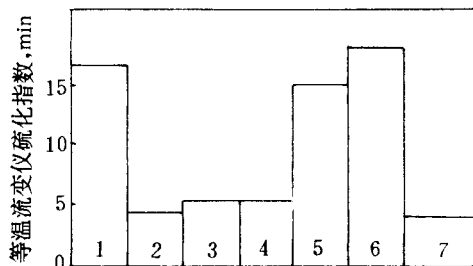


图10 活化剂对硫化速度的影响

1—NOBS;2—TMTM;3—TMTD;4—ZDC;5—DPG;
6—均二苯;7—硫脲

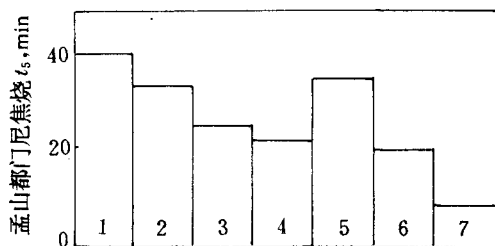


图11 活化剂对焦烧性能的影响

1—NOBS;2—TMTM;3—TMTD;4—ZDC;5—DPG;
6—均二苯;7—硫脲

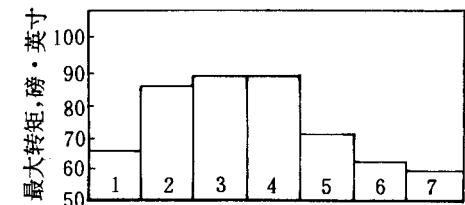


图 12 活化剂对硫化胶料性能的影响
1—NOBS;2—TMTM;3—TMTD;4—ZDC;5—DPG;
6—均二苯;7—硫脲

从图中可以看出,秋兰姆类促进剂 TMTM,TMTD 和二硫代氨基甲酸盐(ZDC)提高硫化速度能力最强,但以促进剂 TMTM 的综合性能最好,即硫化速度快,对加工安全性影响最小。

(2)活化次磺酰胺体系缩短硫化周期

图 13 是活化次磺酰胺体系胶料的实际升温过程的硫化模拟曲线。从图中可以看出,应用活化次磺酰胺体系可使硫化周期缩短约 7%—10%。

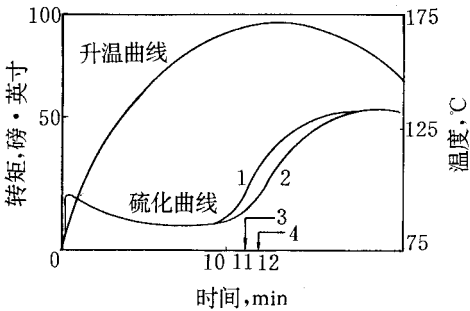


图 13 活化次磺酰胺体系硫化模拟曲线
1—硫黄 2.0,促进剂 CZ 0.4,防焦剂 PVI 0.15,促进剂 TMTM 0.2;2—硫黄 2.0,促进剂 CZ 1.0;
3—新的开模时间;4—原开模时间

(3)活化次磺酰胺体系硫化胶的物理性能

表 3 为活化次磺酰胺体系与普通硫化体系的硫化胶性能对比。由表 3 可见,活化次磺酰胺体系硫化胶物理性能与普通硫化体系硫化胶相近,生热性能无显著差别,胶料耐老化性能有所改善。

2.2 高温快速硫化体系设计

2.2.1 高温硫化概念

一般可把 160℃左右的温度当作高温硫

表 3 活化次磺酰胺体系与普通硫化体系的硫化胶性能对比

	普通硫化体系	活化次磺酰胺体系
促进剂 CZ,份	1.0	0.40
促进剂 TMTM,份	—	0.20
防焦剂 PVI,份	—	0.15
硫黄,份	2.0	2.0
$t_5(135^{\circ}\text{C})$,min	16.2	16.4
$t_{90}(153^{\circ}\text{C})$,min	15.0	10.0
拉伸强度,MPa	18.4	17.9
扯断伸长率,%	470	460
300%定伸应力,MPa	9.5	9.9
固特里奇生热,℃	42	42
扯断永久变形,%	3.6	2.8
疲劳损坏(伸张 100%),kc	290	255
在 90℃下老化 5d		
拉伸强度保持率,%	67	71

化的下限温度,这一温度对常规配合的硫黄硫化橡胶来讲,被认为是可以采用的最高温度,经过调整硫化体系,硫化温度可以达到 220℃,但考虑帘线性能、帘线与胶料的粘合性能的保持以及工艺控制的可能性等因素,轮胎实际硫化温度不能超过 210℃。表 4 为高温硫化温度范围。

表 4 高温硫化温度范围 ℃

	轿车轮胎	载重轮胎
内部(蒸汽)	190—209	170—184
外部(加热板)	177—188	140—150

2.2.2 高温硫化对硫化胶网络结构及性能的影响

理想的高温快速硫化特征应是加工安全性好,硫化起步快,硫化速度快,而达到正硫化后,又有较长的硫化平坦线。实际上,提高硫化温度,在加快硫化速度、缩短硫化时间的同时,常常会导致硫化曲线的平坦性降低,出现不同程度的硫化返原现象,且随着硫化温度的升高,硫化返原现象逐渐加剧(见图 14)。

出现这种现象的原因是,在高温硫化过程中氧参与反应,且这种反应要先于硫化反

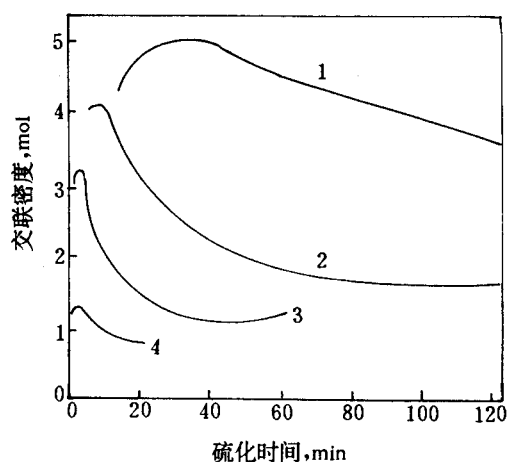


图 14 硫化温度对未填充 NR
交联密度的影响

1—硫化温度 140℃; 2—硫化温度 160℃;
3—硫化温度 180℃; 4—硫化温度 200℃

应,这种作用除了使大分子主链发生裂解外,还可使交联键发生裂解和转变,即使交联密度降低和交联键类型发生变化。在子午线轮胎硫化温度范围内,一般不会发生主链裂解,而以交联密度降低和交联键类型变化为主。

随着硫化温度的升高,硫化胶中多硫键减少,单硫键和双硫键增加。如常规 NR 胶料在 140℃×2h 条件下硫化,主要为多硫键,而在 180℃×20min 条件下硫化,则只有双硫键和单硫键,且以单硫键为主。当胶料在高温条件下过硫时,会出现:交联密度急剧下降,基本上是单硫键,主链大幅度发生改变。以单硫键或双硫键为主且交联键分布均匀的硫化胶,具有优异的耐热老化性,经高温硫化后其物理性能受损程度很小。

2.2.3 高温快速硫化体系的选择

(1) 几种硫化体系的性能评价

在传统的硫化体系和硫化条件下,硫化胶中有 70% 以上是多硫键结构,其余才是热稳定性良好的单硫键和双硫键结构。有效硫化体系是指能够产生绝对优势的单硫键和双硫键(通常高达 90%),其优点是,几乎不存在硫化返原现象,硫化均匀性好,橡胶制品耐热性好、压缩变形小、生热低。但当采用硫载体体系时,易产生喷霜现象,硫化胶抗屈挠龟

裂性差。半有效硫化体系是用高效硫载体代替部分硫黄的硫化体系,使硫化胶结构具有较多的单硫和双硫键,其硫化胶性能介于普通硫化体系与有效硫化体系之间。

(2) 高温快速硫化体系的确定

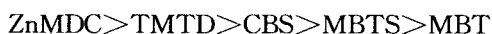
一般认为,交联密度是确定初始物理性能的最主要因素,硫化胶交联密度的动力学计算公式为:

$$X = K_1 \cdot fm / (K_1 + K_2)$$

式中 X ——硫化胶交联密度;
 K_1 ——形成稳定交联键的动力学常数;
 K_2 ——形成不稳定交联键的动力学常数;
 m ——硫黄用量;
 f ——常数。

当硫化温度提高时,不稳定交联键增加得快,这意味着 K_2 值比 K_1 值增大得快,因此 $K_1/(K_1 + K_2)$ 值下降。为了在提高硫化温度时能保持交联密度不变,必须减小 K_2 值或提高硫化剂用量。增加硫化剂用量的基本方法有 3 种:①增加硫黄用量;②增加促进剂用量;③增加硫黄和促进剂用量。增加硫黄用量降低了硫化效率,从而使 K_2 值增大,故不宜采用。线性增加促进剂和硫黄用量,硫化效率不变,但经济上不合算。如果在硫黄含量保持不变的情况下增加促进剂用量,则硫化效率提高,在硫化温度提高时,交联密度保持率较大。如果再适当减少硫黄用量,即以硫黄给予体代替部分硫黄,则可最大限度地获得交联密度保持率。

为平衡其它性能,胎侧、胎面、胎体和气密层胶料的高温硫化配方中通常选用半有效硫化体系。另外,硫化促进剂的种类选择也很重要。多采用次磺酰胺类或噻唑类促进剂为主促进剂,胍类和秋兰姆为副促进剂,用硫黄给予体 DTD 部分取代元素硫。目前通用的硫化剂的硫化返原速度顺序为:



在高温硫化配方硫化体系中,使用防焦剂 PVI 是必须的。这是由于高温硫化体系本身组成及其使用的硫化温度都对硫化焦烧时间具有缩短效应。

总而言之,就目前硫化剂、促进剂的发展水平而言,在研究高温硫化体系时,耐热性、耐硫化返原性与高强度特性、优良的耐屈挠龟裂性及耐疲劳老化性仍是一组相互矛盾的特性,应从实际轮胎各部件的性能要求出发,综合考虑。

2.3 两种快速硫化体系的评价

普通硫化温度快速硫化体系和高温快速硫化体系在使用中各有优劣之处。采用普通硫化温度快速硫化体系,可在无需增添设备的条件下提高轮胎硫化速度,且对原材料指标和工艺控制的要求也相对较低,但其提高硫化速度的程度有限,最大可缩短硫化时间 10%。而采用高温快速硫化体系,可以使胶料在较高的温度下硫化,使硫化时间缩短 35% 以上,因此大大提高了轮胎硫化生产效率,对新建轮胎生产线来说,可大大减少硫化机的投资和占地面积,而对现有生产线则需增加设备改造投资并严格控制检查手段。在我国绝大多数轮胎厂中,通过调整配方的方法即可采用普通硫化温度快速硫化体系,这具有非常实际的意义。但从长期经济核算及轮胎硫化工艺的发展前景来看,高温硫化体系随着高温硫化工艺的实施,将更具实际意义。目

前世界上几家大的轮胎公司均已采用高温硫化方法。随着国际国内市场竞争的日趋激烈,我国高温硫化体系的研究和应用工作也将会迅速开展起来。

3 结语

轮胎工业自诞生以来,一直不断地努力提高产品质量,同时力图提高轮胎的生产效率,降低单位制造成本。硫化周期的缩短是轮胎生产效率提高的关键一步。对此,人们主要从 3 个方面寻求解决:①热力学因素的强化;②配方设计;③结构设计。其中快速硫化体系的设计是从配方途径解决这一问题的基础。

普通温度下的快速硫化体系设计主要采用了高次磺酰胺/低硫体系和活化次磺酰胺体系,这种方法无需增加设备投资,只通过改变硫化体系组成的方法即可实现,因而在我国具有非常现实的意义。但其缩短硫化周期的潜力有限,其极限值约为 10%。高温快速硫化体系由于缩短硫化周期可达 35% 以上,因此有替代普通温度硫化的趋势,在国外各大轮胎公司中已较普及,国内尚处起步阶段。由于硫化温度的改变,胶料的硫化特性发生了改变,产品质量对控制条件的变化极为敏感,增加了生产优质产品的难度,但其还是有规律可寻的。随着我国轮胎生产厂家经济实力的增强,这种硫化方法将会逐步实施。

相关行业

供大于求——今年汽车市场的特征

由国家信息中心和中国汽车贸易总公司联合召开的“1995 年汽车市场形势研讨会”上,国家有关部门的权威人士及业内专家的普遍估计是,今年汽车供过于求、竞争激烈已成定局。

据国家机械部汽车司的有关人士介绍,今年厂家申报的排产已达 170 万辆。

此处,结转上年库存估计在 20 万辆左右,进口汽车也将在 10 多万辆以上。

部分厂家排产情况为:上海桑塔纳 15 万辆;天津夏利 6.5 万辆;一汽奥迪 2.6 万辆,“小红旗”0.4 万辆;一汽大众 4.5 万辆;东风富康 1.5 万辆;广州标致 2.7 万辆;兵器奥拓 5 万辆;贵州云雀 1.4 万辆。

据悉,机械部向国家建议的汽车计划产量为 140 万辆。

(摘自《北京晚报》,1995.2.24)