

大型工程机械轮胎胎面胶交联网络结构与性能的相关性

杨俊平 马维德

(北京橡胶工业研究设计院 100039)

摘要 研究了大型工程机械轮胎胎面胶的交联网络结构对其耐磨性、耐裂口增长性、耐动态切割性、耐静态刺扎性、耐压缩屈挠性、耐老化性和抗硫化返原性的影响。结果表明,用硫化体系来调整胶料的交联网络结构,使其总交联密度较大及多硫键与双硫键的密度之和较小,有利于胶料性能的优势互补,提高成品轮胎的使用性能和延长其使用寿命。

关键词 工程机械轮胎,胎面胶,交联网络结构

就胎面而言,矿山用大型工程机械轮胎的使用寿命主要受耐磨性和耐刺扎性的影响。相对来说,耐刺扎性更为重要。耐刺扎性好有助于防止轮胎早期损坏和延长其使用寿命。由于当前国产大型工程机械轮胎早期损坏率较高,造成的经济损失较大,因此研究既具有一定耐磨性,又具有较好耐刺扎性的胎面胶很有意义。

对胎面胶来说,生胶组成、炭黑品种及用量等对其性能影响较大,而在这些组分固定不变的情况下,硫化体系的确定又显得十分重要。这是因为硫化体系所决定的交联网络结构的交联密度大小及硫键类型和数量均对硫化胶性能有重要影响,且前者更明显。

由于对大型工程机械轮胎(如 36.00—51 规格轮胎)胎面胶的实际使用性能与相应的胶料物理性能之间相关性的认识还十分不足,如对定伸应力应控制在什么范围内较为合适尚无定论,我们在进行此项研究工作时,只能根据对国外某品牌 30.00—51 规格轮胎解剖获得的交联网络结构测量数据,将胶料总交联密度调整在其上下进行试验。

考虑到影响大型工程机械轮胎胎面胶实际使用寿命的主要性能有耐磨性、耐裂口增长性、耐动态切割性、耐静态刺扎性、耐压缩屈挠性、耐老化性及抗硫化返原性,本课题仅分析了胶料交联网络结构对这些性能的影响,并综合考虑,推出可能有较好使用性能的胎面胶交联网络结构数据。

作者简介 杨俊平,女,58 岁。高级工程师。1964 年毕业于武汉大学化学系。已发表论文 17 篇。

1 实验

1.1 原材料

试验所用原材料均为橡胶工业常用原材料。

1.2 试验配方

试验胶料的基本配方为:NR 100;硬脂酸 2.0;氧化锌 5.0;石蜡 1.5;防老剂 4010NA 1.5;防老剂 BLE 1.5。试验胶料的硫化体系和变量组分见表 1。除特别注明外,NA 和 MA 编号的胶料硫化条件为 138℃×240 min,HH1 编号的胶料硫化条件为 143℃×60 min。

1.3 试验方法

1.3.1 交联网络结构的测定

交联密度的测定采用薄膜(厚度约 0.2 mm)平衡溶胀法,总交联密度以 ν_e 表示,多硫键密度、双硫键密度及多硫键与双硫键密度的和与总交联密度的比分别用 K_{ps} 、 K_d 及 $K_{(p+d)}$ 表示。

破坏胶料中多硫键及双硫键的试剂分别为四氢化铝锂和异丙基硫醇。

1.3.2 性能测定

(1)耐磨性

按 GB 1689—82(89)标准,用阿克隆磨耗试验机测试磨耗量。

(2)耐裂口增长性

按 GB/T 13935—92 标准,用德墨西亚屈挠龟裂试验机测试裂口增长。

(3)耐动态切割性和耐静态刺扎性

表 1 试验胶料的硫化体系及变量组分份

配方编号	促进剂 NOBS	硫化剂 DTDM	促进剂 OTOS	硫黄	芳烃油	补强填充剂	偶联剂 Si69
NA-1	0.5	0	1.1	0.6	4.0	57.0	1.5
NA-2	1.0	1.6	0.1	0.6	4.0	57.0	1.5
NA-3	1.0	1.2	0	1.5	4.0	57.0	1.5
NA-4	0.6	0.6	0	2.5	4.0	57.0	1.5
NA-5	1.2	1.2	0	0.8	4.0	57.0	1.5
NA-6	1.2	1.0	0	1.5	4.0	57.0	0
NA-7	1.2	1.2	0	1.2	4.0	57.0	1.5
MA-116	1.1	1.6	0.1	0.6	4.0	54.0	1.5
MA-118	0.8	0.6	0	2.5	4.0	54.0	1.5
HHI-28	1.8	0.6	0	0.6	3.0	54.0	1.5
HHI-29	1.5	0.6	0	0.9	3.0	54.0	1.5
HHI-30	1.2	0.6	0	1.2	3.0	54.0	1.5
HHI-31	0.9	0.6	0	1.5	3.0	54.0	1.5
HHI-34	0.6	1.2	0	1.2	3.0	54.0	1.5
HHI-36	0.6	1.8	0	0.6	3.0	54.0	1.5
HHI-37	0.9	1.5	0	0.6	3.0	54.0	1.5
HHI-39	1.5	0.9	0	0.6	3.0	54.0	1.5
HHI-41	0.9	0.9	0	1.2	3.0	54.0	1.5
HHI-42	0.9	1.2	0	0.9	3.0	54.0	1.5
HHI-43	1.0	1.0	0	1.0	3.0	54.0	1.5

耐动态切割性采用耐动态切割试验机(北京橡胶工业研究设计院制造)测试。试验中,用特制的割刀以一定的压力和频率击打不断转动的试样,测定试验前后试样质量的变化,质量变化越大的试样耐动态切割性越差。

耐静态刺扎性采用耐静态刺扎试验机(北京橡胶工业研究设计院制造)测试。试验中,以特制的钢针刺入静止的试样中,记录扎入一定深度所需的针刺力,针刺力越大,试样的耐静态刺扎性越好。

(4)耐压缩屈挠性

按 GB 1687—93 标准,用压缩屈挠试验机测试压缩屈挠温升及压缩永久变形。

(5)耐老化性

按 GB 3512—83 (89)标准,用热空气老化箱

进行热空气老化试验。
用高温应力松弛仪测定应力松弛半衰期,试样应力松弛半衰期越长,则耐老化性越好。
(6)抗硫化返原性
根据 ν_z 及定伸应力来判定抗硫化返原性。

2 结果与讨论

2.1 耐磨性

交联网络结构对耐磨性的影响见表 2。从表 2 可以看出,当胶料的 $\kappa_{(p+d)}$ 相近时, ν_z 较大(NA-3 与 NA-6 和 NA-7 与 NA-5 相比),阿克隆磨耗量较小,但老化后变化率较大;当 ν_z 相近时, $\kappa_{(p+d)}$ 较大(HH1-29 与 HH1-42 和 HH1-39 与 HH1-34 相比),也同样是阿克隆磨耗量较小,而老化后变化率较大。

表 2 交联网络结构对耐磨性的影响

配方编号	$\nu_z / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$\kappa_{(p+d)}$	300%定伸应力/ MPa	阿克隆磨耗量/ cm^3		
				老化前	老化后	变化率/ %
NA-3	0.136 5	0.80	18.2	0.151	0.205	36
NA-6	0.110 8	0.78	13.8	0.251	0.297	18
NA-7	0.137 6	0.71	19.3	0.139	0.193	39
NA-5	0.129 3	0.72	17.3	0.195	0.229	17
HHI-29	0.117 7	0.72	14.8	0.223	0.253	13
HHI-42	0.118 2	0.79	15.4	0.180	0.249	38
HHI-39	0.114 9	0.72	15.8	0.212	0.260	23
HHI-34	0.113 2	0.85	16.0	0.177	0.248	40

注: NA 编号的胶料老化条件为 100℃× 72 h, HHI 编号的胶料老化条件为 100℃× 48 h。

2.2 耐裂口增长性

交联网络结构对耐裂口增长性的影响见表 3。从表 3 可以看出,当胶料的 $\kappa_{(p+d)}$ 相近时, ν_z 较大(HH1-41 与 HH1-43 和 MA-116 与 MA-118 相比),裂口宽度起始值较大,增长速度也较快;当 ν_z 相近时, $\kappa_{(p+d)}$ 较大(HH1-31 与 HH1-28 和 HH1-34 与 HH1-39 相比),裂口增长速度较慢,但单硫键数量多的胶料裂口宽度起始值较小,增长速度较快。

2.3 耐动态切割性和耐静态刺扎性

交联网络结构对耐动态切割性和耐静态刺扎性的影响见表 4。从表 4 可以看出,当胶料的 $\kappa_{(p+d)}$ 相近时, ν_z 较大(NA-3 与 NA-6 和 NA-7 与 NA-5 相比),耐动态切割性较差,耐静态切割性较好;当 ν_z 相近时, $\kappa_{(p+d)}$ 较大(NA-2 与 NA-1 和 HH1-34 与 HH1-39 相比),也同样是耐动态切割性较差,耐静态切割性较好,因此应确定适

当的 ν_z 和 $\kappa_{(p+d)}$,以平衡好胶料的耐动态切割性与耐静态刺扎性。

2.4 耐压压缩屈挠性

交联网络结构对耐压压缩屈挠性的影响见表 5。从表 5 可以看出,当胶料的 $\kappa_{(p+d)}$ 相近时, ν_z 越大(NA-3 与 NA-6 和 HH1-31 与 HH1-36 相比),压缩永久变形较小,温升较低;当 ν_z 相近时, $\kappa_{(p+d)}$ 较大(NA-2 与 NA-1 相比和 HH1-34 与 HH1-39 相比),压缩永久变形较大,而温升变化不明显。

2.5 耐老化性能

交联网络结构对耐老化性能的影响见表 6。从表 6 可以看出,当胶料的 $\kappa_{(p+d)}$ 相近时, ν_z 的变化对耐老化性能的影响不大(NA-7 与 NA-5 和 HH1-37 与 HH1-30 相比);当 ν_z 相近时, $\kappa_{(p+d)}$ 较大(HH1-39 与 HH1-31 和 NA-7 与

表 3 交联网络结构对耐裂口增长性的影响

配方编号	$\nu_z / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$\kappa_{(p+d)}$	裂口宽度/mm									
			屈挠次数									
			1 万	2 万	3 万	5 万	10 万	15 万	20 万	25 万	30 万	35 万
HH1-41	0.121 2	0.83	5.8	—	7.0	7.7	9.5	11.0	10.9	12.7	13.9	15.2
HH1-43	0.132 1	0.82	6.8	—	—	—	11.0	13.2	15.2	16.3	17.0	18.4
MA-116	0.114 5	0.81	3.2	4.0	—	4.0	8.2	10.3	11.1	13.1	—	—
MA-118	0.139 0	0.86	9.4	13.3	—	14.1	16.5	16.9	16.9	17.1	—	—
HH1-31	0.117 2	0.84	5.6	—	7.2	7.6	9.5	—	10.2	11.3	12.8	13.6
HH1-28	0.115 8	0.69	2.6	—	5.4	6.4	10.8	13.8	16.0	17.9	18.8	19.1
HH1-34	0.113 2	0.85	6.0	—	8.1	8.9	10.1	12.1	12.5	13.9	14.9	15.1
HH1-39	0.114 9	0.72	3.1	—	5.6	6.9	—	13.0	—	—	17.6	18.9

表 4 交联网络结构对耐动态切割性和耐静态刺扎性的影响

配方编号	$\nu_z / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$\kappa_{(p+d)}$	动态切割损	静态针刺	配方编号	$\nu_z / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$\kappa_{(p+d)}$	动态切割损	静态针刺
			失质量/g	力/N				失质量/g	力/N
NA-3	0.136 5	0.80	1 077.3	23.8	NA-2	0.125 2	0.72	0.877 3	22.8
NA-6	0.110 8	0.78	0.588 3	19.0	NA-1	0.129 6	0.67	0.564 2	19.7
NA-7	0.137 6	0.72	1 101.3	22.8	HH1-34	0.113 2	0.85	0.522 2	24.2
NA-5	0.129 3	0.71	0.567 3	22.0	HH1-39	0.114 9	0.72	0.404 5	23.8

表 5 交联网络结构对耐压压缩屈挠性能的影响

配方编号	$\nu_z / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$\kappa_{(p+d)}$	压缩永久变	温升/℃	配方编号	$\nu_z / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$\kappa_{(p+d)}$	压缩永久变	温升/℃
			形/%					形/%	
NA-3	0.136 5	0.80	2.3	35.5	NA-2	0.125 2	0.72	2.2	35.0
NA-6	0.110 8	0.78	3.2	36.5	NA-1	0.129 6	0.67	1.8	34.0
HH1-31	0.117 2	0.84	2.2	34.5	HH1-34	0.113 2	0.85	3.2	36.0
HH1-36	0.108 9	0.84	2.7	36.0	HH1-39	0.114 9	0.72	2.1	36.5

注: NA 编号的胶料试验条件为: 负荷 1 MPa, 冲程 4.45 mm, 温度 55℃; HH1 编号的胶料试验条件为: 负荷 95 N, 冲程 5.08 mm, 温度 38℃。

表 6 交联网络结构对耐老化性的影响

配方编号	$\nu_z / (\text{mol}^\circ\text{kg}^{-1})$	$\kappa_{(p+d)}$	应力松弛半衰期 (110 $^\circ\text{C}$)/min	100 $^\circ\text{C} \times 48 \text{ h}$ 老化后性能变化率/ %	
				扯断伸长率	拉伸强度
NA-7	0.137 6	0.72	2 280	—	—
NA-5	0.129 3	0.71	2 320	—	—
HH1-37	0.137 7	0.80	—	—31	—28
HH1-30	0.115 5	0.80	—	—33	—27
HH1-39	0.114 9	0.72	—	—29	—20
HH1-31	0.117 2	0.84	—	—43	—33
NA-7	0.137 6	0.72	2 280	—	—
NA-3	0.136 5	0.80	1 980	—	—

NA-3 相比),耐老化性能较差。另外,若 $\kappa_{(p+d)}$ 相近时, κ_p 较大,耐老化性能较差,如表 7 所示。

表 7 交联网络结构对应力松弛半衰期的影响

配方编号	$\nu_z / (\text{mol}^\circ\text{kg}^{-1})$	κ_p	κ_d	$\kappa_{(p+d)}$	应力松弛半衰期 (110 $^\circ\text{C}$)/min
NA-1	0.129 6	0.29	0.38	0.67	2 145
NA-2	0.125 2	0.23	0.49	0.72	2 320
NA-3	0.136 5	0.25	0.55	0.80	1 980
NA-4	0.107 0	0.42	0.41	0.83	1 130

从表 7 还可以看出,NA-2 胶料的 $\kappa_{(p+d)}$ 虽然大于 NA-1 胶料,但其 κ_p 却小于 NA-1 胶料,

故其应力松弛半衰期仍较 NA-1 胶料长;NA-3 胶料的 κ_p 虽小于 NA-1 胶料,但由于其 $\kappa_{(p+d)}$ 大于 NA-1 胶料,因此其应力松弛半衰期短于 NA-1 胶料;NA-4 胶料的 κ_p 很大,其应力松弛半衰期很短。

2.6 抗硫化返原性

交联网络结构对抗硫化返原性的影响见表 8。从表 8 可以看出, $\kappa_{(p+d)}$ 相近时(当然 κ_p 和 κ_d 相近最好), ν_z 的变化对胶料抗硫化返原性的影响不大; ν_z 相近时, $\kappa_{(p+d)}$ 较大,抗硫化返原性较差。

表 8 交联网络结构对硫化返原性的影响

配方编号	$\nu_z / (\text{mol}^\circ\text{kg}^{-1})$			$\kappa_{(p+d)}$		300%定伸应力/MPa			
	硫化时间/min			硫化时间/min		硫化时间/min			
	60	120	240	60	240	30	120	240	360
NA-3	—	0.143 9	0.136 5	—	0.80	—	19.7	—	17.1
NA-6	—	0.117 0	0.110 8	—	0.78	—	15.5	—	13.6
NA-7	—	0.137 8	0.137 6	—	0.72	—	20.1	—	17.7
NA-5	—	0.126 5	0.129 3	—	0.71	—	18.8	—	17.6
HH1-39	0.114 9	—	—	0.72	—	16.0	—	14.9	—
HH1-31	0.117 2	—	—	0.84	—	16.2	—	13.1	—
NA-1	—	0.136 3	0.129 6	—	0.67	—	19.0	—	18.6
NA-4	—	0.128 2	0.107 0	—	0.83	—	15.7	—	12.6

3 结论

综上所述,当 ν_z 较大时,胶料的耐磨性、耐静态刺扎性和耐压缩屈挠性较好,但耐裂口增长性和耐动态切割性较差; $\kappa_{(p+d)}$ 较小时,胶料的耐动态切割性、耐压缩屈挠性、耐老化性和抗硫化返原性较好,但耐磨性、耐裂口增长性和耐静态刺扎性较差。

$\kappa_{(p+d)}$ 过小导致的胶料耐磨性和耐静态刺扎性较差可由增大 ν_z 得以改善,而 ν_z 过大导致的胶料耐动态切割性较差又可由减小 $\kappa_{(p+d)}$

得以补偿,同时 $\kappa_{(p+d)}$ 较小和 ν_z 较大的胶料均具有压缩永久变形小和生热低的特点,且 $\kappa_{(p+d)}$ 较小的胶料还具有较好的抗硫化返原性和耐老化性。但有一点必须注意,即这种胶料的耐裂口增长性较差,因此 ν_z 不能太大,同时要配以硫黄给予体,以增大胶料的 κ_d ,这样即使 $\kappa_{(p+d)}$ 较高,胶料的性能还是较好。配方工作者可根据需要,按有关规律来选定胶料的交联网络结构,即硫化体系。

因此,对于大型工程机械轮胎,要获得使用性能良好的胎面胶,应用硫化体系来调整胶料

的交联网络结构,使 ν_z 较大和 $\kappa_{(p+d)}$ 较小,以达到胶料性能的优势互补,从而提高成品轮胎的使用性能和延长其使用寿命。

我们还希望通过大型工程机械轮胎的实际使用来进一步验证本文观点。

收稿日期 1998-11-04

Correlation between Giant OTR Tire Tread Crosslinking Network Structure and Its Performance

Yang Junping and Ma Weide

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry 100039)

Abstract The influence of the tread crosslinking network structure on the wear resistance, cut growth resistance, dynamic cutting resistance, static puncture resistance, compression fatigue resistance, aging property and reversion characteristics of giant OTR tire was investigated. The results showed that it would provide the good balanced compound properties and the improved tire performance and endurance to make the total crosslinking density higher and the sum of polysulfide bond density and disulfide bond density lower by adjusting the curing system of tread compound.

Keywords OTR tire, tread compound, crosslinking network

建筑用胶粘剂发展强劲

胶粘剂在建筑工程中广泛地应用于装饰、密封和结构粘合等领域。随着建筑业的迅速发展,建筑用胶粘剂的用量迅速增加,1998 年的消耗量已超过 40 万 t,占合成胶粘剂总消耗量的 30% 以上。

“九五”期间,我国将年增城镇住房面积 2.4 亿 m^2 ,全国城乡住房将年增面积约 8 亿 m^2 。随着我国工业和公用事业的迅速发展,我国还将建造一大批工业和公用建筑。预计 2000 年所有建筑用胶粘剂的总消耗量将超过 60 万 t,其中装饰用胶 55 万 t,密封胶 4.5 万 t,结构胶 0.5 万 t。装饰用胶的胶种及其用量比例基本不变;结构胶将仍以环氧树脂为主,但用量有较大增长,密封胶的产品结构将有较大变化,有机硅密封胶和 PU 密封胶的用量占密封胶总用量的比例将由现在的约 30% 增加到 60%,成为我国建筑用密封胶的主导产品,其中有机硅密封胶 2 万 t,PU 密封胶 0.6 万 t。

[摘自《粘接》,10(6),28(1999)]

天津国家级特种炭黑试验项目通过验收

被国家经贸委列入国家技术开发项目计划的“高性能炭黑及色素炭黑国家级工业性实验项目”,于 1998 年年底通过了国家经贸委委托

天津市经委组成的专家组的验收。该项目系由天津海豚炭黑公司承建的,主要包括建设两条工业性实验生产线,一条为年产 2 000~2 500 t 橡胶用高性能炭黑和色素炭黑用的基础炭黑生产线;另一条为年产 500~1 000 t 色素炭黑生产线。其中高性能炭黑生产线采用具有国际水平的 2 100 $^{\circ}C$ 高温反应炉和 800 $^{\circ}C$ 高温空气预热器的“双高温工艺路线”,用于生产高结构、高比表面积的黑炭,可为国内生产子午线轮胎、航空轮胎等高级橡胶制品配套材料使用,产品质量达到美国 ASTM 1765 标准。

(本刊讯)

联信在韩国建合资公司

英国《欧洲橡胶杂志》1998 年 180 卷 12 期 7 页报道:

联信纤维公司与 3 家韩国公司联合组建了亚洲最大的高性能纤维供应和销售公司。联信将向这 3 家公司提供纤维生产技术,这 3 家公司将继续拥有和经营各自的工厂,但使用联信技术更新设备和增加产品品种。每个公司都把生产的纤维卖给 4 方合资公司,由合资公司把这些产品销往东南亚各地。联信拥有合资公司的控股权。

(涂学忠摘译)