

轮胎硫化用硅橡胶胶囊涂层体系

Schuttringer E C 著 曾泽新 温煜明摘译 涂学忠校

中图分类号: TQ330.38⁺7

文献标识码: B

文章编号: 1006-8171(2000)01-0028-06

轮胎硫化胶囊要经受一些苛刻的作业条件,包括高温、大幅度屈挠、共硫化以及硫化剂从未硫化的胎坯中迁移。硫化胶囊的使用寿命对轮胎厂生产效率有很大影响。本文将介绍目前实际用于延长硫化胶囊使用寿命的室温硫化硅橡胶涂层体系。

胶囊涂层涂覆是新胶囊安装到轮胎硫化机之前进行的。从硫化第1条轮胎开始,硅橡胶极好的抗表面粘附性防止了胶囊与轮胎共硫化,而且使轮胎硫化后易脱模。没有涂层的胶囊利用胎里隔离剂脱模。胎坯装模硫化前在胎里涂刷胎里隔离剂。每次硫化后,隔离剂膜从涂刷的轮胎胎里转移到新胶囊上。胶囊被隔离剂膜完全覆盖需要的硫化次数可能高达60次。如果没有涂层,新胶囊的使用寿命决定于每条轮胎内部涂刷隔离剂的覆盖率。这是因为如果隔离剂未充分雾化,覆盖性会很差,而未喷洒到的部分将与新胶囊交联和聚合。

胶囊涂层采用二甲基聚硅氧烷润滑剂配合,但润滑剂的量不足以提供几次连续硫化所需的润滑作用。各种可采用的水基硅酮乳液与诸如云母、滑石粉、陶土等填料掺合可提供润滑和排气作用。润滑剂是按照用户的轮胎品种和加工工艺的独特要求配制的,将润滑剂涂覆于未硫化胎坯内部或直接涂覆到胶囊上是胶囊涂层的一部分。在胶囊和轮胎之间,涂层与润滑剂一起提供极好的隔离、润滑和排气作用。

本文将评价采用不同润滑剂的涂覆胶囊使用性能的实验室研究工作。为确定硅橡胶作为轮胎硫化胶囊涂层主体材料,对涂层的隔离、润滑和耐磨性能进行了研究。将未硫化的卤化丁基橡胶(HIIR)气密层和胎圈包布胶按各自的

硫化时间硫化后进行了上述性能评价。在该法中, IIR 材料既不受屈挠也不受伸张,而且采用了与轿车轮胎生产相似的温度、硫化时间和压力条件。本文将论述胎里涂与不涂隔离剂,在182℃下硫化10 min的硫化胶囊涂层性能。硫化剂从胎圈包布胶向 IIR 胶囊和硅橡胶涂层的迁移都很严重。

1 实验

1.1 材料

用某轮胎公司的胶囊胶料完成了对胶囊涂层的评价。该胶囊胶料配方是目前轮胎行业中一个典型而有代表性的配方,见表1。HIIR气密层胶料和2个胎圈包布胶料也是由上述公司提供的。HIIR气密层胶料配方是有专利权的配方,而未详细披露的胎圈包布胶料配方是典型的配方,该配方在橡胶专业技术文献中可以查到,见表2和3。

胶囊涂料 VP1069 是单组分室温硫化涂料,是从德国布格豪森的 Wacker 化学公司进口的。该产品含有二甲基聚硅氧烷(一种含有

表1 胶囊胶料配方及性能

项 目	数据	项 目	数据
组分量/份		t_{s1}/min	3.5
HIIR(butyl 268)*	100	t_{90}/min	20.0
CR(W)	5	平板硫化时间/min	20
高耐磨炭黑(N330)	55	硫化温度/℃	190
蓖麻油**	5	300%定伸应力/MPa	4.8
氧化锌	5	拉伸强度/MPa	12.8
树脂 SP1045	10	扯断伸长率/%	720
硫化仪数据(190℃)		邵尔 A 型硬度/度	68

注: *埃克森公司产品; **蓖麻油的使用见固特异公司获得的美国专利,专利号 USP 3 031 423。

表 2 轿车轮胎胎圈包布胶料配方

原材料类别	原材料类型	原材料品种	份数
生胶	NR	TSR20	65.0
生胶	SBR	SBR1500	20.0
生胶	BR	Buna CB11	15.0
填充剂	炭黑	N330	60.0
增塑剂	芳烃油	ASTM 101 #	8.0
活化剂	氧化锌	Kadox 920	4.0
活化剂	硬脂酸	Industrene R	1.8
抗降解剂	抗氧化剂	TMQ	1.0
抗降解剂	抗氧化剂/ 抗臭 氧剂	6PPD	1.0
树脂	增粘树脂	烃类树脂	2.0
母炼胶合计			177.8
促进剂	延迟作用的次 磺酰胺	CBS	0.7
硫黄	橡胶用硫黄	Harwick 104 #	2.5
补强树脂	改性酚醛树脂	Schenectady SP6601	3.0
终炼胶合计			184.0

表 3 载重轮胎胎圈包布胶料配方

原材料类别	原材料类型	原材料品种	份数
生胶	NR	TSR20	75.0
生胶	BR	Buna CB11	25.0
填充剂	炭黑	N339	60.0
增塑剂	芳烃油	ASTM 101 #	5.0
活化剂	氧化锌	Kadox 920	5.0
活化剂	硬脂酸	Industrene R	2.0
抗降解剂	抗氧化剂	TMQ	1.0
抗降解剂	抗氧化剂/ 抗臭 氧剂	二芳基 6PPD	0.8
树脂	增粘树脂	烃类树脂	2.0
母炼胶总计			175.8
促进剂	延迟作用的次 磺酰胺	MBS	1.6
硫黄	橡胶用硫黄	Harwick 104 #	2.9
终炼胶合计			180.3

亚氨基官能团的硅烷交联剂)和填充剂(分散在石脑油中,固体质量分数为 0.47)。

水基胎里隔离剂是密执安州艾德里安市 Macker 硅酮公司的产品。水基胎里隔离剂“ A ”是同类产品,但不是 Wacker 公司的产品。

1.2 试验

将 IIR 胶囊胶料在 191 ×15 min 条件下硫化成 152.4 mm ×152.4 mm ×1.9 mm 的胶片。胶片涂覆涂层前用甲苯擦试干净,然后至少干燥 24 h。清洁的胶片在胶囊涂层溶液(溶剂为甲苯,固体质量分数为 0.02 ~ 0.03)中浸

渍。浸渍过的胶片在鼓风烘箱(102 ×15 min)中挥发去溶剂。胶片使用前让胶囊涂层在环境条件下进行至少 48 h 的空气硫化。采用这个方法,得到的干涂层物平均约为 50 g · m⁻²,厚度约为 50 μm,与现场胶囊上涂覆的干涂层物参数相近。

将水基胎里隔离剂涂刷在预裁切的未硫化压延 HIR 气密层胶片和胎圈包布胶片上,这些胶片的面积为 3 709.67 mm²,涂层厚度为 2.54 mm。涂层在室温下至少干燥 24 h。

硫化-脱模-润滑性试验是在与轮胎模型中相同的条件下进行的,但是无伸张和屈挠,减轻了试验的苛刻度。在四腔模型中,将未硫化的气密层胶片放置于在 0.96 MPa 和 182 条件下硫化 10 min 的胶囊胶片上。用 SP-101B 型滑动/剥离试验机在温度 182 和滑压 48.26 kPa 条件下,用 5.08 mm · s⁻¹ 的速度测量静态和动态摩擦因数。重复这个过程直至所有硫化周期完成。润滑性试验要进行 6 min,100 个硫化周期后总的热暴露时间相当于在烘箱中烘烤 27 h。

2 结果与讨论

2.1 用胎里隔离剂对无涂层胶囊进行的试验

图 1 示出了无涂层胶囊与用胎里隔离剂“ A ”,E255, XE529503 和 E268 预涂覆的 HIR 气密层之间同时进行的 4 个润滑性试验结果。未硫化 HIR 气密层胎里隔离剂干涂层物平均为 55 g · m⁻²。试验结果的偏差大小可以从图中看出。隔离剂对无涂层胶囊润滑作用的大小次序为:

静态: E268 ≫ E255 > XE529503 “ A ”;

动态: E268 ≫ “ A ” E255 > XE529503。

2.2 用胎里隔离剂对有涂层胶囊进行的试验

图 2 示出了有涂层胶囊和涂隔离剂“ A ”, E255, XE529503 和 E268 的 HIR 气密层之间的试验结果。隔离剂对有涂层胶囊润滑作用的大小次序为:

静态: E268 ≫ E255 > XE529503 “ A ”;

动态: E268 ≫ “ A ” E255 XE529503。

表 4 和 5 表明,不管胶囊胶片有无涂层,润

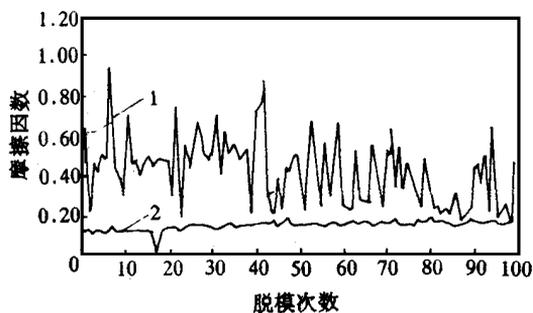
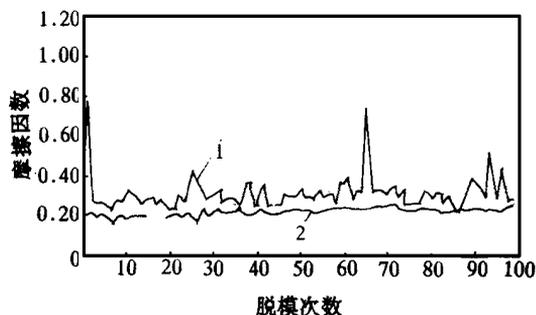
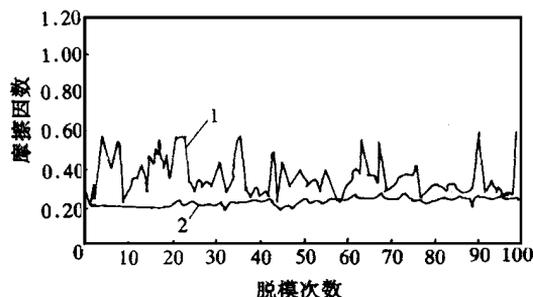
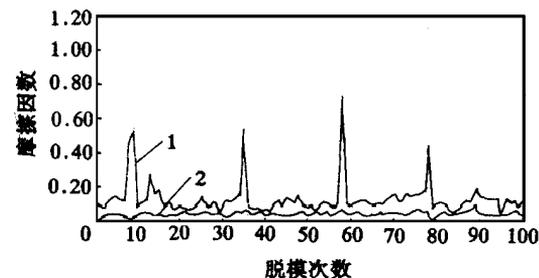
(a) IIR 胶囊与涂“A”(55 g·m⁻²)的 HIIR 气密层润滑性(b) IIR 胶囊与涂 E255(55 g·m⁻²)的 HIIR 气密层润滑性(c) IIR 胶囊与涂 XE529503(55 g·m⁻²)的 HIIR 气密层润滑性(d) IIR 胶囊与涂 E268(55 g·m⁻²)的 HIIR 气密层润滑性

图 1 无涂层胶囊与使用不同隔离剂的 HIIR 气密层润滑性对比

1—静态;2—动态。摩擦因数测试条件:5.08 mm·s⁻¹,10 s,182 °C,49.9 kPa;脱模次数测试条件:10 min,182 °C,0.96 MPa

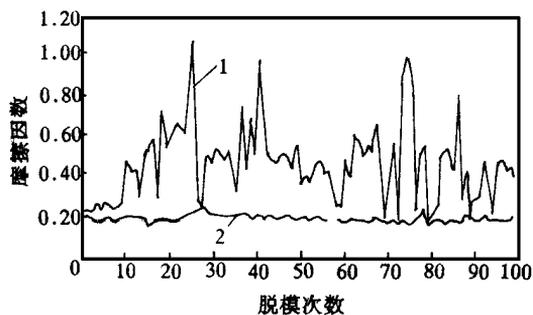
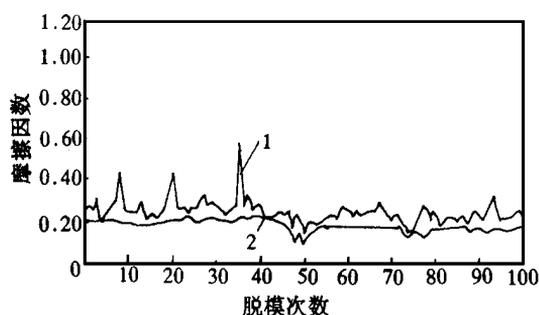
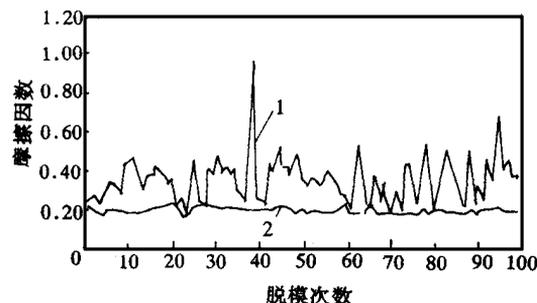
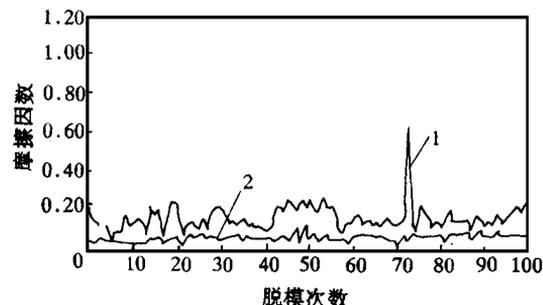
(a) 涂 VP1069[(49 ±2) g·m⁻²]的 IIR 胶囊与涂“A”(55 g·m⁻²)的 HIIR 气密层润滑性(b) 涂 VP1069[(49 ±2) g·m⁻²]的 IIR 胶囊与涂 E255(55 g·m⁻²)的 HIIR 气密层润滑性(c) 涂 VP1069[(49 ±2) g·m⁻²]的 IIR 胶囊与涂 XE529503(55 g·m⁻²)的 HIIR 气密层润滑性(d) 涂 VP1069[(49 ±2) g·m⁻²]的 IIR 胶囊与涂 E268(55 g·m⁻²)的 HIIR 气密层润滑性

图 2 有涂层胶囊与使用不同隔离剂的 HIIR 气密层润滑性对比

注同图 1

表 4 静态摩擦因数

项 目	未硫化 HIIR 气密层胶片			
	E268	E255	EX529503	“ A ”
无涂层 IIR 胶囊胶片	0.13 ±0.11	0.26 ±0.09	0.35 ±0.11	0.43 ±0.19
有涂层(涂 VP1069) IIR 胶囊胶片	0.17 ±0.08	0.27 ±0.07	0.42 ±0.15	0.48 ±0.22

表 5 动态摩擦因数

项 目	未硫化 HIIR 气密层胶片			
	E268	“ A ”	E255	EX529503
无涂层 IIR 胶囊胶片	0.05 ±0.02	0.14 ±0.02	0.16 ±0.02	0.22 ±0.02
有涂层(涂 VP1069) IIR 胶囊胶片	0.05 ±0.02	0.17 ±0.02	0.20 ±0.02	0.23 ±0.02

滑性均无很大差别。这些结果证实了润滑性主要是由涂覆于气密层的隔离剂类型来决定。

2.3 用未硫化 HIIR 气密层和胎圈包布胶对有涂层胶囊进行的试验

为测定未硫化气密层胶料对胶囊化学相容性的影响,在不使用胎里隔离剂的情况下反复进行了硫化-脱模-润滑性试验。图 3 和表 6(原文为表 4,有误——译者注)说明了有涂层胶囊与未涂隔离剂的 HIIR 气密层、轿车轮胎胎圈包布和载重轮胎胎圈包布胶之间的结果。润滑作用的大小次序为:

静态:轿车轮胎胎圈包布胶与 HIIR 气密层相当,大于载重轮胎胎圈包布胶;

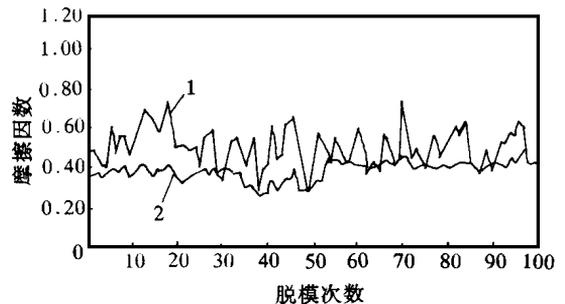
动态:轿车轮胎胎圈包布胶与 HIIR 气密层相当,大于载重轮胎胎圈包布胶。

在经过多次硫化周期后,透明的胶囊涂层逐渐变成半透明的白色涂层。带有初始弹性的硅橡胶涂层逐渐变成极软的类似凝胶的浓稠物。这种转变是由未硫化胶诱导的,转变大小次序为:

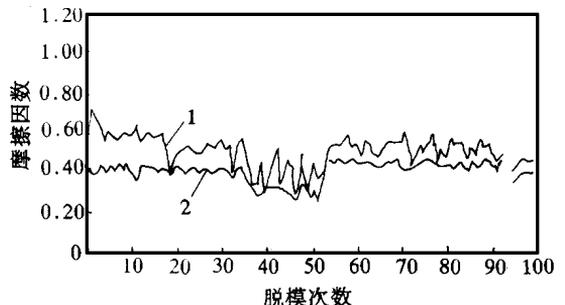
载重轮胎胎圈包布胶远大于轿车轮胎胎圈包布胶,轿车轮胎胎圈包布胶大于 HIIR 气密层。

2.4 相容性和耐磨损性

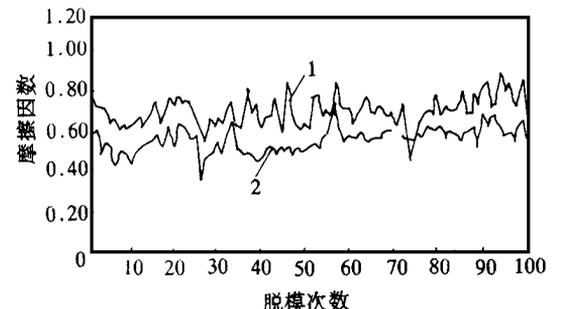
正如未硫化胶料的情况一样,从胎里隔离



(a) 涂 VP1069(50.45 g·m⁻²) 的 IIR 胶囊与不涂隔离剂的 HIIR 气密层润滑性



(b) 涂 VP1069(50.31 g·m⁻²) 的 IIR 胶囊与不涂隔离剂的轿车轮胎胎圈包布胶润滑性



(c) 涂 VP1069(48.99 g·m⁻²) 的 IIR 胶囊与不涂隔离剂的载重轮胎胎圈包布胶润滑性

图 3 有涂层胶囊与不涂隔离剂的 HIIR 气密层及不涂隔离剂的胎圈包布胶润滑性对比

注同图 1

表 6 无胎里隔离剂的摩擦因数

项目	轿车轮胎胎圈包布胶	HIIR 气密层	载重轮胎胎圈包布胶
静态	0.57 ±0.10	0.59 ±0.11	0.72 ±0.09
动态	0.45 ±0.06	0.46 ±0.06	0.55 ±0.07

注:胶囊胶片为涂 VP1069 的胶囊胶片。

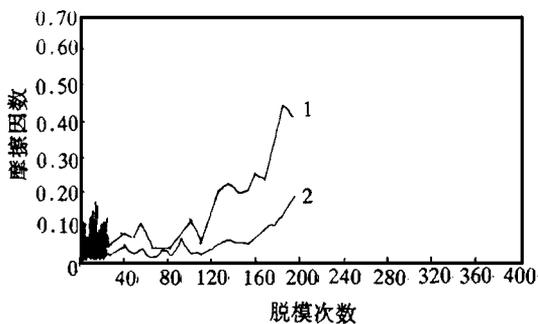
剂迁移的成分可使胶囊涂层塑化。由于这个过程,涂层凝胶化后很容易被磨掉。图4示出了有涂层胶囊与涂4种配方胎里隔离剂XE529602的HIIR气密层之间的润滑效果。这些隔离剂用不同润滑剂配合,并与有涂层胶囊进行了相容性试验。持续进行硫化-脱模-润滑性试验直至涂层磨光。配方B和C中的润滑剂对涂层磨损防护不利,摩擦因数在硫化120次后开始增大。配方A和D中的润滑剂比较合适,硫化次数超过240次后尚未见到摩擦因数明显变化。这个方法证明,胶囊涂层是评价新产品的一个有效工具。

2.5 在循环热空气老化箱中老化后的硫化-脱模-润滑性试验

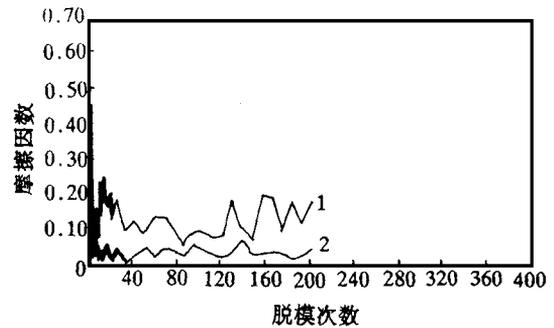
在循环热空气老化箱中老化后进行了硫化-脱模-润滑性对比试验。热老化试验的方法是将IIR硫化胶囊胶片置于循环热空气老化箱中,在高温下进行规定时间的热老化。在热

空气老化箱中,胶料的老化是氧化和热老化共同作用的结果。据估算,胶囊在循环热空气老化箱(182 °C ×50 h)中承受的热老化效应比在典型轮胎厂经过300次硫化的总热暴露老化效应更严重。与在热空气老化箱中的试验胶片不同,胶囊蒸汽一侧的温度为182 °C,而且只有在模型打开时温度较低的外表面才暴露于空气中。

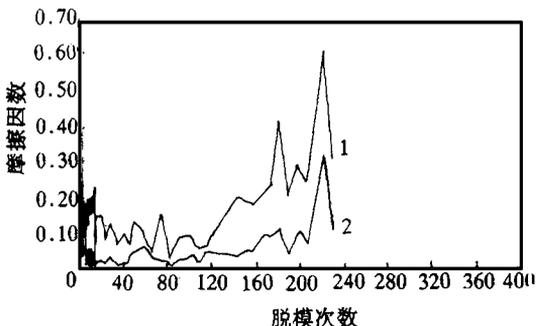
在所有的硫化-脱模-润滑性试验中均测定了试样的扯断伸长率,并与未进行试验的试样测定值做了比较。图5示出了有涂层和无涂层的胶囊胶片在182 °C ×50 h老化后的扯断伸长率变化情况。在循环空气老化箱中老化27 h后,有涂层胶囊胶片扯断伸长率[(280 ±10)%]和无涂层胶囊胶片扯断伸长率[(260 ±10)%]之间有微小差别。用胎里涂料进行试验也表现出类似结果,但有涂层胶片扯断伸长率[(310 ±40)%]和无涂层胶片扯断伸长率[(290 ±40)%]



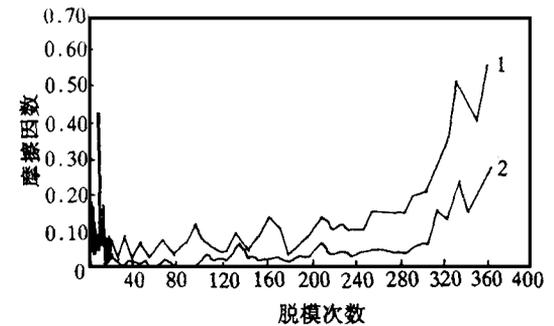
(a) 涂 VP1069 [(38 ±5) g·m⁻²] 的 IIR 胶囊与涂 XE529602 (C, 4.5 g·m⁻²) 的 HIIR 气密层润滑性



(b) 涂 VP1069 [(38 ±5) g·m⁻²] 的 IIR 胶囊与涂 XE529602 (D, 4.5 g·m⁻²) 的 HIIR 气密层润滑性



(c) 涂 VP1069 [(48 ±4) g·m⁻²] 的 IIR 胶囊与涂 XE529602 (B, 4.5 g·m⁻²) 的 HIIR 气密层润滑性



(d) 涂 VP1069 [(46 ±4) g·m⁻²] 的 IIR 胶囊与涂 XE529602 (A, 4.5 g·m⁻²) 的 HIIR 气密层润滑性

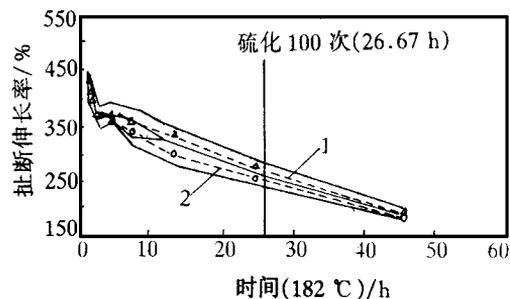
图4 涂 VP1069 的 IIR 胶囊与涂不同配方 XE529602 的 HIIR 气密层润滑性对比

注同图1

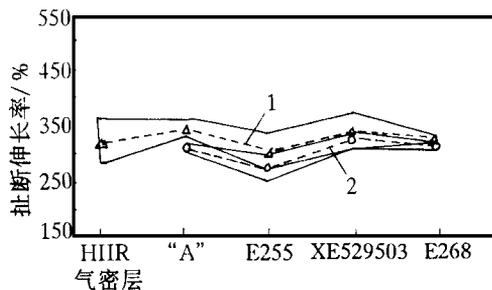
之间更趋于一致。未硫化气密层胶片之间差别较大。将一对未受任何暴露的硫化胶胶片作为对比胶片——一个是顶部记为“T”，另一个是底部记为“B”的 IIR 胶囊胶片，在硫化-脱模-润滑性试验期间将它们一起装在同一模腔中。对比胶片“T”和“B”的扯断伸长率为 $(350 \pm 30)\%$ ，而轿车轮胎和载重轮胎胎圈包布胶扯断伸长率为 $(240 \pm 10)\%$ ，HIIR 气密层的扯断伸长率稍小于对比“T”和“B”胶片，为 $(310 \pm 30)\%$ 。

简而言之，胶囊涂层对胶囊胶片氧化显示

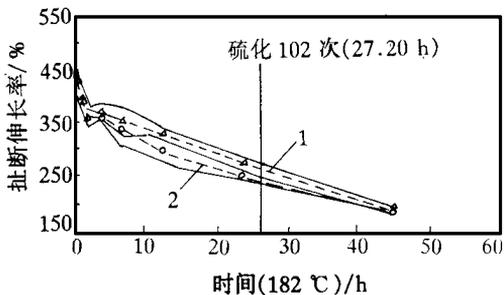
出一定的防护作用。图 5 (a) 和 (c) 表明，有涂层胶囊胶片的扯断伸长率保持率较大。这是因为空气通过硅橡胶膜扩散会使氧化过程延缓。但可以看到，当氧化继续进行，50 h 后有涂层胶囊胶片的扯断伸长率变化与那些无涂层的胶囊胶片趋于一致。图 5 (d) 说明，除氧化以外的另一过程极强地影响了胶囊的性能。胎圈包布胶的试验证明，暴露导致的扯断伸长率损失远比热老化更大。在这些胶料中，硫化剂用量大很可能是造成胶囊和胶囊涂层两者迅速老化的原因。



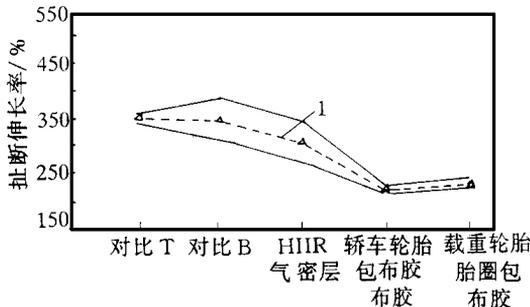
(a) IIR 胶囊胶片在老化箱中热老化



(b) IIR 胶囊胶片在 182 °C 下硫化 100 次 (26.67 h)



(c) IIR 胶囊胶片在老化箱中热老化



(d) IIR 胶囊胶片在 182 °C 下硫化 102 次 (27.20 h)

图 5 有涂层与无涂层胶囊胶片的扯断伸长率对比

1—有涂层;2—无涂层

3 结语

根据这项研究可以确定，这些试验数据可以应用于开发胶囊涂层体系。即使胶囊涂层与水基硅酮乳液同时使用可将胶囊现场使用寿命提高 100%，硫化剂从未硫化轮胎中迁移也仍然是要解决的最大问题。为提高使用性能，开

发的着眼点不仅仅是采用更耐迁移的硫化体系，而且还要考虑除去挥发性有机碳化合物的配合。这些体系实际上可以是 100% 固体或全水基体系产品。

译自美国“Rubber World”，216[6]，
24 ~ 32(1998)