

均匀剂在子午线轮胎气密层胶料中的应用

鞠衍明 邢振宇 朱凤文

(荣成国泰轮胎有限公司 264300)

李大为 谢遂志 王海灵

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

摘要 考察了均匀剂 Struktol 40MSF 和 M40 对子午线轮胎气密层胶料硫化特性、物理机械性能和加工工艺性能的影响。试验结果表明,对于使用 CIIR/NR 并用胶的子午线轮胎气密层胶料,M40 和 40MSF 是两种性能优异的均匀剂。M40 用量为 4—7 份时,胶料的综合性能最佳;而 40MSF 在 CIIR 含量较高的 CIIR/NR 并用胶中作用更为明显,其用量一般为 4—7 份,同时应减少操作油的用量。使用均匀剂可提高胶料的焦烧安全性、自粘性及炭黑在胶料中的分散性。

关键词 均匀剂,子午线轮胎,气密层胶料

近年来,随着我国子午线轮胎和高速公路的发展,汽车行驶速度提高,子午线轮胎气密层的配方设计及制造工艺越来越受到重视。由于子午线轮胎中大量使用了卤化丁基橡胶,使胶料存在着焦烧安全性差、自粘性差和炭黑分散性差的缺点。据文献^[1]记载,使用均匀剂可对这些性能有较大改进,即可在保证气密性的同时,改善胶料物理机械性能、加工安全性和其它工艺性能。本文介绍了均匀剂 Struktol 40MSF 和 M40 在子午线轮胎气密层胶料中的应用。

1 实验

1.1 原材料及配方

所用均匀剂 M40 是由台湾首立公司提供的样品,主要成分为金属皂类、高沸点醇类

和脂肪酸,是混合物。Struktol 40MSF 系由德国 Schill and Seilacher Hamburg 公司提供,主要成分为脂肪烃、环烷烃及芳香烃树脂。两种均匀剂的主要性能指标如表 1 所示。氯化丁基橡胶(CIIR)为埃克森公司产品,牌号为 1068。天然橡胶(NR)为马来西亚 2# 烟片胶。其余材料均为橡胶工业常用原材料。基本配方如表 2 所示。

1.2 胶料制备

胶料制备在 6 英寸开炼机和 Brabender 微型密炼机上进行,其中均匀剂 M40 或 40MSF 与生胶一起加入密炼机中。40MSF 开炼机混炼工艺如表 3 所示,M40 开炼机混炼工艺基本规律与 40MSF 相同。两种均匀剂的 Brabender 密炼机混炼工艺条件见表 4。

表 1 均匀剂 M40 及 40MSF 的主要性能

性能	M40		Struktol 40MSF	
	指标	实测结果	指标	实测结果
外观	—	粉红色颗粒	棕黑色粒状	棕黑色粒状
密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	—	—	1.1	—
松密度, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	—	—	—	650
软化点, $^{\circ}\text{C}$	58	—	100	105
灰分, %	1.25	—	0.5	0.5
贮存稳定性, 年	—	—	2	—

表2 无内胎子午线轮胎气密层
胶料基本配方 份

配方编号	CIIR/NR	M40	40MSF
PR7-1	30/70	0	0
PR7-3	30/70	4	0
PR7-4	30/70	7	0
PR7-5	30/70	10	0
PR7-9	70/30	0	0
PR7-11	70/30	4	0
PR7-12	70/30	7	0
PR7-13	70/30	10	0
PR7-20	30/70	0	0
PR7-21	30/70	0	4
PR7-22	30/70	0	7
PR7-23	30/70	0	10
PR7-24	70/30	0	0
PR7-25	70/30	0	4
PR7-26	70/30	0	7
PR7-27	70/30	0	10

注:氧化锌 3.5;加工油 6;炭黑 55;其它 6.2。

混炼时各段的排胶温度要严格控制。一段排胶温度低于 120℃,二段低于 95℃。

1.3 试验方法

胶料的物理机械性能测试均按照国家标准进行;硫化特性采用孟山都 100S 型流变仪测试,胶料中炭黑分散特性采用光学显微镜进行观察和照相;混炼功率及转矩的测定在 Brabender 密炼机上进行,自粘性试验用 T 型剥离试片进行,试验结果按 GB 532-82 规定的计算方法进行计算,并求出 3 个试片的剥离力^[2]。

2 结果与讨论

2.1 两种均匀剂对胶料物理性能的影响

对于不同并用比例的 CIIR/NR 胶料, M40 和 40MSF 对物理机械性能的影响不尽

表3 6英寸炼胶机混炼工艺

配方编号	一段混炼时间, min		二段混炼时间, min		累计时间, min
	生胶+均匀剂	小料	油+炭黑	硫化体系	
PR7-20	5	4	5.5	3	17.5
PR7-21	3	4	5	3	15
PR7-22	3	4	5	3	15
PR7-23	3	4	5	3	15
PR7-24	5	4	5.5	3	17.5
PR7-25	3	4	5	3	15
PR7-26	3	4	5	3	15
PR7-27	3	4	5	3	15

表4 Brabender 密炼机混炼工艺条件

加料顺序	空转时间	加压时间	累计时间
	min	min	min
一段混炼			
生胶+均匀剂	0.5	1	1.5
小药+炭黑	—	2	3.5
油	—	2	5.5
排胶	—	1	6.5
二段混炼			
母胶	0.5	0.5	1
硫化体系	—	2.5	3.5
排胶	—	1	4.5

注:一段混炼温度为 90℃,转速为 80r·min⁻¹,一段母胶停放 8h 以上,再进行二段混炼。

相同,如表 5 和 6 所示。从表 5 和 6 可以看出,当 CIIR/NR 的比例为 30/70 时,无论是 M40 还是 40MSF (4—10 份) 均对胶料拉伸强度影响很小, M40 对定伸应力也无影响,而 40MSF 则导致定伸应力明显下降,因此在必要时为了保持定伸应力,在加入 40MSF 的胶料中必须采取一定措施或减少相应的用量。当 CIIR/NR 的比例为 70/30 时,加入 4 份 M40 或 40MSF 对胶料拉伸强度无影响,而用量增至 7 份时则拉伸强度稍有下降。M40 或 40MSF 对定伸应力的影响趋势也同上。此外随着均匀剂的加入,胶料永久变

表5 均匀剂 M40 对胶料性能的影响

性能	配方编号							
	PR7-1	PR7-3	PR7-4	PR7-5	PR7-9	PR7-11	PR7-12	PR7-13
混炼胶性能								
密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.13	1.13	1.13	1.13	1.15	1.13	1.15	1.15
$ML(1+4)_{100^\circ\text{C}}$	55.2	56.1	55.7	55.1	66.7	62.7	64.2	58.1
$t_5(120^\circ\text{C}), \text{min}$	22.7	24.3	26.7	26.2	17.9	19.5	20.4	22.6
流变仪数据(150°C)								
$M_H, \text{N} \cdot \text{m}$	25.8	25.2	25.0	23.8	22.0	22.9	23.8	21.2
$M_L, \text{N} \cdot \text{m}$	5.0	5.1	5.9	5.7	7.5	7.7	8.0	6.7
t_{10}, min	4.5	4.8	5.4	5.2	4.5	4.5	5.0	5.5
t_{90}, min	10.1	9.5	11.0	10.0	28.5	37.0	36.5	36.5
硫化胶性能								
邵尔 A 型硬度, 度	58	58	57	56	58	58	60	57
扯断伸长率, %	468	456	452	456	492	476	472	512
拉伸强度, MPa	14.3	13.9	12.6	13.3	11.3	11.0	11.7	11.2
300%定伸应力, MPa	8.1	8.7	8.0	8.2	6.9	7.0	7.5	6.6
扯断永久变形, %	19	23	22	20	23	18	15	18
回弹值, %	36	37	38	39	19	20	21	20
100°C × 48h 老化后								
老化系数	0.480	0.598	0.551	0.412	0.509	0.624	0.666	0.544
撕裂强度, $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	32.6	31.4	30.8	30.6	36.4	36.4	35.1	35.2

注: 胶料硫化条件: PR7-1, PR7-3—PR7-5 为 $151^\circ\text{C} \times 15\text{min}$; PR7-9, PR7-11—PR7-13 为 $151^\circ\text{C} \times 40\text{min}$ 。

表6 均匀剂 40MSF 对胶料性能的影响

性能	配方编号							
	PR7-20	PR7-21	PR7-22	PR7-23	PR7-24	PR7-25	PR7-26	PR7-27
混炼胶性能								
密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.13	1.13	1.13	1.13	1.13	1.13	1.13	1.13
$ML(1+4)_{100^\circ\text{C}}$	60.6	55.6	53.5	54.2	70.4	64.1	62.7	61.2
$t_5(120^\circ\text{C}), \text{min}$	14.2	12.4	13.3	17.1	11.0	12.0	13.5	13.0
流变仪数据(150°C)								
$M_H, \text{N} \cdot \text{m}$	27.1	25.9	24.3	23.0	25.9	23.0	21.7	20.8
$M_L, \text{N} \cdot \text{m}$	6.1	5.7	5.9	6.0	8.1	7.1	6.7	6.2
t_{10}, min	3.9	3.2	3.4	3.6	3.5	3.8	4.0	4.0
t_{90}, min	8.4	8.4	8.0	9.2	34.0	32.0	34.5	36.5
硫化胶性能								
邵尔 A 型硬度, 度	60	58	58	55	59	58	55	56
扯断伸长率, %	480	588	600	618	504	580	680	712
拉伸强度, MPa	14.3	14.3	13.6	13.5	12.6	12.1	12.9	12.6
300%定伸应力, MPa	8.2	5.6	5.0	4.4	7.4	5.9	4.7	4.3
扯断永久变形, %	22	29	27	30	18	25	31	35
回弹值, %	36	32	31	31	20	19	19	18
100°C × 48h 老化后								
老化系数	0.453	0.495	0.595	0.645	0.585	0.615	0.618	0.581
撕裂强度, $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	31.6	52.3	36.1	42.8	36.3	38.5	40.5	40.6

注: 胶料硫化条件: PR7-20—PR7-23 为 $151^\circ\text{C} \times 15\text{min}$; PR7-24—PR7-27 为 $151^\circ\text{C} \times 40\text{min}$ 。

形稍有增大, 老化性能有所改善, 其它性能无明显变化。从表 5 和 6 还可看出, 40MSF 对

定伸应力的影响比 M40 大, 这可能与 M40 分子链中金属离子在硫化反应中的活化作用

有关。

2.2 均匀剂对胶料工艺性能的影响

均匀剂对胶料加工工艺性能的影响主要有如下几个方面:

(1)对胶料门尼粘度的影响。从表 5 和 6 可以看出,在 NR/CIIR 为 30/70 体系中,随 M40 用量增加,胶料门尼粘度变化不大,而在 NR/CIIR 为 70/30 体系中则稍有下降。而 40MSF 在两个体系中降低门尼粘度的作用十分明显。

(2)对胶料焦烧安全性的影响。从表 5 和 6 可以看出,均匀剂在两种并用体系(NR/CIIR = 70/30 或 30/70)中均能延长胶料焦烧时间,其作用在 NR/CIIR 为 70/30 体系中比在 NR/CIIR 为 30/70 体系中更为明显。

(3)对胶料混炼功率和自粘性的影响。均匀剂对 NR/CIIR 胶料混炼功率和自粘性的影响分别如表 7 和 8 所示。表 7 数据表明无论是 M40 还是 40MSF 都能使混炼功率及转动力矩降低,加入 M40 后降低幅度更大。从胶料外观来看,加入两种均匀剂后胶料表面更光滑并富有光泽。从表 8 可以看出,加入 4 份 M40 后, NR/CIIR 为 15/85 胶料自粘性提高约 50%,而在 NR/CIIR 为 30/70 胶料中加入 10 份 M40 后,自粘性可提高近 1 倍。由于在子午线轮胎成型过程中,气密层要与其它部件进行贴合,因此自粘性是否能满足工艺要求就显得尤为重要了。

表 7 均匀剂对胶料混炼转矩的影响

均匀剂用量 份	40MSF		M40
	30NR/ 70CIIR	70NR/ 30CIIR	30NR/ 70CIIR
0	30788	35488	37397
2	-	-	37611
4	24966	33672	35768
7	-	-	35092
10	24565	23066	33652

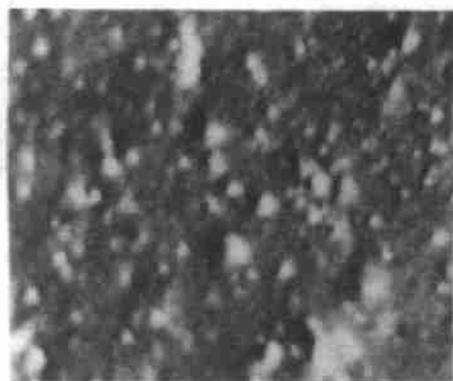
注:表中数据为转矩(N·m)对时间的积分,具有相对比较的意义。

表 8 均匀剂 M40 对胶料自粘性的影响

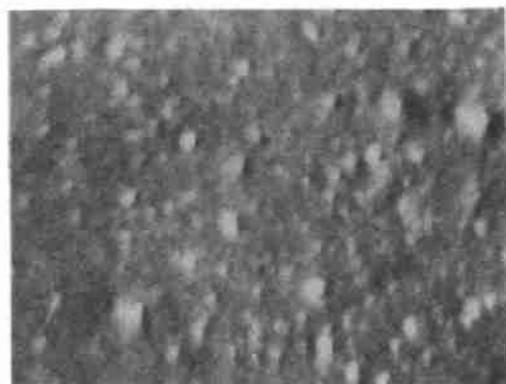
M40 用量,份	剥离力, $\text{kN} \cdot (25\text{cm})^{-1}$
30NR/70CIIR 中	
0	475
10	1080
15NR/85CIIR 中	
0	345
4	515

2.3 均匀剂对胶料中炭黑分散性的影响

虽然 M40 和 40MSF 是两种分子结构完全不同的均匀剂,但同样都能起到提高炭黑分散性的作用,但是两种均匀剂对不同并用比例的 NR/CIIR 并用胶料的炭黑分散性的提高程度不同。从图 1 和 2 可以看出,在 NR/CIIR 胶料中加入均匀剂 M40 后,炭黑分散性有明显提高。

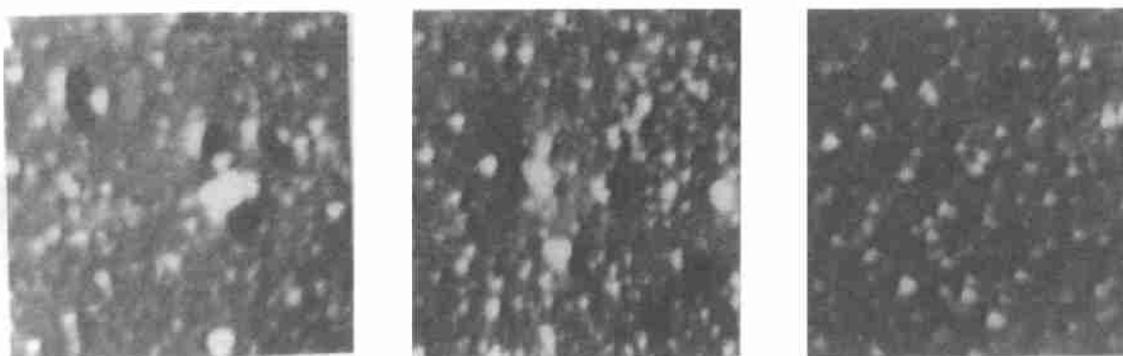


(a) 不含 M40



(b) M40 4 份

图 1 M40 用量对 NR/CIIR(30/70)胶料炭黑分散性的影响



(a) 不含 M40

(b) M40 4 份

(c) M40 10 份

图2 M40用量对NR/CIIR(15/85)胶料炭黑分散性的影响

3 结论

对于使用CIIR/NR并用胶的子午线轮胎气密层胶料, M40和40MSF是两种性能优异的均匀剂。M40用量为4—7份时, 胶料的综合性能达到最优, 而40MSF在CIIR含量较高的CIIR/NR并用胶中作用更为明显, 其用量一般为4—7份, 同时应减少油的用量。

使用均匀剂可提高胶料的焦烧安全性、自粘性及炭黑在胶料中的分散性。

致谢 本文炭黑分散试验由化工部北京橡胶工业研究设计院谢其昌高级工程师协助进行, 在此表示诚挚的谢意!

参考文献

- 1 Wilson B J. British Compounding Ingredients for Rubber. Canfridhe, Ind. Ed. W. Heffer and Sons, 1963, 18
- 2 李花婷、蒋启君. 非热反应型烷基酚醛树脂TKO和TKB对橡胶的增粘作用. 橡胶工业, 1994, 41(6): 338—342

1994年全国轮胎技术研讨会论文

PEA-1 聚酯密封胶研制成功

一种新型密封材料——PEA-1 聚酯密封胶由化工部成都有机硅研究中心研制成功, 并于1994年12月通过化工部科技司组织的技术鉴定。

PEA-1 聚酯密封胶是以多元共聚酯热塑性弹性体为基本成分, 以多异氰酸酯为固化剂, 同时引入少量有机硅烷作耐水添加剂制成的。该密封胶粘度可调, 使用方便, 既可室温固化, 也可加热固化。固化后的胶膜柔软有弹性, 具有优异的密封粘接性能, 优良的耐油(机油、煤油、柴油、汽油)、耐水、耐稀酸、耐碱性能, 一定的抗拉伸、抗剪切、抗剥离性能以及良好的耐磨性能。固化物的主要性能为(国家合成树脂质量监督检验中心抽样实测

数据): 邵尔D型硬度 32度; 脆性温度 $\leq -60^{\circ}\text{C}$; 拉伸强度 4.3MPa; 耐水性(室温固化48h后, 再于50 $^{\circ}\text{C}$ 水中浸泡168h); 拉伸强度变化率 -28%; 耐热性: 80 $^{\circ}\text{C}$ × 72h 老化后, 表面无裂纹, 不脆裂; 化学稳定性: 将胶膜分别置于酒精、丙酮、乙酸乙酯、120 $^{\circ}$ 汽油、40 $^{\circ}$ 机油中于室温下放置7天, 胶膜表面无卷曲鼓泡现象; 与炸药安定性: 符合GJB772规定; 密封性: 符合GJB179规定。

该密封胶特别适用于温差和应力变化大、有振动的场合, 例如化工管线和法兰的密封、建筑密封、引信和弹药的密封等, 也适用于制作各种耐磨涂层。

(化工部成都有机硅研究中心
李克顺供稿)