

无内胎轮胎气密层胶料硫化体系的优化设计

周伊云 王名东 李影兵

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

摘要 氯丁基橡胶(CIIR)/天然橡胶(NR)并用胶料采用烷基苯酚二硫化物(APD)(Vultac 5)/秋兰姆(TMTD)/噻唑(DM)并用体系代替常规的硫黄体系和低硫/秋兰姆/噻唑并用体系硫化,运用正交中心复合试验方法进行配方试验。利用计算机绘制胶料物理性能等值图,对胶料物理性能进行讨论,优选出 Vultac 5、促进剂 TMTD、促进剂 DM 等的最佳用量,从而获得与常规硫化体系胶料配方相比加工安全性好、硫化速度适宜、强伸性能高且耐热老化性能优异的实用配方,用于试制 165/70SR13 等无内胎轮胎,效果良好。

关键词 无内胎轮胎,气密层,硫化体系

CIIR/NR 并用胶料广泛地用于无内胎轮胎的气密层。该并用胶不仅可使气密层具有高的不透性,还可以保证气密层胶料与其它部件的粘合性能。然而,轮胎的使用条件及翻胎的需求,决定了气密层不仅要具有上述性能,而且还必须具备高的耐动态疲劳和耐热老化性能,此外,还要求胶料具有好的工艺操作安全性能,这样才能真正满足实际生产和使用要求。

国内对 CIIR/NR 并用胶硫化通常采用常规的硫黄体系或低硫/秋兰姆/噻唑并用体系,但它们都有比较明显的弱点:硫黄体系硫化的胶料虽然强伸性能较高,但耐热老化性能较差;低硫/秋兰姆/噻唑并用体系硫化的胶料强伸性能较差。而且,上述两种体系的工艺操作安全性能都不好,特别是在反复压延或放置较长时间时,容易出现焦烧和自硫现象。从国外的文献报道及国内的引进技术看,国外普遍采用烷基苯酚二硫化物(Vultac 5)与秋兰姆-噻唑并用的硫化体系。而这方面的研究情况,在国内尚未见报道。本文记述了采用正交中心复合试验方法,对 Vultac 5/TMTD/DM 并用硫化体系进行变量试验,并就其硫化特性、强伸性能和耐热老化性能等

进行研究,以期获得最优配合。

1 试验

1.1 主要原材料及其用量

CIIR(HT-1066,加拿大 Polysar 公司产品)与 NR(马来西亚 1 号烟片胶)并用比为 70:30(重量份,下同)。烷基苯酚二硫化物(Vultac 5)系美国 Pennwalt 公司产品;促进剂 TMTD 和 DM 及氧化镁等均为工业品级,其变量范围是 Vultac 5 0.6—1.5,促进剂 TMTD 0—0.4,促进剂 DM 0.6—1.5,氧化镁 0—1.0。

1.2 变量因子的试验水平

试验选定的硫化体系变量因子及试验水平见表 1。

根据变量因子及试验水平,用正交中心

表 1 变量因子及试验水平

因子	水平				
	-2	-1	0	+1	+2
促进剂 DM	0.600	0.825	1.050	1.275	1.500
促进剂					
TMTD	0	0.100	0.200	0.300	0.400
氧化镁	0	0.25	0.500	0.750	1.00
Vultac 5	0.600	0.825	1.050	1.275	1.500

复合试验方法设计了 25 个配方。

1.3 试验方法

所有试验均按相关的国家标准进行。

1.4 数据处理

按照试验选下的数学模型,根据各配方的物理性能,采用最小二乘法原理用计算机求出各方程式系数;对系数进行系统分析,置信度达 95% 以上。由数学模型和回归系数建立可变因子与各物理性能间的回归方程。其数学模型如下:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^4 b_i x_i + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 b_{ij} x_i x_j \quad (i \leq j)$$

式中 y ——气密层胶料的物理性能;

b_0 ——常数;

b_i ——一次项系数;

b_{ij} ——当 $i=j$ 时,为二次项系数;

x_i, x_j ——胶料配方中的变量因子。

用计算机绘制物理性能等值图,同时结合气密层的主要性能,按焦烧时间长、硫化速度快、耐热老化性能好、定伸应力和拉伸强度高条件利用计算机优化配方。

2 结果与讨论

2.1 硫化体系对胶料性能的影响

2.1.1 对硫化特性的影响

从图 1 和方程(1)可以看出,随着促进剂 TMTD 和 Vultac 5 用量的增加,门尼焦烧时

间缩短;而当促进剂 DM 用量增加时,门尼焦烧时间延长,其中 Vultac 5、促进剂 DM 的影响最为显著,而氧化镁对于门尼焦烧几乎没有影响。

由图 2 和方程(2)不难发现,对于硫化温度下的焦烧时间,其影响因素与门尼焦烧基本相同,稍有不同的是氧化镁对胶料焦烧的迟延稍有贡献。

硫化体系对硫化速度的影响可从图 3 和方程(3)中得出;随着促进剂 TMTD 和 Vultac 5 用量的增加,硫化速度加快;促进剂 DM 和氧化镁对硫化速度的下降有一定作用。其中 Vultac 5 的作用最为明显。

由上所述,可以发现氧化镁对胶料焦烧的调节作用极其微小,这与文献报道相似,即氧化镁仅是全卤化丁基橡胶有效的防焦剂,而对 CIIR/NR 并用胶几乎不起作用;氧化镁用于该并用胶,还能引起体系硫化速度的轻微下降。促进剂 TMTD 和 Vultac 5 可以显著地提高硫化速度,但同时也会加剧胶料的焦烧倾向;促进剂 DM 在 CIIR/NR 并用胶中有明显的迟延焦烧作用,随促进剂 DM 量的增加,焦烧时间明显延长,并对硫化速度有一定的减慢作用。

总之,对 CIIR/NR 并用胶,采用 Vultac 5/促进剂 TMTD/促进剂 DM 并用体系硫

$$y_1 = 14.000 + 2.250x_1 - 1.500x_2 - 2.833x_4 + \dots \quad (1)$$

$$y_2 = 4.200 + 0.242x_1 - 0.192x_2 + 0.058x_3 - 0.208x_4 + \dots \quad (2)$$

$$y_3 = 23.584 + 0.975x_1 - 1.042x_2 + 0.808x_3 - 2.592x_4 - 0.587x_2x_4 + \dots \quad (3)$$

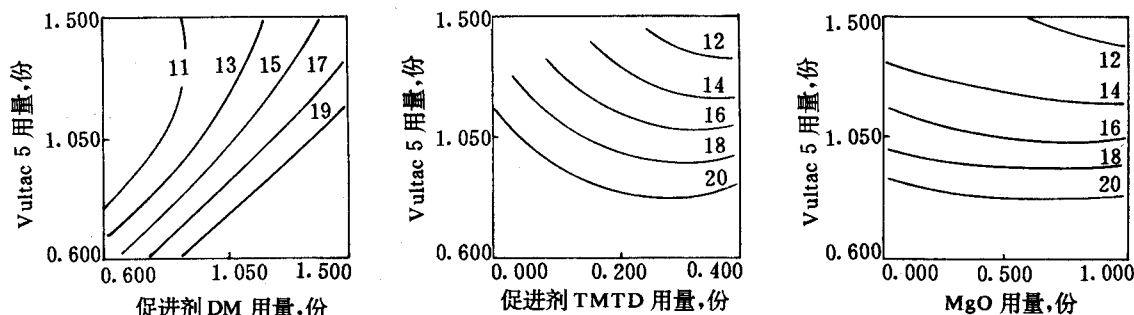
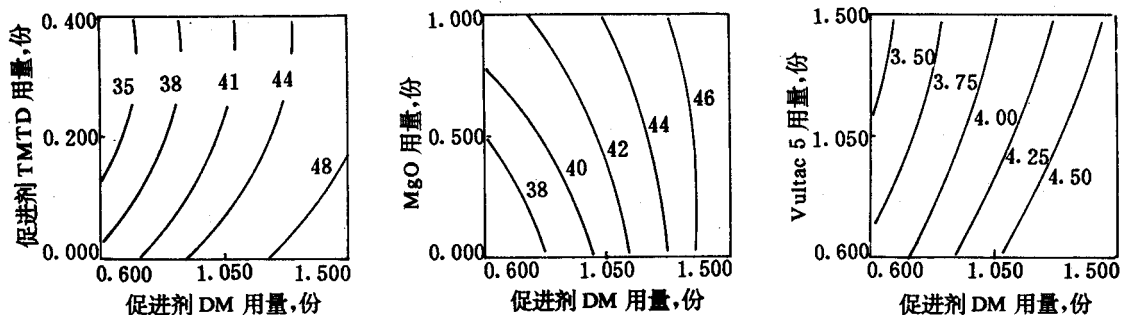
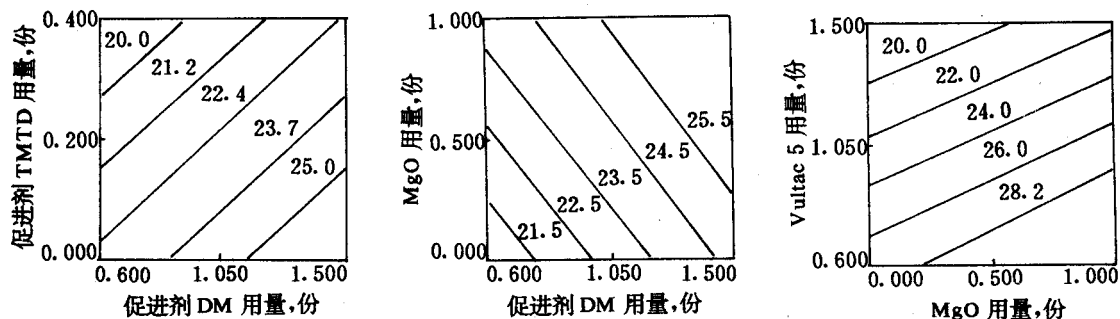


图 1 门尼焦烧 t_s (120 °C)(min)等值曲线

图2 流变仪 $t_{10}(158^{\circ}\text{C})(\text{min})$ 等值曲线图3 流变仪 $t_{90}(158^{\circ}\text{C})(\text{min})$ 等值曲线

化,通过合理地配合,可得到较快的硫化速度,并能防止胶料焦烧。

2.1.2 对强伸性能的影响

从图4和方程(4)发现,在变量范围内,拉伸强度可达14—17MPa。促进剂TMTD, Vultac 5和氧化镁均有较大作用。拉伸强度随促进剂TMTD, Vultac 5用量的增加而增大,随氧化镁用量增多而减小。与上述三者相比,促进剂DM影响较小。

对胶料300%定伸应力的影响,可由图5和方程(5)得出;在变量范围内,300%定伸应力在9—15MPa范围内变化。促进剂TMTD和Vultac 5用量增加,300%定伸应力增大;当促进剂DM和氧化镁用量分别为1和0.5份左右时,300%定伸应力处于最低值。

结合图6和方程(6)可以得出对扯断伸长率的影响规律。扯断伸长率随促进剂DM和Vultac 5用量增加而减小,随氧化镁用量增加而增大,当促进剂TMTD用量为0.2份时,扯断伸长率最小。在变量范围内,扯断伸长率在370%—470%之间变化。

综上所述,体系中随Vultac 5和促进剂TMTD用量增加,交联程度提高,拉伸强度和300%定伸应力均有提高,扯断伸长率降低,而氧化镁的使用,对于提高扯断伸长率有一定作用。

2.1.3 对耐热老化性能的影响。

由图7、8和方程(7)、(8)不难发现,老化后拉伸强度仍能保持在较高水平。在试验范围内,均保持在12MPa以上,优选的配方可达15.4MPa,老化后保持率达95%。老化后拉伸强度随促进剂DM, TMTD和氧化镁量的增加而提高,随Vultac 5用量的增加而有所下降,老化后扯断伸长率的下降率亦较低。老化后扯断伸长率保持率在试验范围内均保持在80%以上,优选配方可达90%以上。老化后扯断伸长率的下降率随氧化镁和促进剂TMTD用量增加而减小,随Vultac 5用量增加而上升。促进剂DM对其无影响。

2.2 验证优选配方

从上述试验结果中,用计算机优选出一组配方。再根据焦烧时间长、硫化速度快、强

$$y_4 = 14.700 + 0.058x_1 - 0.033x_2 - 0.550x_3 + 0.517x_4 + \dots \quad (4)$$

$$y_5 = 10.200 + 0.271x_1 + 0.246x_2 - 0.504x_3 + 0.971x_4 + \dots \quad (5)$$

$$y_6 = 420.923 + 9.000x_1 - 5.667x_2 + 9.000x_3 - 22.000x_4 + \dots \quad (6)$$

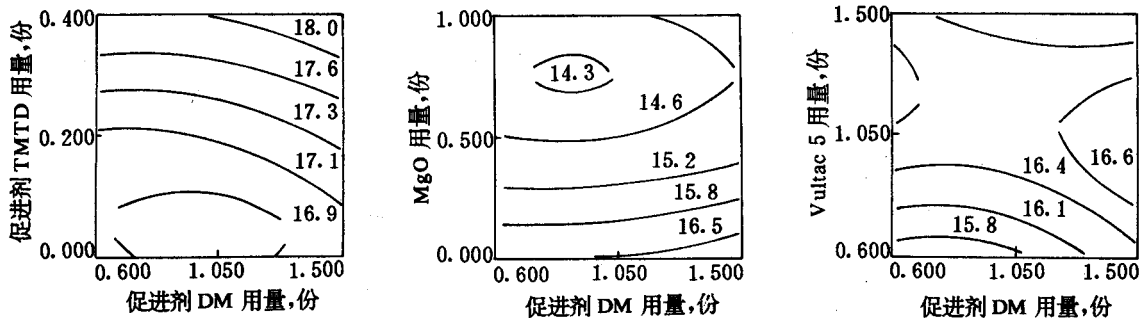


图 4 拉伸强度(MPa)等值曲线

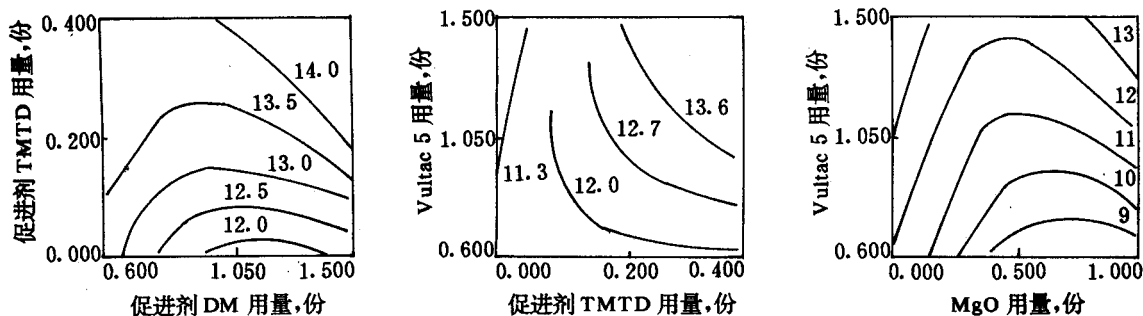


图 5 300%定伸应力(MPa)等值曲线

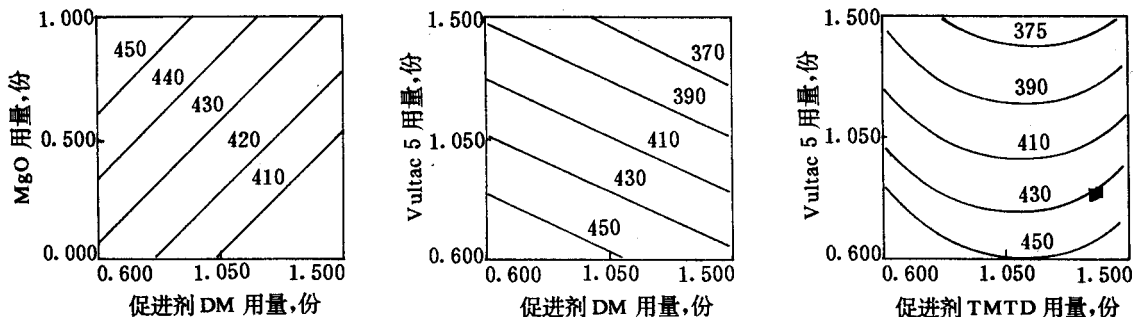


图 6 扯断伸长率(%)等值曲线

伸性能好及耐热老化性能好的原则,从中优选出一个配方进行验证。其胶料物理性能见表 2。由表 2 看出,计算值与实验值基本相符。

2.3 三种配方胶料性能的对比

优选配方与硫黄硫化体系、低硫/秋兰姆/噻唑体系(现生产配方)硫化胶料的性能对比列于表 3。

采用 Vultac 5/促进剂 TMTD/促进剂

DM 硫化体系的胶料强伸性能大大高于其它体系的胶料,且耐热老化性能好,其老化后的物理性能亦保持在最高水平上。这是因为 Vultac 5 硫化体系硫化不仅交联程度较高(从扯断永久变形上反映最为明显),而且形成的交联键以单硫键为主,故其物理性能的综合水平优于其它两体系。

在工艺操作的安全性上,Vultac 5 体系有其明显优势。采用硫黄硫化体系或低硫/秋

$$y_7=13.181+0.454x_1+0.254x_2-0.529x_3+0.279x_4+\cdots\cdots$$

(7)

$$y_8=12.423+7.042x_3-1.958x_4-1.559x_2^2+\cdots\cdots$$

(8)

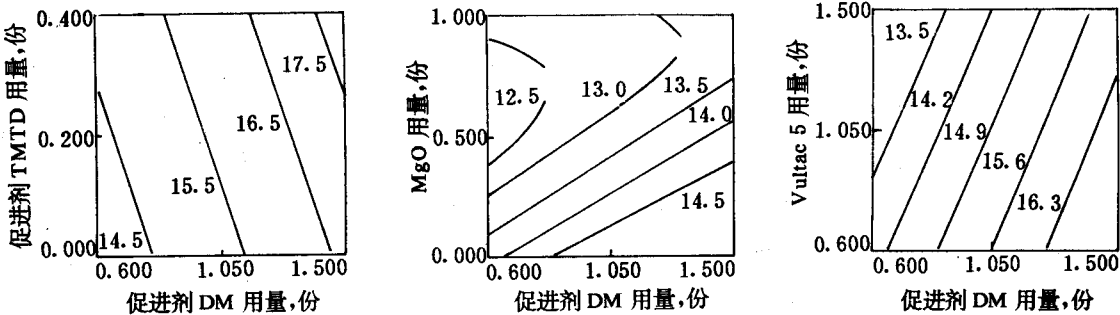


图7 拉伸强度(100℃×48h老化后)(MPa)等值曲线

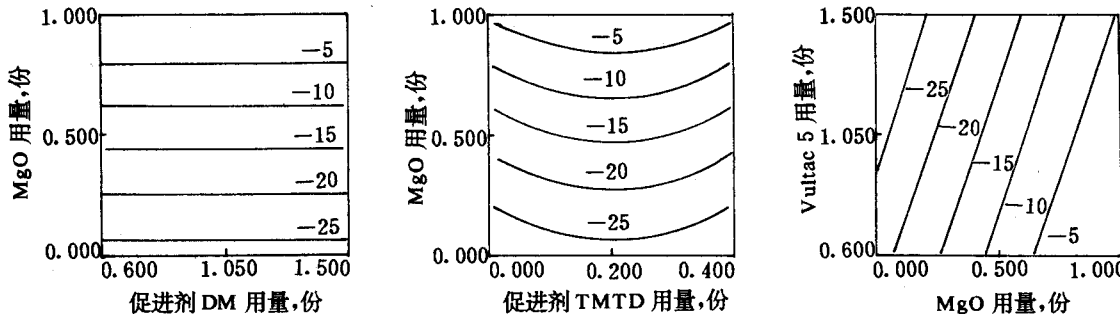


图8 扯断伸长率变化率(100℃×48h前后)(%)等值曲线

表2 优选配方计算值与试验值的对比

胶料性能	计算值	试验值
门尼焦烧 $t_5(120^{\circ}\text{C})$,min	17.112	16
流变仪数据(148℃),min		
η_0	6.580	6
t_{90}	36.461	35.4
拉伸强度,MPa	16.225	15.3
300%定伸应力,MPa	12.224	11.1
扯断伸长率,%	454.331	388
100℃×48h老化后		
拉伸强度,MPa	15.882	15.4
扯断伸长率变化率,%	-7.568	-9
老化系数	0.90	0.915

注:胶料硫化条件为148℃×60min。

兰姆/噻唑并用体系硫化,在调整施工、试机等需反复压延、冷却条件差、卷取温度较高或夏季室温高等情况下,容易出现焦烧现象,甚至在夏季未硫化胎坯因故停放时间过长,也

有可能出现气密层自硫现象。而采用 Vultac 5 体系的胶料反复多次压延,甚至在不冷却卷取的条件下亦未出现焦烧现象。

优选配方用于试制 165/70SR13,185/70SR14 等无内胎子午线轮胎的气密层,成品胎内压保持良好,经用户使用,未发现问题,效果较好。

3 结论

(1)CIIR/NR(70/30)并用胶采用烷基苯酚二硫化物/秋兰姆/噻唑体系硫化,与常规硫黄硫化体系和低硫硫化体系相比,其胶料的强伸性能高、耐热老化和加工安全性好。

(2)氧化镁对迟延 CIIR/NR(70/30)并用胶的焦烧时间作用不明显,其配合量不宜超过 0.5 份。

(3)CIIR/NR(70/30)并用胶采用 Vultac 5/促进剂 TMTD/促进剂 DM 体系硫化时,促进剂 DM 可以有效调节焦烧时间。

表 3 五种配方胶料的物理性能对比

项 目	配 方 编 号					
	A ¹⁾	B ¹⁾	C ²⁾	A'	B'	C'
配方特征						
硫化体系	S 1.3	S 0.5	APD	S 1.5	S 0.5	APD
炭黑品种及用量,份	HAF 35	SRF 15	N375 50	HAF 50	HAF 50	HAF 50
门尼焦烧 t ₅ (120℃),min	31	23	15	12 ³⁾	12 ³⁾	12 ³⁾
流变仪数据(148℃),min						
t ₁₀	6.83 ⁴⁾	4.8	4.6	3	4	6
t ₉₀	43.25 ⁴⁾	27.8	18	42.8	32	26.2
硫化条件,148℃×min	60 ⁴⁾	45	60	60	60	60
邵尔 A 型硬度,度	54	66	62	61	60	61
扯断伸长率,%	448	468	472	584	528	552
拉伸强度,MPa	9.8	10.2	15.5	13.1	8.6	16.7
300%定伸应力,MPa	5.8	9.4	9.5	6.4	5.7	8.9
扯断永久变形,%	18	30	12	31	39	15
撕裂强度,kN·m ⁻¹	—	—	—	35.7	31.1	42.4
100℃×48h 老化后						
拉伸强度,MPa	—	—	—	9.8	7.2	14.9
扯断伸长率,%	—	—	—	548	440	329
撕裂强度,kN·m ⁻¹	—	—	—	38.1	32.8	43.5

注:1)原生产配方;2)优选后配方;3)本次试验值偏低;4)温度为 153℃。

1994 年全国轮胎技术研讨会论文

国内消息

江西橡胶厂降低轮胎帘布胶含胶率见成效

目前,由于各种橡胶价格持续上扬,轮胎制造成本也在急剧上升。为此江西橡胶厂通过降低轮胎帘布胶含胶率,有效地降低了生产成本。

该厂原轮胎帘布胶配方中,缓冲胶的含胶率为 61.46%,帘布层外层胶含胶率为 63.33%,内层胶含胶率为 64.86%。由此可以看出,虽然缓冲胶的受力最苛刻,但其含胶率却低于外层胶和内层胶。从价值工程角度看,这是很不合理的。为此,该厂通过扩大外层胶和内层胶配方中的补强剂用量,降低了胶料的含胶率。

由于增加炭黑用量会增加胶料的硬度和定伸应力,胶料压延时焦烧的危险性增大,不能满足压延工艺和定伸应力呈山峰形分布的要求。因此在内、外层胶配方中分别使用了 10 份和 5 份补强性低的活性硅粉补强剂并进行了相应的实验。

结果表明,该配方胶料的工艺性能良好,混炼胶物理机械性能满足要求,定伸应力满足了缓冲胶-外层胶-内层胶呈阶梯形分布的要求。用新的内、外层胶配方胶料制造 9.00—20 14PR 轮胎经过 77h 高速耐久试验完好无损。

使用该配方后,外层胶含胶率由 63.33% 降至 60.11%,内层胶含胶率由 64.86% 降到 57.91%,降低了生产成本,提高了企业的经济效益。

(江西橡胶厂 蔡国胜供稿)