

高温硫化对预硫化翻新胎面胶料物理性能的影响

B. Kuriakose 著 黄丽萍译 涂学忠校

摘要 对一系列 NR/BR 和 SBR/BR 胎面胶料的物理性能进行了对比,重点是它们在预硫化翻胎中的应用。评价了硫化温度的影响,推荐了 NR/BR 胎面胶的最佳硫化温度。

引言

目前预硫化胎面翻新的趋势是通过提高硫化温度来提高生产率。采用较高的硫化温度,存在两个问题。第一,在较高温度下硫化,由于胶料的导热性差,尤其是硫化部件断面较厚时,如某些预硫化胎面,可能导致产品硫化严重不均匀。此时,胶料的抗返原性是最重要的。第二,本文研究的主题是随着硫化温度升高性能本身的下降。

较早的有关高温硫化的研究已经证明,随着温度升高,网络结构会发生变化。在高温硫化温度下,采用普通和有效硫化体系的胶料的交联度也都下降。尽管研究已经证实,含有较高用量活性剂、硬脂酸的半有效硫化体系可以改善 80/20 的 NR/BR 并用胎面胶料的

抗返原性以及低苛刻条件下的耐磨耗性,但硬脂酸随着硫化温度升高对胶料性能保持率的影响尚无资料说明。为了帮助优化预硫化胎面胶料的硫化温度,探讨了高温硫化对预硫化胎面典型胶料物理性能的影响。

1 实验

1.1 混炼

试验所用配方见表 1。NR 预塑炼至门尼粘度 $ML(1+4)_{100^{\circ}\text{C}}$ 为 70 ± 2 。混炼胶采用容量为 1.2L 的 Farrel Bridge Banbury 密炼机制备。初始温度为 60°C ,混炼程序见表 2。硫化体系在 12 英寸×30 英寸的两辊开炼机上添加。

表 1 并用胶料配方

组 分	配方号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
SMR 5	100	100	60	60	0	0	0	0
SBR 1500	0	0	0	0	100	100	60	60
高顺式 BR	0	0	40	40	0	0	40	40
N-220 中超耐磨炉黑	55	55	55	55	55	55	55	55
操作油*	15	15	15	15	15	15	15	15
氧化锌	5	5	5	5	5	5	5	5
硬脂酸	2	6	2	6	2	6	2	6
防老剂 Flectol H	2	2	2	2	2	2	2	2
防老剂 Santoflex 13	1	1	1	1	1	1	1	1
硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2
促进剂 Santocure NS	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
防焦剂 PVI	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0	0	0
促进剂 DPG	0	0	0	0	0.3	0.3	0.3	0.3

* 壳牌化学公司的 Dutrex 729。

表2 混炼程序

操作步骤	时间, min
添加生胶	0
添加氧化锌、硬脂酸和抗降解剂	1
添加 3/4 炭黑和操作油	2
添加 1/4 炭黑	3
清扫	3.5
排料	4

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

较高用量的硬脂酸对焦烧安全性略有影响,而对硫化时间,特别是对返原性影响显著。这一点对于 NR 和 NR/BR 胶料比抗返原性极好的 SBR 胶料更为重要。返原数据表明,对于在产品制造过程中会产生某种程度过硫的给定温度,含有较高用量硬脂酸的胶料可以获得良好的产品综合性能(见表3)。

提高硫化温度对性能保持率的影响可以

用流变仪转矩值来判断。从 100 至 200℃, NR 以及 NR/BR 并用胶料的转矩比 SBR 胶料以及 SBR/BR 并用胶料下降得快,而硬脂酸不起作用。在 180—200℃ 范围内 SBR 以及 SBR/BR 并用胶料的转矩随温度增高趋于稳定下降,而 NR 以及 NR/BR 并用胶料的转矩显著下降。

2.2 提高硫化温度对物理性能的影响

NR 和 NR/BR 胶料的拉伸强度下降比 SBR 以及 SBR/BR 胶料显著(见图1和表4)。然而,对于 NR 和 NR/BR 胶料,随着硫化温度升高,硬脂酸确实可以改善拉伸强度保持率;对 SBR/BR 胶料也可以观察到这种影响。100% SBR 的胶料不受硬脂酸影响。虽然, SBR 和 SBR/BR 胶料的拉伸强度下降相当平缓,但 NR 和 NR/BR 胶料在 180—200℃ 范围内下降特别显著。

如同拉伸强度一样,提高硫化温度对 NR

表3 胶料的硫化特性

项 目	配方号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
门尼焦烧(120℃) t_5 , min	35	37	45	46.5	56.5	54.5	53	45
孟山都流变仪数据								
140℃								
t_2 , min	8	9	12	11.5	16	15.5	11.5	12
t_{95} , min	25	30	32	37.5	58.5	65.5	44.5	53
$M_H - M_L$, 转矩单位 ¹⁾	52	54.5	56.5	59	57	53.5	62	58
160℃								
t_2 , min	2.75	2.75	3.25	3.25	4.75	5.0	3.75	3.75
t_{95} , min	7.25	8.50	9.25	10.75	17.0	20.0	13.75	15.5
$t_{5\%R}$, min ²⁾	18.0	23.5	25.5	36	>120	>120	81	>120
$M_H - M_L$, 转矩单位 ¹⁾	49	51	53.5	55	53.5	50	59	54
180℃								
t_2 , min	1.12	1.12	1.20	1.25	1.75	1.87	1.37	1.62
t_{95} , min	2.50	3.00	3.20	3.75	5.50	6.25	4.70	5.50
$t_{5\%R}$, min ²⁾	5.00	5.87	6.75	8.00	>60	>60	27.5	40.0
$M_H - M_L$, 转矩单位 ¹⁾	45	46	48	49	47.5	45.5	54	48.5
200℃								
t_2 , min	0.65	0.60	0.67	0.72	0.90	0.90	0.75	0.75
t_{95} , min	1.30	1.35	1.50	1.65	2.25	2.65	2.00	2.20
$t_{5\%R}$, min ²⁾	1.85	2.00	2.30	2.65	>5.0	>5.0	>5.0	>5.0
$M_H - M_L$, 转矩单位 ¹⁾	37	39	41	42.5	43.5	41	49.5	45

注:1)1 转矩单位=0.05N·m;2)返原 5%的时间。

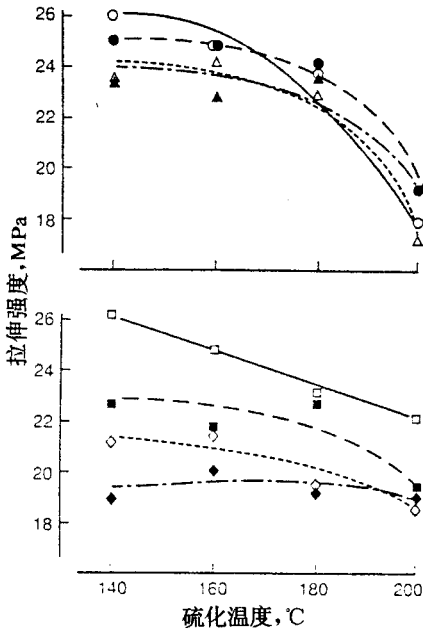


图 1 拉伸强度与硫化温度的关系

○—NR; □—SBR; ●—NR+高硬脂酸;
■—SBR+高硬脂酸; △—NR/BR;
◇—SBR/BR; ▲—NR/BR+高硬
脂酸; ◆—SBR/BR+高硬脂酸
(以下图注与此相同)

和 NR/BR 胶料定伸应力的影响比对 SBR 和 SBR/BR 胶料的影响大(图 2)。硬脂酸对 100%NR 和 100%SBR 胶料比对它们与 BR

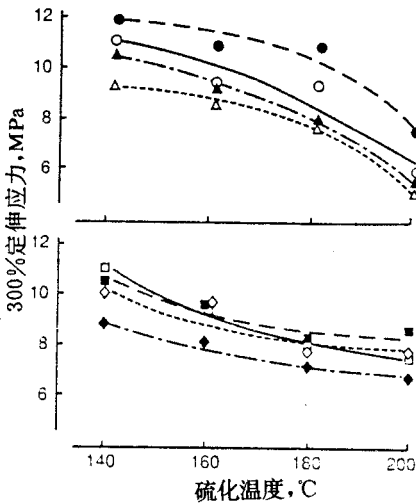


图 2 300%定伸应力与硫化温度的关系

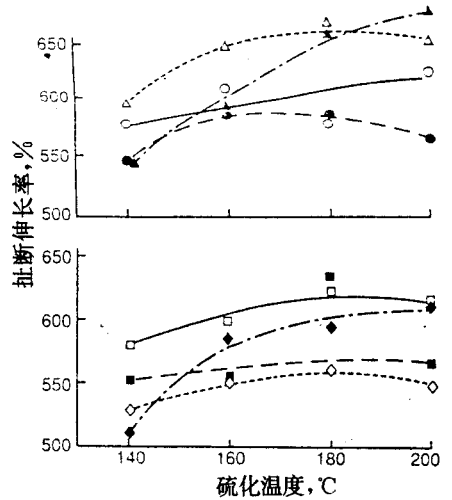


图 3 扯断伸长率与硫化温度的关系

并用胶料有更积极的作用。

在较高温度下,增加硬脂酸用量,对 NR 胶料和 SBR 胶料的扯断伸长率只有很小影响(图 3),但对于 NR/BR 和 SBR/BR 两种并用胶料,在硬脂酸用量较高时,扯断伸长率有显著变化。

SBR 胶料的硬度随着硫化温度升高而下降不是主要问题,而且硬脂酸和 BR 均没有任何显著影响(图 4)。对于 NR 胶料,硬度下降要大得多,不过与定伸应力和拉伸强度的情形一样,影响最大的范围是 180—200℃。出乎意料的是,增加硬脂酸用量,似乎对 NR/BR 胶料的有利影响比对 100%NR 胶料更大。

硬脂酸对 NR,NR/BR,SBR 和 SBR/BR 胶料中的任何一个的回弹值保持率几乎都没有影响(图 5)。但是,基于 NR 的 4 个胶料受硫化温度升高的影响都比基于 SBR 的 4 个胶料大。

在硫化温度升高到 180℃时,通过增加硬脂酸用量可使 100%NR 胶料的 DIN 磨耗获得显著改善(图 6)。然而,在 200℃硫化的试样由于硬度低而未进行试验。对于 NR/BR 胶料,情形显然相似,但影响较小,而对 SBR 胶料没有影响。对阿克隆磨耗的影响不大明

表 4 硫化胶物理性能

项 目	配 方 号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
硬度, IRHD								
140℃	69	73	69	69	66	70	70	71
160℃	68	70	66	70	65	69	70	74
180℃	65	68	63	67	63	66	68	68
200℃	57	62	59	63	62	65	67	66
回弹值, %								
140℃	54.4	54.9	58.6	58.9	46.9	43.4	51.5	49.5
160℃	56.2	52.3	59.3	55.8	46.6	41.7	50.0	47.9
180℃	56.5	54.0	57.5	57.9	45.3	40.0	49.9	47.1
200℃	47.7	46.9	54.2	54.5	45.1	41.5	50.3	47.4
拉伸强度, MPa								
140℃	26.0	25.0	23.5	23.4	26.2	22.7	21.2	19.0
160℃	24.8	24.8	24.1	22.7	24.9	21.8	21.5	20.1
180℃	23.7	24.9	22.8	23.6	23.1	22.7	19.4	19.3
200℃	17.9	19.2	17.2	19.2	22.1	19.4	18.6	19.1
300%定伸应力, MPa								
140℃	11.0	11.9	9.29	10.6	11.0	11.0	10.2	8.91
160℃	9.47	11.0	8.69	9.27	9.62	9.80	9.83	8.43
180℃	9.52	11.0	7.88	8.15	8.32	8.53	8.24	7.56
200℃	6.28	7.77	5.28	5.77	7.92	9.01	8.05	7.20
扯断伸长率, %								
140℃	577	545	596	544	579	552	529	510
160℃	611	589	647	596	598	577	553	585
180℃	580	589	662	656	619	633	562	592
200℃	623	568	646	671	612	563	547	611
DIN 磨耗指数								
140℃	87	83	115	112	101	94	118	112
160℃	83	83	113	113	100	94	117	115
180℃	76	80	115	113	95	93	124	118
200℃	无法测试	92	110	120	96	94	127	122
阿克隆磨耗指数								
140℃	128	131	143	148	146	152	155	145
160℃	124	148	138	134	133	162	155	135
180℃	103	113	91	109	137	146	155	126
200℃	67	75	57	71	141	102	123	112
撕裂强度(新月型), N · mm⁻¹								
140℃	145	140	128	116	38	48	39	41
160℃	119	136	106	114	39	43	55	56
180℃	126	122	107	102	40	46	65	57
200℃	35	56	76	73	52	46	63	59
撕裂强度(裤型), N · mm⁻¹								
140℃	42	35	22	17	12	11	36	29
160℃	31	30	21	20	11	12	41	30
180℃	24	19	30	23	12	14	27	19
200℃	6	17	21	19	12	15	18	17

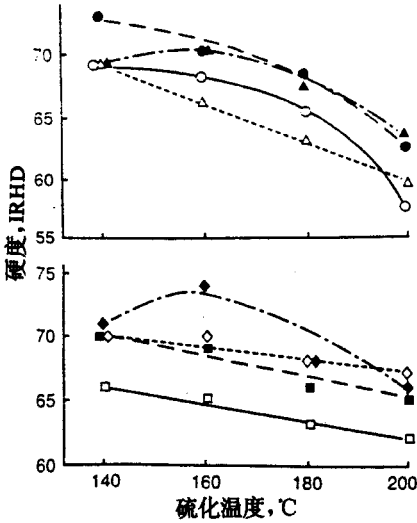


图 4 硬度与硫化温度的关系

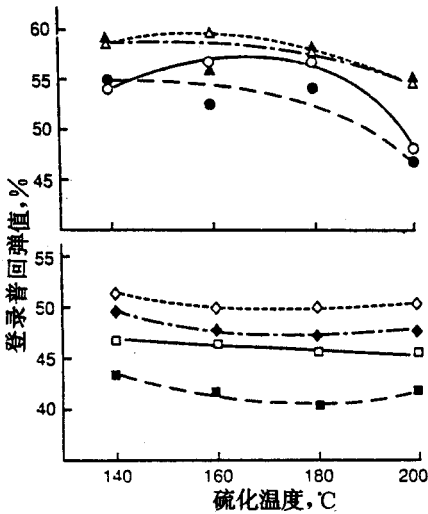


图 5 回弹值与硫化温度的关系

显,不过,增加硬脂酸用量看来确实对 NR 和 NR/BR 胶料有有利的影响(图 7),对 SBR 胶料同样没有影响。

在 180℃以下的温度下,增加硬脂酸用量对 NR 胶料的撕裂强度有不利影响。然而在 200℃时,较高用量的硬脂酸对用裤型试片测得的 100%NR 胶料的撕裂强度保持率有显著影响(图 8)。对于撕裂强度较低的 NR/BR 胶料和撕裂强度很低的 100%SBR 胶料,影响可以忽略不计。两种 SBR/BR 胶料的情形都与 NR/BR 并用胶料相似。新月型撕裂试验提供了稍微不同的结果(图 9),

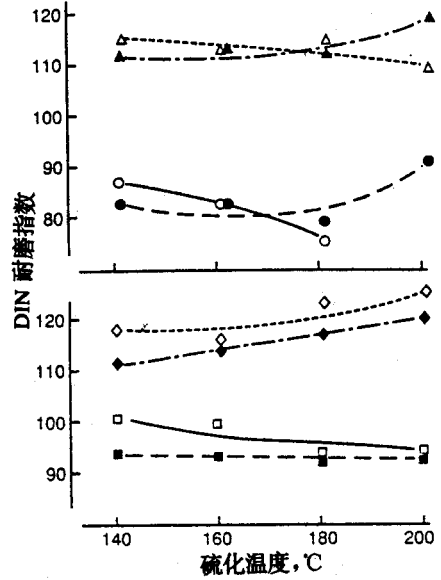


图 6 DIN 磨耗与硫化温度的关系

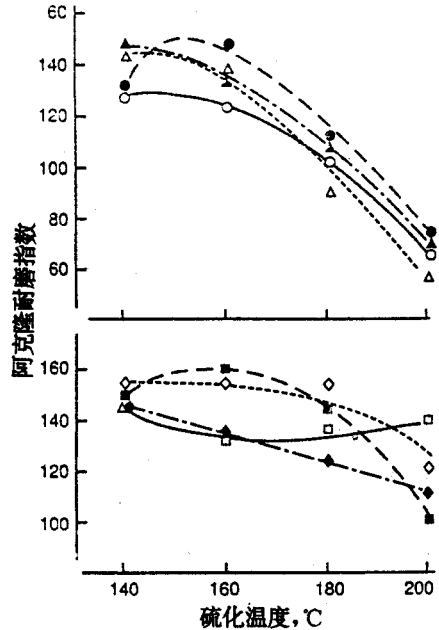


图 7 阿克隆磨耗与硫化温度的关系
不过在较高硫化温度下,增加硬脂酸用量, 100%NR 胶料的新月型撕裂强度保持率可获得一定程度的改善。

3 结论

试验结果清楚地表明,随着硫化温度升高,具有常规硬脂酸含量的 NR 和 NR/BR 胶料的大部分性能受到不利影响,增加硬脂

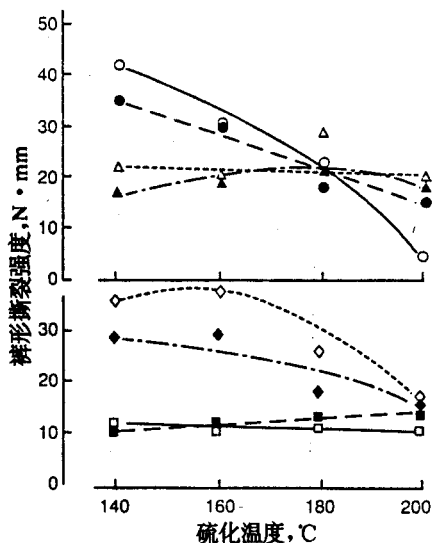


图8 裤型撕裂强度与硫化温度的关系

酸用量,可以减轻对某些性能,特别是拉伸强度、定伸应力、耐磨性能和撕裂强度的影响。硬脂酸对 NR/BR 并用胶料的这种积极影响不如对 100%NR 胶料显著。

如流变仪转矩值所示,NR 和 NR/BR 并用胶的性能在 180—200℃ 的温度范围内显著下降。在硫化温度升高到 180℃ 以前,性能下降要平缓得多。这种结果显然表明,就硫化温度而言,在 180℃ 以下(包括 180℃)硫化 NR 胶料预硫化胎面不存在任何问题。当然,

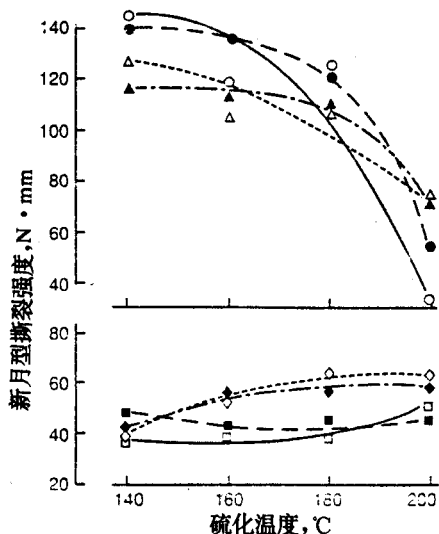


图9 新月型撕裂强度与硫化温度的关系

在较高温度下硫化厚制品时,返原性仍是一项重要性能,但这将是一个独立研究的课题。

至于 SBR 和 SBR/BR 胶料,一般说来,它们的性能受硫化温度升高的影响要小得多,而且结果证明在 180℃ 以上进行硫化是可能的。总的来说,增加硬脂酸用量对 SBR 的胶料没有益处。

译自马来西亚“Rubber Development”

46[1/2],22—27(1993)

专利介绍

改进乘坐舒适性的 高速轮胎

美国专利 4838330 介绍了一种改进了乘坐舒适性而不降低操纵、耐磨及耐偏磨性能的充气轮胎。

该轮胎胎面由内、外两层组成。内层位于磨损标志里侧,用数种胶料制作。内层沿轴向至少分为 3 部分:中部和两侧部。内层中部硬度(48 度)比侧部(57 度)和外层(62 度)的小。胎面有周向延伸的主花纹沟,其位于从中心线起胎面宽度的 20%—32% 处,内层中部与侧部的分隔位置在从主沟中心起主花纹沟宽度的 25% 以内。

由于内层位于磨损标志里侧,故不到磨损的最后阶段内层胶决不会露出。因此,不同种胶料组成的内层胎面在行驶磨损中不会露出,因而引起车辆振动的偏磨也不会出现。另外,由于外层采用常规胎面胶,故耐磨性仍可维持不变。由于内层中部的硬度比外侧和外层的低,故在轮胎越过路面上隆起部位时,胎面中部前、后向的颠簸输入变小。因此,轮胎旋转轴上的前、后向力变小,从而大大降低了噪声。由于内层硬度从中部向两侧逐渐增大,且轴向最外侧的硬度比外层的低,因此转弯时由外层胎面提供的侧向力相当大,即比拐弯力大,从而可充分保证操纵性能。

(吴秀兰摘译 涂学忠校)