载重轮胎胎面耐磨性能的改进

Sung W. Hong 等著　苏　超摘译　涂学忠校

轮胎工业研究的主要目标之一是提高轮胎,特别是载重轮胎使用寿命,改善成本/性能比,减少废胎数量,同时,轮胎的安全性能也十分重要。因此橡胶助剂生产厂不断开发时效更长的防老剂及稳定的促进剂和硫化剂,以延长包括胎体帘布层和钢丝带束层在内的轮胎胎体的寿命。轮胎耐久性要求胶料具有耐热、耐屈挠疲劳、抗氧和臭氧老化等性能。使用防老剂可改善胶料的热老化、抗氧和臭氧老化性能,而稳定的交联体系对于胶料的屈挠疲劳和热老化性能则是十分重要的。

为了生产使用寿命长的轮胎,提高胎面的磨耗性能非常重要。胎面磨耗机理可用在使用中同时发生的机械磨损磨耗和化学氧化磨耗来描述。有若干因素有助于改善胎面的磨耗性能,其中包括使用相对分子质量较高的聚合物、端基改性的聚合物(以增强与炭黑的结合)、补强体系、玻璃化温度较低的聚合物、代替油的液体聚合物和稳定的交联体系。

本文将讨论改善载重轮胎胎面胶耐磨性能的方法。一种方法是开发一种可提高定伸应力而不牺牲扯断伸长率的稳定交联体系。通常硫黄被用作轮胎胶料的硫化剂。但是硫黄可能以多种方式在硫化胶中与橡胶结合形成庞大的交联网络。作为交联键,硫黄存在的形式有单硫键、双硫键、多硫键和环硫键。硫化胶的稳定性取决于交联键的种类。单硫键提供可改善胶料热老化性能的稳定交联体系,但是单硫键交联体系的耐屈挠性能比多硫键交联体系差。因此,适宜的单硫键和多硫键组合可以提供胶料较好的耐热和耐屈挠性能。交联键的类型可以采用不同的促进剂加以控制。本文还讨论了用二硫化四苄基秋兰姆(TBzTD)作助促进剂提高胶料定伸应力和 DIN 磨耗性能的情况。

另一个方法是用液体聚异戊二烯代替油作增塑剂,它可以与聚合物发生共硫化并提高与聚合物的相容性,而且胶料硫化后,油可以被抽提出来,而聚异戊二烯却不能。

本文将分别针对以上两种方法进行讨论。

1　硫黄/TBzTD/NS 交联体系

引起胎面磨耗性能变化的因素有轮胎结构、胎面花纹和胎面胶配方。在常用胎面胶配方中,影响胎面磨耗的主要因素包括聚合物、填充剂(炭黑)、油的用量、交联键类型和交联密度等。胎面胶的断裂强度是影响磨耗的关键因素。为了提高断裂强度,必须优化交联密度,并且通过减少或取消增塑剂提高液体聚合物与固体橡胶的共硫化作用和相容性。

据报道,TBzTD/次磺酰胺促进剂体系可提供给胶料独特的综合性能,其中包括优异的抗返原性、高的硫化效率和较长的焦烧时间,同时亚硝胺安全性也好。TBzTD 先与氧化锌反应,生成交联用的多硫化物,实现硫原子数较低的硫化。硫原子数较低的交联键可提供较好的热稳定性和稍高的定伸应力,而对胶料的扯断伸长率无不利影响。

据 Layer 等介绍,用相同或较低摩尔当量的秋兰姆促进剂部分代替 N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(NS)可提高交联效率。这些体系之所以使性能全面提高,据认为是通过多硫化途径组合实现的。图 1 所示的 TBzTD/NS 硫化过程中的反应机理就描绘了各种推测到的途径组合。

由图 1 可见反应机理中的几种反应途径。TBzTD 可与氧化锌反应生成将产生低硫原子数交联键的多硫化物;TBzTD 可与氧化锌和 NS 的苯并噻唑部分反应,反应生成的多硫化物可使更多的二硫代氨基甲酸盐基团起硫给予体的作用,在理论上可将 TBzTD 分子的效率提高 1 倍;而次磺酰胺类促进剂和并用比较低的秋兰姆/次磺酰胺促进剂体系硫化胶料的撕裂

强度和屈挠疲劳性能类似,意味着它们硫化生成的都是硫原子数较高的交联键,是第3个途

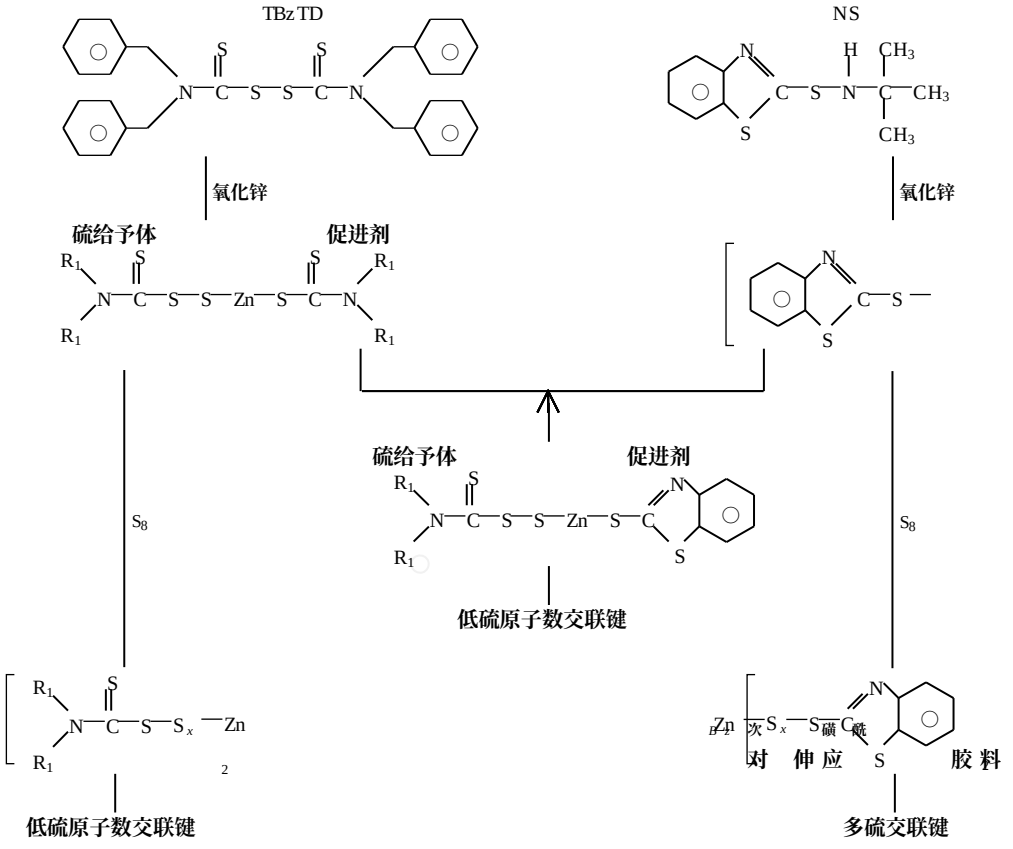

图 1 TBzTD/NS/硫黄硫化体系硫化反应机理

径——普通次磺酰胺硫化的结果。

1.1 实验

(1)配方

评价促进剂 TBzTD/NS 并用效果的试验是采用典型的硫黄硫化 NR 载重轮胎胎面胶配方进行的,其基本配方为:NR 100.0;炭黑 N220 55.0;氧化锌 4.0;硬脂酸 2.0;芳烃油 7.5;防老剂 6PPD 2.5;混合蜡 1.0;NS 1.0。

第 1 组中的每个胶料均含有 2 份轮胎用硫黄,TBzTD 从 0 到 1.0 份变量。

第 2 组中几个胶料的硫黄用量从 2 份逐渐减至 1 份,减少部分代之以等量的 TBzTD。

(2)试样制备

每一组试验胶料的母炼胶均在 13 L(14 kg)实验室用密炼机中一次制备而成,以消除炭黑在聚合物相中分散度以及配合剂用量不同造成的试验误差。每一组试验中的几个不同配方胶料均使用同样的母炼胶混入不同的硫化剂制得。

(3)性能测试

首先测量门尼粘度、132 ℃下的门尼焦烧、145 和 160 ℃下的硫化仪数据和应力-应变特性。硫化后的试样在 100 ℃下老化 3 d 或在 70 ℃下老化 2 周后测试物理性能。进行了 DIN 磨耗试验,以预测在 145 和 160 ℃下各硫化胶的磨耗性能。所有胶料都进行了交联密度和孟山都屈挠疲劳破坏试验。

1.2 结果与讨论

1.2.1 硫黄用量不变(第 1 组)

(1)胶料的加工性能

胶料的加工性能如表 1 所示。

由表 1 可见,6 个胶料的门尼粘度没有差别;使用过量 TBzTD 的胶料(F-1)焦烧时间从 17.5 min 降至 12.3 min;硫化仪最大转矩随 TBzTD 用量的增加而升高。

(2)物理性能

物理性能试验结果如表 2 所示。

添加了 0.5 份以上 TBzTD 的胶料的粘弹性能、tanδ、弹性模量、损耗模量、复数模量、扯断伸长率以及 C 形试样和裤形试样撕裂强度都有明显下降。这显然表明硫给予体 TBzTD 导致生成的是牢固的单硫键。从表 2 可见，300 %定伸应力和邵尔 A 型硬度稍有增大。

表 1　不同 TBzTD 用量胶料的加工性能

关键组分和项目	A	B-1	C-1	D-1	E-1	F-1
NS 用量/份	1	1	1	1	1	1
TBzTD 用量/份	0	0.125	0.25	0.5	0.75	1
硫黄用量/份	2	2	2	2	2	2
加工性能数据						
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	59	58	58	58	57	58
门尼焦烧(132 ℃)/min	17.5	18.2	16.3	14.1	13.0	12.3
硫化仪数据(145 ℃×45 min)						
t_{s2}/min	8.4	8.6	7.6	6.6	5.9	5.4
t_{50}/min	11.4	10.3	9.1	7.9	7.0	6.5
t_{90}/min	15.8	12.9	10.8	9.5	8.1	7.9
$M_H - M_L$/(dN·m)	37.8	39.6	40.6	43.9	44.1	46.3
硫化仪数据(160 ℃×30 min)						
t_{s2}/min	3.4	3.7	3.3	2.8	2.6	2.4
t_{50}/min	5.0	4.6	4.1	3.5	3.2	3.0
t_{90}/min	6.7	5.6	4.7	3.9	3.5	3.3
$M_H - M_L$/(dN·m)	36.8	38.7	39.8	41.1	42.1	43.4

从表 2 可见，300 %定伸应力和邵尔 A 型硬度稍有增大。

分别用在 145 和 160 ℃下硫化的试样进行了 DIN 磨耗试验，结果如图 2 所示。

由图 2 可见，使用 0.25 份 TBzTD 的胶料(C-1)的耐磨性能最好。这一结果表明，单硫键与多硫键组合体系不仅提供了较好的老化性能，而且还改善了胶料的耐磨性能。

图 3 所示为 160 ℃下硫化试样的孟山都屈挠疲劳试验结果。

由图 3 可见，正如预料的那样，采用 NS 与硫黄并用的普通硫化体系(胶料 A)具有最佳的屈挠疲劳性能。多硫交联键体系的屈挠疲劳性能优于单硫交联键体系。

图 4 和 5 所示为胶料的 tanδ 和损耗模量测试结果。

由图 4 和 5 可见，使用 0.25 份 TBzTD 的胶料(C-1)的 tanδ 和损耗模量最低，因而其生热较低。

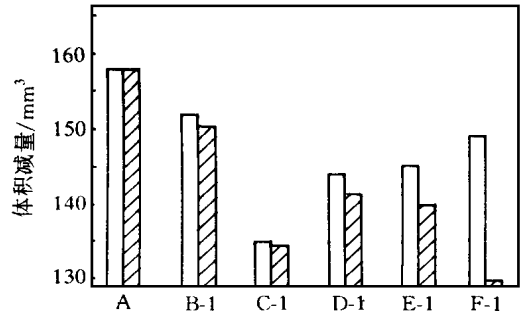

图 2　载重轮胎胎面胶 DIN 磨耗试验结果

空白—145 ℃硫化；阴影—160 ℃硫化

图 6 所示为 160 ℃下硫化试样交联密度测量结果。

由图 6 可见，交联密度与 TBzTD 的用量成正比。

1.2.2　用 TBzTD 替代部分硫黄(第 2 组)

前面评价了采用2份硫黄的TBzTD胶料。

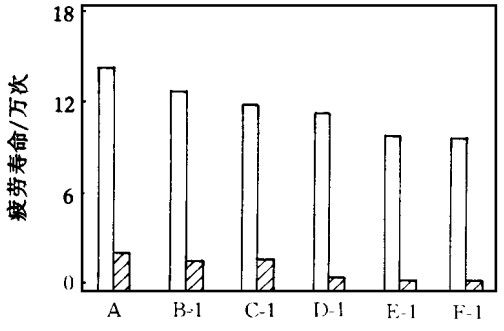

图 3　胶料孟山都屈挠疲劳试验结果

160 ℃硫化。空白—老化前；阴影—100 ℃下老化 3 d

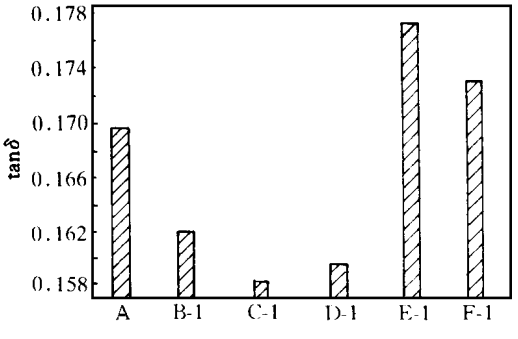

图 4　胶料 75 ℃的 tanδ 试验结果

160 ℃硫化

表 2 不同 TBzTD 用量胶料的物理性能

关键组分和项目	A	B-1	C-1	D-1	E-1	F-1
NS 用量/份	1	1	1	1	1	1
TBzTD 用量/份	0	0.125	0.25	0.5	0.75	1
硫黄用量/份	2	2	2	2	2	2
力学性能						
145 ℃硫化						
硫化时间/min	21	18	17	15	15	13
拉伸强度/MPa	29	29	29	28	27	26
300%定伸应力/MPa	14	15	15	16	16	17
扯断伸长率/%	580	550	530	500	560	470
邵尔 A 型硬度/度	67	71	69	72	73	74
撕裂强度(C 形)/(kN·m^{-1})	117	103	116	105	56	60
撕裂强度(裤形)/(kN·m^{-1})	28	21	19	12	11	14
70 ℃老化 2 周						
拉伸强度保持率/%	94	93	91	91	93	87
300%定伸应力保持率/%	132	130	126	122	124	128
扯断伸长率保持率/%	79	85	81	80	68	70
邵尔 A 型硬度增量/度	9	5	4	1	4	4
撕裂强度(C 形)保持率/%	81	54	45	53	84	79
撕裂强度(裤形)保持率/%	58	51	47	119	102	84
160 ℃硫化						
硫化时间/min	9	8	7	6	6	5
拉伸强度/MPa	28.6	29	29	28	28	28
300%定伸应力/MPa	13	14	14	15	15	15
扯断伸长率/%	570	560	550	480	510	490
邵尔 A 型硬度/度	65	68	70	74	73	72
撕裂强度(C 形)/(kN·m^{-1})	112	124	88	119	56	103
撕裂强度(裤形)/(kN·m^{-1})	23	25	17	25	16	16
70 ℃老化 2 周						
拉伸强度保持率/%	97	93	93	93	85	91
300%定伸应力保持率/%	143	129	136	128	126	132
扯断伸长率保持率/%	81	84	78	83	76	78
邵尔 A 型硬度增量/度	11	7	3	-2	4	5
撕裂强度(C 形)保持率/%	80	76	122	46	91	47
撕裂强度(裤形)保持率/%	65	48	115	46	81	80

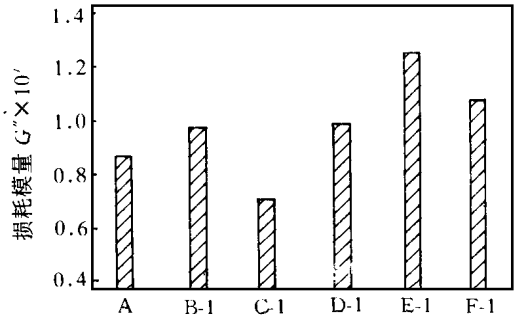

图 5 胶料 75 ℃的损耗模量试验结果

160 ℃硫化

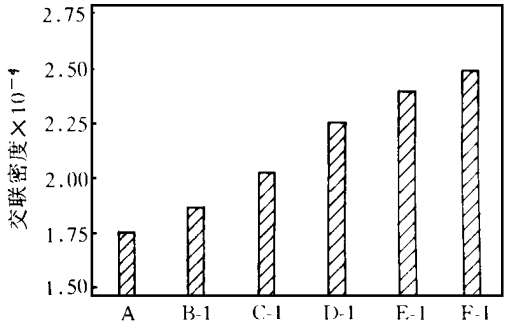

图 6 胶料的交联密度测量结果

160 ℃硫化

交联密度测量结果和物理性能(特别是扯断伸长率)表明,TBzTD 不仅是一种助促进剂,还是一种硫化剂(生成低硫原子数的交联键)。因此,有必要进行用 TBzTD 替代一定量的硫黄的试验。

试验研究了用 0～1 份 TBzTD 替代等量硫黄后的情况。由于试验胶料是用同一母炼胶制

备的,因此因试验误差引起的结果偏差应当非常小。

(1)加工性能

表 3 所示为不同 TBzTD/硫黄用量比的胶料的加工性能。

由表 3 可见,当 TBzTD 用量高于 0.5 份时,门尼粘度稍有下降,但是所有试验胶料在 145 和 160 ℃下测得的转矩值都差不多。

(2)物理性能

按照 ASTM 试验方法 D-412 分别测定了在 145 和 160 ℃下硫化至正硫化点的试验胶料的应力-应变、撕裂强度(C 形和裤形试样)和邵尔 A 型硬度等物理性能,发现不同硫化温度对胶料物理性能没有显著影响,老化后的结果还表明,所有偏差都在试验允差范围内。

图 7 所示为载重轮胎胎面胶的 DIN 磨耗试验结果。

由图 7 可见,在 145 ℃下硫化的 TBzTD/硫黄用量比为 0.25/1.75 的胶料(C-2)的 DIN 磨耗量显著地降低;在 160 ℃下硫化的试样清楚地表明,TBzTD/NS 并用胶料的 DIN 磨耗性能比 NS 胶料(胶料 A)好得多。这一结果表明,适宜的交联键类型和交联密度改善了胎面胶料的耐磨性能(约提高了 12 %)。

图 8 所示为胶料的孟山都屈挠疲劳寿命试验结果。

由图 8 可见,NS 胶料老化前的孟山都屈挠疲劳破坏性能优于 TBzTD/NS 胶料,但是老化后正好相反,TBzTD/NS 胶料要好得多。

图 9 和 10 所示为胶料的 tanδ 和弹性模量测试结果。

由图 9 和 10 可见,在 160 ℃下硫化的 TBzTD/硫黄用量比为 0.25/1.75 的胶料(C-2)的 tanδ 最低,而且弹性较好。

表 3　不同 TBzTD/硫黄用量比胶料的加工性能

关键组分和项目	A	B-2	C-2	D-2	E-2	F-2
NS 用量/份	1	1	1	1	1	1
TBzTD 用量/份	0	0.125	0.25	0.5	0.75	1
硫黄用量/份	2	1.875	1.75	1.5	1.25	1
加工性能数据						
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	59	58	59	58	58	57
门尼焦烧(132 ℃)/min	17.5	17.7	16.7	14.9	14.1	13.7
硫化仪数据(145 ℃×45 min)						
t_{s2}/min	8.4	8.7	8.1	7.0	6.6	6.4
t_{50}/min	11.4	10.5	9.8	8.3	7.8	7.8
t_{90}/min	15.8	12.9	11.5	9.7	9.8	10.0
$M_H - M_L$/(dN·m)	37.8	38.7	39.1	38.9	38.7	37.3
硫化仪数据(160 ℃×30 min)						
t_{s2}/min	3.4	3.7	3.4	3.0	2.9	2.8
t_{50}/min	5.0	4.7	4.2	3.7	3.6	3.5
t_{90}/min	6.7	5.6	4.8	4.2	4.1	4.1
$M_H - M_L$/(dN·m)	36.8	37.9	37.8	37.3	37.1	35.7

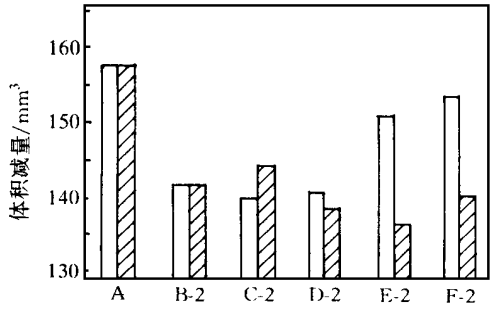

图 7　载重轮胎胎面胶的 DIN 磨耗试验结果

空白—145 ℃硫化;阴影—160 ℃硫化

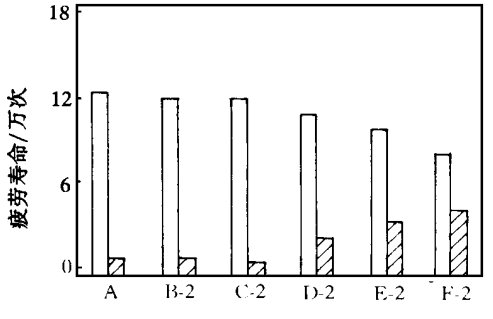

图 8　胶料的孟山都屈挠疲劳寿命试验结果

160 ℃硫化。空白—老化前;阴影—100 ℃下老化 3 d

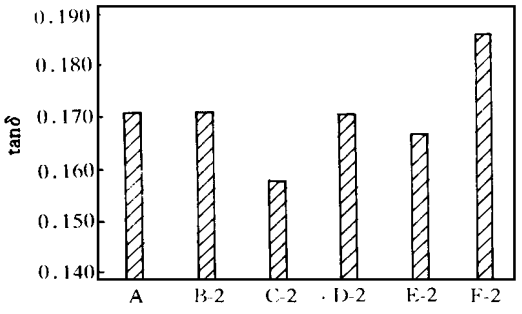

图 9 胶料的 tanδ 试验结果

160 ℃硫化

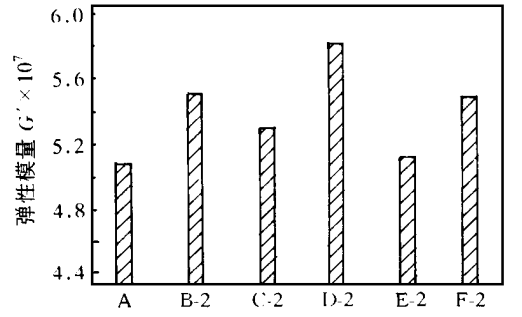

图 10 胶料的弹性模量试验结果

160 ℃硫化

在 160 ℃下硫化的 TBzTD/硫黄用量比为 0.5/1.5 的胶料(D-2)的交联密度最高,为(1.9～2.0) $\times 10^4$,胶料耐磨性能最好。另外,必须控制混合生成单硫键和多硫键,才能使胶料获得稳定的交联和较好的耐磨性能。

2 液体聚异戊二烯

在轮胎胶料中使用液体聚异戊二烯可以改善胶料的加工性能,可以通过共硫化反应补强胶料,还可以提高胶料的硬度。此外,还有几种其它可与轮胎胶料相容的液体聚合物,其中包括液体天然橡胶。

使用液体聚异戊二烯代替油延长胎面寿命有两个机理。大多数载重轮胎胎面生产厂家都已尝试在胎面胶中取消油或减小油的用量来改善胎面胶的磨耗性能。较高的定伸应力也能改善胎面的磨耗性能。但是不加油的胎面胶难以混炼和挤出,因此可以使用液体聚异戊二烯同时作为载重轮胎胎面胶的加工性增塑剂和反应性增塑剂;另一种改善胎面磨耗性能的机理是与 NR 共硫化起到了较好的补强作用。油能从硫化胶中抽提,而液体聚异戊二烯却不会被抽提。因此,使用液体聚异戊二烯代替油可全面改善胎面胶的性能。

2.1 实验

(1)配方

使用上一节所述试验中得到的最佳硫化体系配方(C-1)来鉴定液体聚异戊二烯在 NR 载重轮胎胎面胶中的效果。基本配方为:NR 100;炭黑 N220 55;氧化锌 4.0;硬脂酸 2.0;防老剂 6PPD 2.5;混合蜡 1.0;NS 1.0;TBzTD 0.25;硫黄 2.0。

典型载重轮胎胎面胶配方中含有 7.5 份芳烃油。一个试验配方(G-1)用液体聚异戊二烯替代 50 %的油,而另一个试验配方(H-1)所有的油都用液体聚异戊二烯替代。

(2)性能测试

测定了混炼胶 100 ℃下的门尼粘度、132 ℃下的门尼焦烧和 145 及 160 ℃下的硫化仪数据。所有胶料都在 160 ℃下硫化至正硫化点。测定了应力-应变、撕裂强度(C 形试样)、邵尔 A 型硬度、孟山都至破坏屈挠疲劳、DIN 磨耗和粘弹性能。

2.2 结果与讨论

3 种试验胶料的加工性能和物理性能如表 4 所示。

表 4 液体聚异戊二烯部分替代油的胎面胶的性能

关键组分和项目	C-1	G-1	H-1
芳烃油用量/份	7.5	3.75	0
液体聚异戊二烯用量/份	0	3.75	7.5
加工性能			
门尼粘度			
[ML(1+4)100 ℃]	53	54	52
门尼焦烧(132 ℃)/min	15.6	14.9	14.4
硫化仪数据(145 ℃)			
t_{s1}/min	6.5	6.3	6.1
t_{90}/min	10.4	10.3	10.2
$M_H - M_L$/(dN·m)	40.8	41.9	42.9
硫化仪数据(160 ℃)			
t_{s1}/min	2.8	2.7	2.6
t_{90}/min	4.6	4.4	4.4
$M_H - M_L$/(dN·m)	39.9	40.5	41.2
物理性能			
拉伸强度/MPa	28.9	29.5	29.4
300 %定伸应力/MPa	13.7	13.3	12.9
扯断伸长率/%	510	600	580
邵尔 A 型硬度/度	68	68	68
撕裂强度(C 形)/			
(kN·m^{-1})	82	60	86

由表 4 可见,3 种试验胶料的门尼粘度无明显差别,但使用液体聚异戊二烯的门尼焦烧稍低,而且如所预料的那样,最大转矩稍稍增大,拉伸强度、定伸应力和邵尔 A 型硬度无差异,但液体聚异戊二烯使扯断伸长率稍稍增大。

DIN 磨耗试验结果表明,耐磨性能比原来提高了近 10 %。孟山都屈挠疲劳试验结果表明,使用液体聚异戊二烯可使该项性能稍稍改善,但是这项试验的偏差过大,致使屈挠疲劳的差异失去了实际意义。另外,使用液体聚异戊二烯还可使 tanδ稍稍下降。

3　结语

在 NR 载重轮胎胎面胶中,若控制生成单硫键多硫键混合的最佳硫化体系,胶料的耐磨性能可比普通硫化体系提高近 14 %。

使用液体聚异戊二烯替代油,可使 DIN 磨耗减小 10 %。

上述所有结果都是通过 DIN 磨耗试验取得的。轮胎试验要求实验室试验与实际车队行驶试验之间具有相关性。

在载重轮胎胎面胶中使用 0.25 份以下的 TBzTD,可以缩短硫化时间而不影响胶料的焦烧安全性。

译自美国“Rubber World”,216[6],33～37(1997)

山东成山橡胶集团强化企业管理 提高经济效益

近年来,随着山东成山橡胶集团规模经济的迅速扩大,企业的领导和职工越来越认识到强化企业管理对提高经济效益的重要性。

1997 年,集团在深入学习邯钢和吉化先进管理经验的同时,实施了全方位的企业管理工程。该工程的核心是在“三严三提高”(严格管理制度,提高职工素质;严格工艺管理,提高产品质量;严格成本核算,提高经济效益)的基础上开展旨在节能降耗、提质增效的“四新”(新材料、新工艺、新技术、新设备)和“十个一”(一滴油、一分钱、一粒胶、一两煤、一根线、一斤汽、一升水、一度电、一张纸、一个人)竞赛活动,即将生产技术改造项目与群众性的节约挖潜活动紧密结合起来。集团还成立了全方位的企业管理工程小组,制定了各公司和各部门的节约挖潜目标,除每月检查考核指标并张榜公布通报外,年终还按考核结果进行节奖超罚,并将此项活动与员工的提职增资挂钩,从而极大地提高了员工的责任感和工作积极性。以集团所属的国泰轮胎有限公司为例,1997 年,其技术部门通过优化胶料配方和采用新材料等方法创造经济效益近 700 万元;设备和节能等部门通过强化节能计量手段和技术改造而节约水费、煤费和电费 300 余万元;各车间通过对设备的更新改造和修理利用节约资金 200 多万元;供销储运部门通过低价购料和低息远期承兑购买 NR 等方式节约资金 149 万元;财务等部门通过控制差旅费和电话费等途径节约资金 13 万元。在质量管理(QC)攻关活动中,国泰轮胎有限公司技术部门对 9.00 - 20 16PR 为代表的载重斜交轮胎进行了优化设计和研制,实现了优质轻量的目标,每条轮胎降低成本 25 元;密炼车间通过对冷却水系统的攻关,使电耗降低一半以上,年增效益 210 万余元。这 2 个攻关项目还荣获部优秀质量管理成果奖。

1997 年,山东成山橡胶集团通过开展“四新”和“十个一”活动,累计增收节支 2 000 多万元,并被评为山东省管理示范企业和山东省现场管理样板企业。

1998 年上半年,山东成山集团通过开展“四新”和“十个一”活动创造经济效益 1 190 万元,水、煤和电的消耗持续下降,创历年来最好水平,能耗指标列全国同行业前茅;多项质量管理成果被推荐参加石油化工管理局及省市优秀质量管理成果评选,并有 1 项成果参加全国优秀质量管理成果奖的角逐。

向管理要效益是山东成山橡胶集团成功的经验和奋斗的目标。

(山东成山橡胶集团国泰轮胎有限公司
黄彩霞　夕　新供稿)