

原材料 配方

环氧化天然橡胶内胎气密性和实用性的研究

杨清芝 张殿荣

(青岛化工学院 266042)

李学岱

(华东理工大学 200237)

摘要 采用与 IIR 内胎、NR 内胎平行对比的方法研究了静态及装车使用条件下环氧化天然橡胶 (ENR) 内胎的保压性,测试了三种橡胶内胎及胶料试样对空气的透过率。数据表明,ENR 内胎的气密性与 IIR 内胎的气密性相近,远优于 NR 内胎的气密性。ENR 内胎使用性能良好,冬季在北纬 46 森林山区使用未发现不耐低温问题。3 年 5 个月库存后外观完好,物理机械性能无明显变化。

关键词 环氧化天然橡胶,内胎,气密性

环氧化天然橡胶 (ENR) 是由天然胶乳与过氧乙酸反应而制得的一种新型弹性体,它在保留了 NR 许多优异性能的同时,还具有许多宝贵的特殊性能,如良好的气密性、耐油性、粘合性、与 PVC 的相容性等,而且这些特殊性能往往随环氧化程度的提高而增高,例如 ENR-50 的气密性就与 IIR 相近,而它的加工性能和力学性能却与 NR 相近^[1,2]。又因 ENR 有着丰富的资源,所以它是一种具有广阔应用前景的聚合物。

由于 ENR 弹性体本身的气密性优良,它适于制造如内胎等要求气密的制品。IIR 内胎已在全世界范围内广泛使用,NR 内胎在某些地区和我国仍在广泛使用。因此,有必要将 ENR 内胎与已有数十年乃至上百年使用经验的 IIR 和 NR 内胎进行实际使用条件下气密性的研究对比,为此,开展了试样空气透过率及内胎保压能力的研究。因 ENR 耐低温性不够好^[3],我们还作了机床试验及装车试用,特别是冬季耐寒性能的考核。硫

黄硫化的 ENR 耐热空气老化不良^[4],但自然老化情况未见报道,我们观测了不同配方内胎的库存自然老化过程中的外观及物理机械性能。

1 实验

1.1 主要原材料

ENR-10, ENR-20, ENR-40 和 ENR-50 为华南热带作物加工设计研究所中试产品;ENR-25 和 ENR-50 为马来西亚橡胶研究院提供的产品。

1.2 试样制备

(1)测定空气透过率的试样。胶料试样为工业生产胶料或用 $\Phi 160$ 开炼机混炼、150 下用电热平板硫化机硫化的胶料;内胎裁片为从成品内胎上选择平坦、厚度均匀的部位裁取的试样。

(2)测定内胎保压性能的内胎样品。静态保压试验用的摩托车内胎:NR 内胎规格为 2.50/2.75 - 18,是由某著名国营力车胎厂(A 厂)生产的商品,IIR 内胎规格为 3.00 - 18,是 A 厂试制品,ENR 内胎规格为 2.50/2.75 - 18,是青岛化工学院的扩试品

作者简介 杨清芝,女。1959 年毕业于华南工学院橡胶专业。教授,全国优秀教师,从事橡胶工程教学与橡胶加工、配合和新产品研究。已发表论文 47 篇。

(配方黑-1);装车运行保压试验的 9.00 - 20 内胎:NR 内胎是荣成某大厂(B厂)的商品,IIR 内胎是国内某著名大型轮胎厂(C厂)的商品,ENR 内胎是青岛化工学院扩试品(配方黑-3)。

1.3 测试方法

(1)试样空气透过率按 ASTM D1434—82 方法测定。

(2)静态保压性能测定方法如下:将三种橡胶的摩托车内胎同时分别装入相应的外胎中,上好轮辋,充 274.6kPa 压力,静置,隔一定时间用气压表测内压。

(3)装车使用保压性能测试方法:将三种橡胶的 9.00 - 20 内胎同时装在一辆载重汽车的不同轮位上,打压,使用,间隔一定时间用气压表测内压。

(4)高速机床及机床寿命试验按国家标准进行。

(5)内胎装车试用试验。分别试验 2.50/2.75 - 18 和 9.00 - 20 两种规格内胎。地区有虎林、牡丹江、沈阳、青岛、宜兴,时间从 1993 年 1 月 13 日到 1994 年 12 月底,使用与平时一样,未作任何规定。

(6)库存自然老化试验在青岛地区进行,抽出内胎中空气并使其呈折叠状态置于纸盒内,纸盒放在实验室一楼,时间从 1993 年 1 月 13 日到 1996 年 6 月 10 日。

2 结果与讨论

2.1 ENR 内胎与 IIR 和 NR 内胎的气密性对比

(1)国内外不同环氧化程度 ENR 的空气透过率对比

试验了 7 种胶,其中 4 种国产 ENR,两种马来西亚 ENR,一种国产 1# 颗粒 NR。试验配方为:聚合物 100;氧化锌 5;硬脂酸 2;硫磺 1.5;促进剂 NOBS 1.5;防老剂 RD 2;防焦剂 CTP 0.2;炭黑 N339 30;碳酸钠 1。NR 配方中不加碳酸钠及防焦

剂 CTP。试验结果列于表 1。

表 1 国内外不同环氧值的 ENR 空气透过率

胶 种	空气透过率, $\text{cm}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{kPa})^{-1}$
国产胶	
1# 颗粒 NR	2.2107
ENR-10	1.2968
ENR-20	1.2445
ENR-40	0.5566
ENR-50	0.5398
马来西亚胶	
ENR-25	0.9790
ENR-50	0.6099

注:测试温度为 24 。

由表 1 可见,随环氧化程度提高,空气透过率下降,即气密性提高;名义环氧化程度相同的国内外 ENR 的空气透过率相当,国产胶的还稍好一点。

(2) ENR 内胎与 IIR 和 NR 内胎空气透过率的比较

试验了 6 种内胎,其中两种为 C 厂生产,3 种为 ENR 内胎(其中红-1 胶主要填充轻质碳酸钙,黑-1 胶及黑-3 胶主要填充炭黑补强剂),一种为 A 厂试制的 IIR 内胎。胶料试样和内胎裁片是由同样配方胶料制造的。试验结果列于表 2。

由表 2 可见,从总体来讲,ENR 内胎的胶料试样和裁片对空气的透过率与 IIR 内胎相近,而远低于 NR 内胎。这说明橡胶种类的影响是主要的。由表 2 还可见到配合因素的影响也是不可忽视的,如 ENR 红-1 胶配方中主要填充的是轻质碳酸钙,而 ENR 的黑-1 和 ENR 的黑-3 胶主要填充的是补强炭黑,红-1 胶对空气的透过率明显高于两种黑胶,这是因为碳酸钙基本上无补强性,基本上不形成结合胶,而且碳酸钙的粒子与母体材料橡胶之间还会产生缝隙^[5],所以空气容易穿过,而炭黑粒子与母体材料橡胶之间能形成玻璃态、亚玻璃态的结合胶,从而使空气更不容易穿过补强了的橡胶。C 厂的 IIR 内胎裁片的空气透过率明显地高于 A 厂试制品

表 2 ENR 内胎与 IIR 和 NR 内胎胶料的
空气透过率对比

内胎类型	空气透过率 ¹⁾ ,cm ³ ·(m ² ·24h·kPa) ⁻¹
ENR 内胎(青岛化工学院试制品, 规格为 2.50/2.75-18) 黑-1 胶	
胶料试样	0.5290
内胎裁片	0.7017
黑-3 胶	
内胎裁片	0.8418
红-1 胶	
胶料试样	0.8942
内胎裁片	1.0649
IIR 内胎	
A 厂试制品(规格为 3.00-18)	
内胎裁片	0.4165
C 厂商品(规格为 9.00-20)	
胶料试样	0.8527 ²⁾ ,0.7017 ³⁾
内胎裁片	0.9780
NR 内胎(C 厂商品,规格为 9.00-20)	
胶料试样	2.2374
内胎裁片	2.3005

注:1) 测试温度为 24℃;2) 1992 年测定;3) 1993 年测定。

纯 IIR 内胎裁片的空气透过率,这可能是由于前者配方中并入了少量 EPDM 的缘故。表中有 4 组胶料试样与对应内胎裁片的空气透过率的对比,胶料试样的空气透过率均低于对应内胎裁片的空气透过率,这是工艺条件的影响,因为胶料试样是用 25t 平板硫化机硫化的,硫化压力为 20MPa,而内胎裁片是用内胎硫化机硫化的,硫化压力约为 0.7MPa,硫化压力大,试样致密,气体不易通过。

(3) ENR 内胎与 IIR 和 NR 内胎静态保压性能对比

将 3 种橡胶的摩托车内胎平行地作了静态保压性能试验,试验结果见表 3。表中 ENR 内胎为青岛化工学院试制的 2.50/2.75-18 内胎,NR 内胎为 A 厂商品(规格为 2.50/2.75-18),IIR 内胎为 A 厂试制品(规格为 3.00-18)。

由表 3 可见,ENR 内胎的压力降低速度

表 3 3 种橡胶内胎静态保压性能 kPa

静置时间,天	ENR 内胎	NR 内胎	IIR 内胎
0	274.6	274.6	274.6
6	254.9	254.9	254.9
13	245.2	205.9	254.9
25	225.6	166.7	245.2
31	215.7	137.3	245.2
42	196.1	98.1	215.7

比纯 IIR 内胎的压力下降速度稍快一点,而 NR 内胎的压力下降速度最快。静置到第 42 天时,ENR 内胎的压力为 196.1kPa,IIR 内胎为 215.7kPa,而 NR 内胎仅为 98.1kPa。

(4) ENR 内胎与 IIR 和 NR 内胎装车使用过程中的保压性能对比

试验的 3 种内胎均为 9.00-20 规格,ENR 内胎为试制品;IIR 内胎为 C 厂商品,内含少量 EPDM;NR 内胎为 B 厂商品,并用约 30%的 SBR。3 种内胎装在一辆载重汽车的不同轮位上,还有一条作备用胎,共试验 7 条胎。试验时间从 1993 年 11 月 5 日到 1994 年 2 月 18 日,历时 105 天,测试 3 次压力,结果列于表 4 和 5。

第 2 次测试后,又更换胎位,补气到规定压力,继续试验,到 1994 年 2 月 18 日进行第 3 次测试,结果列于表 5。

从表 4 中的 2[#]与 5[#],3[#]与 6[#]两对照组的数据可见,ENR 内胎的保压性与 IIR 内胎的保压性相等,从表 5 中 1[#]与 5[#],2[#]与 6[#]两对照组的数据可见,ENR 内胎的保压性比 IIR 内胎的稍高。

从表 4 中的 1[#]与 4[#]一对对照组可见,ENR 内胎保压性明显优于 NR 内胎的保压性。备用胎 3[#]试验时间为 56 天,压力下降为 98kPa,而 7[#]仅试验 13 天压力下降就达到了 107.6kPa。表 5 中 4[#]和 7[#] NR 内胎在第 3 阶段的 56 天中因压力下降太大不得不中途补气,而同时期的另两条 ENR 内胎和 IIR 内胎均不需补气。综上所述,ENR 内胎的保压性显著地高于 NR 内胎的保压性。

表 4 3 种 9.00 - 20 内胎运行条件下保压性能的对比 kPa

胎号	内胎胶种	装车位置	装车起 始压力	第一次测试(1993-11-18)		第二次测试(1993-12-24)	
				测定压力	压力下降	测定压力	压力下降
1	ENR	右前轮	637.4	588.4	49	588.4	49
4	NR	左前轮	637.4	568.8	68.6	539.4	98
2	ENR	右后内轮	686.5	608.0	78.4	490.3	196
5	IIR	左后内轮	686.5	588.4	98	490.3	196
3	ENR	右后外轮	686.5	666.8	19.6	—	—
6	IIR	左后外轮	686.5	666.8	19.6	—	—
7	NR	备用胎 ¹⁾	686.5	578.6	107.6	—	—
3	ENR	备用胎 ²⁾	686.5	588.4	98	—	—

注:1)从 1993-11-05 到 1993-11-18,试验时间共 13 天;2)从 1993-12-24 到 1994-02-18,试验时间共 56 天。

表 5 3 种 9.00 - 20 内胎更换位置保压

性能的再对比 kPa

胎号	内胎胶种	装车位置	补气压力	第三次测试 (1994-02-18)	
				测定压力	压力下降
1	ENR	右前轮	637.4	627.4	49
5	IIR	左前轮	637.4	608.0	68.6
2	ENR	右后外轮	686.5	627.4	78.4
6	IIR	左后外轮	686.5	608.0	98
4	NR	右后内轮	686.5	压降太大,中途补气	
7	NR	左后内轮	686.5	压降太大,中途补气	

2.2 ENR内胎的物理机械性能

对于不同配方、不同规格的 ENR 内胎,均测试其物理机械性能。测试结果表明,ENR 内胎的性能均与 NR 内胎相近,而明显地优于 IIR 内胎。现将黑-1 配方的 2.50/2.75 - 18 规格 ENR 内胎与 A 厂商品 2.50/2.75 - 18 规格 NR 内胎和 A 厂试制的规格为 3.00 - 18 的 IIR 内胎物理机械性能对比列于表 6。

表 6 3 种胶的摩托车内胎性能对比

性 能	ENR		NR		IIR		GB 7036—89	
	纵向	横向	纵向	横向	纵向	横向	NR	SBR
拉伸强度, MPa	16.4	14.6	16.3	16.2	11.6	10.5	14.7	8.4
扯断伸长率, %	560	544	541	513	660	662	550	450
热拉伸变形, %	18		—		—		25	28
接头强度, MPa	9.8		9.3		—		8.4	3.5
气门咀胶垫与胎体粘合强度, kN·m ⁻¹	13	9.0	8.0	3.5	3.5			
脆性温度,	- 41	—	—	- 40	- 40			

2.3 ENR内胎机床试验结果

还对 ENR 内胎进行了高速机床和机床寿命试验。内胎本来没有这样的检验要求,但由于 ENR 是一种全新胶种,ENR 内胎没有使用经验,为严格考核,按外胎的有关标准进行了试验,以检测内胎本身的性能,其试验结果见表 7。

2.4 ENR内胎装车试用情况

从 1993 年 1 月 13 日至 1994 年 10 月共进行了 10 个用户的试用,地区有青岛、沈阳、宜兴、牡丹江和北纬 46 的虎林地区,路面有

表 7 机床试验情况

项 目	高速机床	高速机床	机床寿命
内胎规格	2.50/2.75 - 18	9.00 - 20	9.00 - 20
试验标准	GB/T 13204—91	GB/T 7035 —93	GB 4501 —82 GB 4502—82
试验结果	性能良好,分解时不粘胎里,外观良好	性能良好,分解时不粘胎里,外观良好	性能良好,分解时不粘胎里,外观良好

城市柏油路,也有森林地区的山路,既经过了严寒的冬季也经过了炎热的夏季。试用胎型

有摩托车内胎,也有载重汽车内胎,试用者反映使用情况良好。在黑龙江省虎林地区, ENR 内胎规格为 9.00 - 20,装在森林中拉木材的载重汽车上,经受住了严冬的考验,未发现不耐低温问题。试用者反映,这种内胎不太需要补气。青岛一位使用者说他的摩托车行驶了约 10000km,还没补过气,内胎扎破了用补 NR 的方法修补后继续使用,这说明 ENR 内胎容易修补。另一位载重汽车司机反映,载重汽车运行了约 20000km 未补过气。

2.5 ENR 内胎库存性能

测试了两种 ENR 内胎,一种为配方为黑-1 的 2.50/2.75 - 18 摩托车内胎;另一种为配方为黑-3 的 9.00 - 20 内胎。摩托车内胎是 1993 年 1 月生产的,9.00 - 20 内胎是 1993 年 7 月生产的。1996 年 6 月 10 日检测时,外观完好,无龟裂、发粘等老化现象,测试性能见表 8。由表 8 可见性能基本无变化。

表 8 库存内胎的性能

性 能	黑-1		黑-3	
	1993 年 1 月	1996 年 6 月	1993 年 7 月	1996 年 6 月
邵尔 A 型硬度, 度	54	56	57	56
拉伸强度, MPa	16.4	15.2	15.1	15.7
扯断伸长率, %	560	530	528	552
300 %定伸应力, MPa	6.3	8.6	7.8	6.2
撕裂强度, $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	31	28	32	31

3 结论

(1) ENR 内胎的气密性与 IIR 内胎气密性相近,但远优于 NR 内胎的气密性;

(2) ENR 内胎使用性能良好,冬季在北纬 46° 的森林地区使用未出现不耐寒的问题;

(3) ENR 内胎自然库存 3 年 5 个月后外观完好,无龟裂、发粘现象,物理机械性能无明显变化。

致谢 本文中的内胎工业扩试得到了同泰橡胶厂、三工橡胶厂、荣成荣达橡胶制品有限公司的大力协助,各种实用性试验得到了黑龙江省虎林县东方红森调队等单位以及周明君董事长、单瑞琴、刘仲洪、郝琢玟等工程师的通力协作,谨此致谢!

参考文献

- 1 李学岱,杨清芝,张殿荣. 环氧化天然橡胶的基本性能·弹性体,1992;2(4):45
- 2 Baker C S L and Gelling I R. Epoxidized natural rubber a new synthetic polymer? . Rubber India,1985;37:9
- 3 Baker C S L, Gelling I R, khairil Anuar b Abdullah *et al.* Compounding and applications of ENR. Rubber World, 1987;8:27
- 4 Gelling I R and Morrison N J. Sulfur vulcanization and oxidative aging of epoxidized natural rubber. Rubber Chem. Technol., 1985;55:243
- 5 杨清芝,张殿荣,焦毅等. 填料在橡胶中真正分散性的研究. 橡胶工业,1993;40(9):551

第九届全国轮胎技术研讨会论文(三等奖)

Air Retaining Property and Practicability of ENR Tube

Yang Qingzhi and Zhang Dianrong

(Qingdao Institute of Chemical Technology 266042)

Li Xuedai

(East China University of Science and Technology 200237)

Abstract The air retaining property of the ENR tube under the static state and in the service on the vehicle was investigated through the comparison to IIR tube and NR tube. The per-

(下转第 35 页)

(上接第 27 页)

meability to air of the tubes made of 3 types of rubbers respectively and the test pieces of 3 compounds was determined. The results showed that the air retaining property of ENR tube was similar to that of IIR tube ,but far superior to that of NR tube. Its good cold resistance was confirmed by the normal service in winter in a forest mountain area at the north latitude of 46°. The appearance was perfect and the physical properties changed little after storage in warehouse for 41 months.

Keywords ENR ,tube ,air retaining property