

技术讲座

充气轮胎配方设计

第1讲 轮胎配方设计及其进展

周伊云

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

轮胎在负载条件下于公路上滚动,由于受到负荷作用和路面的反作用力,在行驶过程中经历了复杂的动态变形和磨损。随着公路的发展、车速的提高,轮胎的形变和磨损更为复杂,寿命和安全性及其对汽车操纵稳定性的影响,更成为人们日益关注的问题。因此对汽车轮胎的结构设计、配方设计及其相应的工艺进行了大量研究和改进。

胶料及骨架材料作为轮胎的组成部分,其物理性能和工艺性能关系到轮胎制造工艺的可行性和轮胎的使用性能,因此胶料配方设计就成为轮胎工业的重要组成部分。

随着轮胎设计、原材料应用及加工工艺的不断发展,轮胎胶料配方设计也有较大的发展和变化。这是因为,胶料配方设计必须首先满足轮胎使用性能要求,同时又要求制造工艺是可行的、经济上是合理的,原材料的来源是可靠的。这是每个配方工作者必须考虑的3方面因素。

本系列讲座以充气轮胎为研究对象,涉及到各种结构和用途轮胎配方设计的有关物理化学基础,一般原理和通用技术,以及当前国内外轮胎原材料和配方技术的最新进展。

1 配方设计的基本原则

1.1 轮胎的使用性能

轮胎作为汽车滚动时力的承受者,其基本功能包括:

①承受汽车全部负荷并传递;②具有吸震和缓冲性能;③操纵稳定性好;④具有抗湿滑性能;⑤安全性好。

轮胎本身必要的使用性能包括:

①胎面胶耐磨耗和抗刺扎性能好;②滚动阻力小,油耗低;③温升低,行驶寿命长;④噪声低;⑤安全性高。

配方设计者首先要针对轮胎基本功能和使用性能进行设计,以满足其综合要求。

轮胎使用性能不是一成不变的。随着汽车工业发展,公路修建,对轮胎使用性能的要求日益苛刻,胶料配方设计应与之相适应。

首先是速度要求。随着汽车的发展,公路建设的完善,汽车行驶速度已由最初的 $20\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$ 发展到当今的高达 $250\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$,甚至更高。汽车速度增高,轮胎的高速性能,尤其是高速安全性就成为高速轮胎的主要技术指标。首先要解决的是提高高速行驶时轮胎的驻波速度及其高速破坏速度,其次是增大轮胎的抓着力和提高抗湿滑性能,还需要提高舒适性和降低噪声。

其次是节省能源。随着生产发展,能源需求日益增加,尤其是西方工业发达国家,节省能源成了当务之急,一些国家交通部门为此还专门制定了有关法规,因此,降低轮胎滚动阻力的研究成为主要课题之一。许多可降低胎面胶滚动阻力的原材料随之大量涌现,从而也大大促进了配方研究的发展。子午线轮胎滚动阻力小,节油效果显著,是任何其它结构轮胎都望尘莫及的。由于其力学性能完全不同于斜交轮胎,因此,胶料配方设计也就大不同。

节油要求也促使无内胎轮胎大力推广,从而对气密层配方的研究也相应发展起来。

此外,为了节省能源,提高劳动生产率,高温硫化得到进一步发展,从而给胶料配方带来了新课题:解决胶料在高温硫化条件下的裂解(即返原)、耐热老化、与骨架材料粘合,以及原材料中的含水率等。

总之,配方设计要适应汽车对轮胎使用性能的日益苛刻的要求。

1.2 轮胎各部件对胶料不同性能的要求

为了避免应力集中和减小剪切应力,满足轮胎的使用要求,各部件胶料配方设计必须满足其力学状态和功能的要求。

胎面胶要求胶料的耐磨、耐刺扎、抗湿滑性能好,并且耐空气、臭氧、日光老化以及耐屈挠龟裂性好,滞后损失小,而且不同结构、不同规格以及不同用途的轮胎,其具体要求又有所侧重。例如,高速轿车轮胎为了提高临界速度(驻波速度),要求胶料刚性大(定伸应力大),生热低,同时还必须具有较高的抗湿滑性能;而耐磨耗性不是其主要的技术指标。胶料配方设计可以采用以充油橡胶为主,填充大量生热比较低的 N300 系列炭黑。对于工程轮胎胎面胶,其耐磨、耐刺扎、生热、寿命却是主要的技术指标,胶种应以天然橡胶(NR)为主,填充补强性能好的 N110 和 N220 系列炭黑,必要时还需要添加白炭黑和硅烷偶联剂,以提高胶料的抗撕裂性能和降低生热;为降低生热,采用复合胎面,其基部胶为低生热胶料。对于雪地轮胎,则要求胎面胶耐寒、耐湿滑性能好;热带地区则要求胶料耐热;沙漠轮胎则要求牵引性能好……

胎侧胶由于其变形大于其它部件(子午线轮胎的胎侧变形更大),胶料的耐屈挠龟裂、耐臭氧老化性则主要的性能指标。在配方设计上,胶种的选择是最主要的。一般选用顺丁橡胶(BR)并用量在 50% 以上,可以满足使用要求。对于高性能、高要求的胎侧胶,并用氯化丁基橡胶(CIIR)、三元乙丙橡胶(EPDM)等,可获得优异的耐屈挠、耐臭氧、耐日光等性能。

胎体在斜交轮胎中承受了轮胎的大部分应力,轮胎变形时,由于滞后损失,产生大量的热,因此胎体帘布胶要求耐热,弹性高,耐老化,生热低,耐屈挠性能高,与帘线有较高的粘合力,并与胎侧胶、缓冲胶、内衬层胶有较高的粘合力。

缓冲胶用于排除胎体和胎面基部产生的热量,故应有很好的导热性能。在反复变形的条件下,该胶料生热应极小,缓冲性和导热性好,同时还应耐老化、高度耐疲劳和耐热,并与骨架材料有良好的粘合力。配方设计以 NR 为主,并用部分丁苯橡胶(SBR)和 BR,以提高粘合力 and 弹性并降低生热,炭黑品种的选择以 N660 和 N550 系列为主。

对于子午线轮胎,带束层承受了轮胎内应力的 60%—70%,因此带束层胶料的定伸应力要与钢丝相适应,而且与钢丝的粘合力要高(不仅要求有较高的初始粘合力,而且要求在热、盐水、湿热等苛刻老化条件下有较高的粘合保持率),还应有较低的生热性能。为提高带束层胶与钢丝的粘合性能,必须添加粘合增进剂。配方设计一般以全 NR 为主,亦可并用少量的 BR;炭黑以 N330 和 N326 为主,并用量为 40—60 份;添加粘合增进剂;采用高硫后效性促进剂的硫化体系。

胎圈部位胶料,首先是钢丝圈的钢丝隔离胶,要适应钢丝强度大、刚性高、并附有一定弹性和柔软性要求,与钢丝有良好的粘合性。胶料中填充大量的填充剂和再生胶,添加适宜的助剂,使胶料邵尔 A 型硬度达到 90 度以上,并与钢丝有良好的粘合性。子午线轮胎由于胎圈应力比斜交轮胎高 30%—40%,要求胎圈部位刚性大。除设计上采取措施外,还要求三角胶和胎圈硬度高,耐屈挠性能好,胎圈胶还应耐磨。在配方设计上,可以采用 NR/BR 并用,以提高耐屈挠性能;采用高填充炭黑、高硫配合,并添加增硬剂(一般可用高苯乙烯、苯甲酸、补强树脂增硬,尤以补强树脂的效果好,且应用广泛)。

其它相应部件也要根据轮胎的使用要求进行设计。

还应注意的是,胶料物理性能的多项性和矛盾性往往制约了配方设计。例如,要提高胎面胶的耐磨性,往往又与改善抗湿滑性能相矛盾;提高胶料的耐磨性能和刚度,又与胶料的高弹性、低生热相矛盾,这就要求配方工作者需根据轮胎的使用条件、矛盾的主次,进行协调和取舍。

1.3 轮胎整体配方设计

轮胎是一个复合的整体,除了满足各部件性能要求外,还必须考虑其整体配合,使行驶中的应力-应变合理地过渡,避免应力集中,造成脱层。

由于胶料定伸应力和硬度代表其应力-应变特性,因此一般以定伸应力和硬度作为胶料力学性能的特征,以胶料定伸应力与硬度的匹配来平衡各部件之间应力-应变的过渡。不同结构轮胎的应力-应变情况不同。以子午线轮胎为例,周向变形很小,胎侧和胎圈变形很大,因此力的传递完全不同于斜交轮胎。子午线轮胎带束层承受了轮胎内应力的60%—70%,钢丝的刚度又很大,为了承受内应力和减少橡胶与钢丝间的剪切应力,适应其变形,带束层胶需采用高定伸应力、高硬度配合,一般定伸应力在15—19MPa,硬度在65—78度(视不同规格和用途而异)。胎肩部位是刚性大的胎冠和柔软胎侧的过渡区,形成了刚性的断层,受到的力的冲击、传递和变形都比较大,且处于带束层的端部,因此,在带束层端部下的胎肩部位应放置高弹性、低生热、低硬度、低定伸应力的胎肩垫胶,以传递和吸收由胎面传至肩部的冲击应力,防止带束层端部与胎面或带束层间受外力冲击而产生的剥离。同时为了避免或减轻带束层端部的位移和变形引起脱层的可能性,在载重轮胎的2—3带束层间的端部放置一块高硬度、高定伸应力的胶片,一般硬度应在80度以上。子午线轮胎胎圈所受应力比斜交轮胎

高30%—40%,因此必须加大胎圈的刚性,三角胶的硬度一般应高于80度,轿车子午线轮胎甚至达到90度以上,而胎圈护胶一般也要在80度以上。胎面部分由于周向带束层刚性很大,胎面胶变形很小,胶料不仅耐磨而且生热低,在配方设计上有一定的宽容度,在硬度、定伸应力上除了与带束层有合理过渡外,主要根据轮胎使用条件进行设计。胎侧胶变形大大超过斜交轮胎,是所有部件中应变最大的部分,对其定伸应力设计目前有3种观点:一种认为采用高定伸应力(高达13—14MPa),以减少胎侧变形;一种是采用低定伸应力(低于7MPa),以顺应变形减小内应力;第3种是采用中定伸(8—10MPa)。无论采用何种定伸应力配比,配方设计的前提是胶料应具有优异的耐屈挠龟裂性能。其它各部件胶料的定伸应力和硬度的匹配,原则上是与相邻部件过渡平缓,避免应力-应变集中。

为了满足复合厚制品的要求,各部件胶料硫化速率应相互匹配。在硫化过程中,由于热传递,各部分胶料受热历程实际上是一个温度场分布不均的不等温过程,各胶料的受热历程有较大的差别。各胶料的硫化应根据其受热历程来确定最佳硫化时间,并尽可能有较长的硫化平坦性。硫化速率匹配是以硫化结束时各部分胶料均能达到最佳的硫化程度为原则,亦即达到同步硫化,获得最佳物理性能和最佳界面状态。不同结构、不同规格轮胎的各部件胶料的受热历程是不同的,可以通过硫化测温和热传导计算来确定各部分胶料的等效硫化时间,从而确定各部分胶料的硫化速率。为了节省能源,还应考虑采取尽可能短的硫化时间。

1.4 胶料功能与成本的综合考虑

在配方设计中,另一个要考虑的因素是胶料的物理性能与轮胎实际使用效果和寿命的关系,亦即要考虑降低成本,提高经济效益,充分发挥轮胎各部件的物理性能,避免个

别部件功能过剩。例如轿车子午线轮胎,由于行驶速度高,路面好,胎面胶的设计主要考虑高速安全性,要求胶料生热低,定伸应力高,耐湿滑,而耐磨性能不是主要指标。子午线轮胎本身耐磨性就好,在配方设计上应选择低生热炭黑,并且可以大量填充;选用充油胶种,甚至全合成橡胶,其拉伸强度达到12—16MPa即可,而无需达到目前国内控制的20MPa以上甚至更高,这样胶料配方的成本大大下降,又能满足使用要求。又如子午线轮胎胎侧胶要求耐屈挠性能好,在胶种选择上,并用BR,CIIR或EPDM都可获得满意结果,尤其是CIIR和EPDM,但考虑到其它部件的寿命,在非白胎侧配方中并用BR就可满足要求,无需选用特殊胶种。

2 配方设计进展

2.1 胶料工艺性能的新要求与控制

橡胶加工工艺应满足胶料配方的要求,但胶料配方设计在很大程度上又受到加工工艺水平的制约。

在配方设计中,未硫化胶的性能要满足工艺要求,其门尼粘度、门尼焦烧、塑性值均可作为未硫化胶料加工特性的最基本指标。随着加工工艺的完善、测试仪器的发展、对胶料性能的要求更加严格,上述3项指标已不能完全满足未硫化胶的要求,而必须从以下几方面加以综合考虑。

2.1.1 胶料的均一性

随着轮胎质量(如均匀性和平衡性等)的不断提高,对胶料的工艺性能要求更为严格,因此未硫化胶混炼的均一性便成为其主要加工性能之一。

提高混炼胶的均一性,首先是采用高效率、高自动化的混炼机。还可以通过添加均匀剂来实现。

控制未硫化胶的均一性,单纯采用塑性值已不足以表征胶料的加工特性,目前普遍采用硫化仪来控制生产。硫化仪可以表征胶

料的加工特性和硫化胶的硫化特性,并可以以此来研究各种配合剂对胶料硫化特性的影响,其用途广、准确、测试快。当然,在混炼过程中的功率积分仪曲线可从另一个侧面来评价混炼的均一性。

2.1.2 胶料粘性

由于成型自动化程度越来越高(例如轿车子午线轮胎几乎不到1min成型1条轮胎),对半成品部件的粘性要求也越来越高,并且在生产过程中不允许刷汽油,因此在胶料配方中,粘合树脂的应用越来越普遍,从而使合成橡胶并用比例增大成为可能(如全合成橡胶胎面和胎侧)。为保持胶料的粘性,在配方设计中采用充油型不溶性硫黄(尤其是高硫配方)是解决胶料喷霜的必要措施。此外,控制合适的加硫黄温度和各种工序的加工温度,是保证胶料不喷霜的必要条件。

当然,过大的粘合力会给加工过程带来诸多不便,应根据需要采取相应的措施。粘合力的测定可采用华莱士粘着计或蒂里(Tel)粘着计,其原理是把2块胶片在规定时间用一定压力压合,然后测定分开它们所需的力,以示胶料的粘性。

2.1.3 胶料的流变性

研究聚合物的流变性质对正确选择加工工艺和配方设计是有重要意义的。在生产过程中,控制胶料的流变性是保证胶料、半成品质量稳定的一个重要措施。影响聚合物加工性能的流变性质主要有胶料的屈服应力、粘度(流动性的量度)、弹性记忆效应和挤出破裂等。

不同聚合物的流变性质是不同的,这首先表现在粘度上,粘度值的大小显示了加工的难易。橡胶粘度不仅高,而且在一定温度下不是一个恒定值,它随着剪切速率变化而变化,随着加工机械速率升高而下降,亦即“粘度与剪切速率有依赖性”,也简称“流变性”。不同高聚物的粘度对剪切速率的依赖性不同。例如,BR在挤出的剪切速率下,粘度(指

表观粘度 η_a)会大大下降,加工性能大为改善,有利于挤出;在流动停止时,剪切速率趋于零。粘度增高,胶料有良好的挺性,亦即在停放过程中,胶料不变形,有利于提高胶料的尺寸稳定性。在配方设计中,研究胶料的这种“流变性”对加工工艺是十分有意义的。但在生产中,往往用门尼粘度来控制胶料的流变性。从某种意义来讲,此种做法有不当之处,因为高聚物的分子量及其分子量分布不同,粘度对剪切速率的依赖性就不同,而门尼粘度是在固定剪切速率范围内测定的,并且分子量大,门尼粘度值就大。因此门尼粘度相同的胶料会因分子量分布和支化度不同,在加工过程中表现出不同的“流变性”。仅用单速下的门尼粘度不能完全反映生产实际,最好用变速门尼粘度在接近加工操作的剪切速率下测定粘度,并以此来控制各种胶料的流变性。

在高聚物一定的前提下,炭黑的粒径、用量、结构对门尼粘度均有明显影响。炭黑用量增加、粒径减小、结构增高,可使门尼粘度值增大,直接影响胶料的加工性能。

此外,高聚物的粘度随着温度升高而下降,而且不同高聚物的粘度下降幅度不同,亦即粘度对温度的敏感性不同。如SBR比NR和BR敏感,在加工过程中温度控制也更严格。

弹性记忆效应是指胶料在流动时有构象变化,产生高弹形变,亦即胶料在流动过程中,不仅有塑性形变,还有可恢复的高弹形变(在外力消除后会产生恢复),如挤出时的口型膨胀效应。不同胶料的弹性记忆效应是不同的。要减小口型膨胀,加快挤出速率,可以选用高结构炭黑做挤出试验,以确定挤出工艺。

胶料的屈服应力越大,胶料和半成品停放时的变形就越小,挺性就越好。加大炭黑用量可以提高屈服应力,控制半成品变形。

高聚物在挤出过程中,当剪切速率超过

某个极限时,会产生不稳定流动,此时挤出物外观不光滑,有波浪、畸变、无规破裂,添加炭黑可以减小胶料弹性,提高破裂的临界剪切速率。

不同高聚物的流变性是不同的,当胶种确定之后,未硫化胶的流变性能可以通过调整炭黑的品种和用量来改变。另外,各种加工助剂对胶料的流变性能也有一定影响,而胶料的流变性能及其均一性直接影响加工工艺的难易和半成品质量与尺寸的稳定性,因此,在配方设计中控制胶料的流变性能和在生产过程中控制其均一性是十分必要的。

尽管用门尼粘度控制胶料的流变性能有不确切之处,但在胶种及分子量分布确定的条件下,仍有一定的实际意义,因此目前工厂中仍将其列为生产的常规控制项目。如果有变速门尼粘度计更好,更精确和全面地评价胶料和流变特性可用孟山都加工性能试验机(即毛细管流变仪)和布拉本德试验机。

2.1.4 胶料的安全性

胶料配方工艺性能是否可行的一个重要标志,是在加工过程中的安全性,亦即胶料的焦烧性能要满足工艺要求。最为直接的检测方法是门尼粘度计测定门尼焦烧(t_5),该项指标可直接反映胶料在加工过程中的安全性,确保胶料在加工过程中不产生焦烧现象。焦烧性能也可以用硫化仪的 t_{10} 来表征。

为了延长胶料的门尼焦烧时间,在配方中可以选择延迟性促进剂,必要时添加防焦剂,也可以选择合适的胶种来改善焦烧性能。

当然,为了提高加工安全性,对加工工艺也要加以改进。例如销钉式冷喂料挤出机可使高填充炭黑、高门尼粘度的胶料挤出安全性大大提高;采用多段混炼,可保证不溶性硫磺和某些特殊助剂在加工温度上的要求;多复合挤出机的应用也为配方设计提供了更广阔的前景。对于高温硫化以及无内胎轮胎,配方人员除了考虑胶料的返原性外,还要考虑胶料在硫化过程中的流动性和排气性。

总之,配方设计要考虑工艺的可行性,而加工工艺的发展又必须满足胶料的加工要求,两者是相互促进、相互制约的。

2.2 新型原材料的应用

配方设计的依据是轮胎的使用性能,但在很大程度上又受原材料限制。为了适应配方设计的需要,新型原材料不断被开发出来,从而大大促进了配方研究工作的发展。特别是子午线轮胎的出现,促进了大批新型原材料的开发和生产,使配方设计更为合理,并相互依存和相互发展。

2.2.1 橡胶

各种新型合成橡胶的发展和橡胶改性与共混技术的不断完善,使胶料中橡胶的应用技术日臻完善,胶种的选择有了更大的余地,也使有特殊要求的、高性能的胶料的设计成为可能。

(1)天然橡胶

轮胎生产首选用胶是NR,由于其综合性能优异,到目前为止,仍然是主要的应用胶种,在子午线轮胎中所占比例更大。

最初用的是烟片胶。随着橡胶生产加工业的发展,60年代中期,马来西亚标准胶(SMR)问世,随后,其它产胶国也分别生产标准胶,并形成系列。标准胶生产方法与传统方法有很大差异,主要特点是在生产过程中除去了大部分杂质,生胶塑性保持率高,定伸应力大,门尼粘度一致,老化性能和动态性能好,粘性好,易加工。标准胶由于加工性能好,物理机械性能稳定,深受用户欢迎,许多国家在子午线轮胎生产中普遍采用这种胶。

近年来,对NR进行了改性,通过环氧化天然橡胶与通用橡胶共混,可改善综合性能,特别是气密性很好,可用于气密层和内胎中。

(2)顺丁橡胶和丁苯橡胶

BR和SBR的研制和生产成功,打破了单一用NR的格局。

SBR不仅满足了缺乏NR国家对橡胶的需求,而且因其耐热性和抗湿滑性好,以及优

良的抓着性、与骨架材料粘合力高等优良性能,一直沿用至今。特别是优良的抗湿滑性能,使其在轿车子午线轮胎胎面胶中占有极大的优势。

BR以其耐磨性好、生热低、滚动阻力小、耐屈挠龟裂等优良性能,在六七十年代得到了极大发展,尤其是在我国占有相当大的比例,在斜交轮胎优质轻量化中起到了应有的作用。其优良的耐屈挠龟裂性能,使其成为子午线轮胎胎侧胶和胎圈胶不可缺少的胶种。

随着充油型丁苯橡胶(OE-SBR)和充油型顺丁橡胶(OE-BR)的出现,在胎面胶配方中,特别是轿车轮胎中已有全部替代NR的趋势。由于OE-SBR和OE-BR可以填充大量炭黑,降低成本,而且还可以大大提高其抗湿滑性能和改善加工性能,完全克服了BR的湿滑性差的缺点,因此得到了广泛应用。

BR通过改性,并用量大大增加,如胎圈护胶中改性BR并用量高达90%以上。

(3)丁基橡胶(IIR)和三元乙丙橡胶(EPDM)

IIR的应用使内胎的寿命大大提高,而IIR/EPDM并用可大大改善内胎的耐热性和解决内胎使用后期胀大、发粘问题,并降低成本。我国与Exxon公司合作,已解决了IIR/EPDM的并用技术问题,国内现已在生产中应用了这2种橡胶。

氯化丁基橡胶(CIIR)和溴化丁基橡胶(BIIR)的问世,使无内胎轮胎的生产得到进一步发展,并大大提高了子午线轮胎的使用质量和寿命。CIIR与EPDM并用于胎侧胶中,可以大大改善胶料的耐臭氧性和提高胶料的耐屈挠龟裂性,改善日光曝晒的变色性。

在胎面胶中并用少量CIIR,可以提高胶料的抗湿滑性和花纹沟的耐龟裂性能。

(4)溶聚丁苯橡胶(S-SBR)

80年代,国外重点开发了子午线轮胎用的合成橡胶新品种——无规溶聚丁苯橡胶。

它比乳聚丁苯橡胶(E-SBR)更耐磨,生热低。用其制造的轮胎滚动阻力小,抗湿滑性能好,特别是在低温下或冰面上行驶时抗湿滑性能比E-SBR更为优越。用锡偶联的无规S-SBR制造轮胎,与用OE-SBR相比,滚动阻力降低30%,抗湿滑性能提高3%,耐磨性能提高11%。在一些发达国家,E-SBR已达到全盛时期,S-SBR在稳步增长,而我国S-SBR正在起步。

(5) 乙烯基聚丁二烯橡胶

锂系高乙烯基聚丁二烯橡胶(HVBR,乙烯基含量为70%)可作为胎面胶的一个组分与BR或E-SBR并用,在抗湿滑性能和生热等方面能超过BR与E-SBR的并用胶。锡偶联HVBR可改善拉伸强度和磨耗性能。中乙烯基聚丁二烯橡胶(MVBR)因 T_g 接近NR,综合性能与NR相近。采用稀土催化合成的BR,可填充大量油和炭黑。

此外,IR的出现和各种共混技术的发展,使胶料配方设计中胶种的选择余地更为宽阔。

我国合成橡胶的生产起步于50年代,产品品种少,至今工业化的仅有E-SBR,BR,CR,NBR和OE-SBR,而EPDM仅少量生产,S-SBR还处在少量试生产阶段,OE-SBR的质量和产量都不尽人意,OE-BR,CIIR,BIIR和IR仍是空白。各工业化胶种的产量、质量、品种牌号还难以满足需求,给配方设计带来了较大的限制;在NR品种中又大多局限于烟片胶。

2.2.2 补强填料

(1) 炭黑

炭黑用量占橡胶用量的40%—50%,它的作用是提高橡胶的强度,使胶料耐磨、耐撕裂、耐热,改善胶料的加工工艺性能。我国的炭黑品种,从50年代的EPC,MPC,SRF等品种发展到六七十年代的HAF,80年代ISAF,HS-ISAF到一系列的新工艺炭黑。国外炭黑的发展比我国早10—20年,而且品种

齐全,质量稳定。这种发展趋势是与国际上轮胎产品向子午化、无内胎化、扁平化方向发展密切相关的。如胎面胶不仅要求耐磨、滚动阻力小,还要防滑、降低成本,一系列牌号的新工艺炭黑便应运而生。

新工艺炭黑与同样粒径的传统工艺炭黑相比,着色力高,表面活性高,吸碘值与外表面积的比值小,因此补强性比传统工艺炭黑高,耐磨性好,加工性能好。一系列牌号的新工艺炭黑不仅满足了各种性能要求,而且还由于其收率高、耗能少、质量稳定、价格低以及填充的胶料加工性能好等优点,在80年代得到大力发展,目前我国也逐步向国际靠拢,形成系列,使生产向标准化、规范化方向发展。国内斜交轮胎,特别是子午线轮胎已逐步采用新工艺炭黑。

例如,N326硬度高、强力高、粘合力高,而生热低、定伸应力低,适用于钢丝胎胶;而N375硬度高,拉伸强度和定伸应力高,生热大大低于ISAF,适用于增硬胶料以及要求高硬度、高定伸的轿车子午线轮胎胎面胶;N110,N234则补强性能优异、耐磨性能良好,适用于载重轮胎胎面胶……。

为了便于混炼自动化,目前还有将炭黑品种简化的趋势。

随着共混技术的提高,通过研究炭黑表面活性和改进炭黑的混炼工艺,可以获得较优的补强效果。

(2) 无机补强材料

在无机补强材料中,白炭黑的应用是最重要的。它不仅可以作为粘合增进剂,改善胶料在湿热老化条件下的粘合保持率,而且还可以改善轮胎胶料的抗崩花裂口、抗冲击强度和降低滚动阻力和生热等。在国外,各种轮胎几乎都使用白炭黑。采用改性白炭黑和硅烷偶联剂,会获得最佳的效果,尤其是在工程轮胎中最为显著。

2.2.3 加工助剂的发展

加工助剂的发展大大改善了轮胎加工工

艺,提高了胶料配方的工艺性能,降低了成本,改善了工作环境。

操作油经历了由最原始的用于NR中的松焦油,向用于合成橡胶的机械油、三线油、锭子油,到今日的高芳烃油的发展,胶料的加工性能随之有了较大的改进,而且还降低了成本。国外早就使用了高芳烃油,我国正在推广应用。

各种牌号的粘合树脂的出现,满足了子午线轮胎生产的高度自动化和高精确度的需求,从根本上解决了胶料的自粘性问题。随着我国对子午线轮胎引进技术消化吸收的深入,目前国内已能生产丁基和辛基等烷基酚醛树脂,该产品可逐步取代原有的松香类粘合剂。

为提高塑炼胶的生产效率,可添加塑解剂。

2.2.4 粘合增进剂

钢丝与橡胶的粘合,历来是子午线轮胎胶料配方研究的重点。目前,粘合增进剂主要分三大体系,即钴盐、间甲(白)和间甲(白)钴混合体系。其中钴盐体系的初始粘合力高,耐盐水老化性好,但对热老化和过硫敏感,尤其是轮胎使用过程中温升对粘合力影响极大。具有实际意义的钴盐有环烷酸钴、硼酸钴、松香酸钴、Manobond以及Catalyst 401。目前,我国开发的RC系列钴盐(如硬脂酸钴、环烷酸钴)均能满足使用要求。

间甲白体系可简写为HRH或RFS体系。“间”是指间苯二酚,为次甲基接受体;“甲”是指甲醛,通常为硫化温度下能释放出甲醛的物质,为次甲基给予体;“白”是指白炭黑。作用原理是“给予体”释放出甲醛,与“接受体”生成间苯二酚甲醛树脂,使钢丝与橡胶粘合;而白炭黑一般被认为是提供活性硅烷醇表面,间接参与粘合,对湿热老化的粘合保持率有明显的作用。HRH体系粘合力稳定,老化后保持率高,但动态性能差,使胶料物理性能下降,胶料容易发硬发脆。因此,从80年

代开始,国际上已经发展到2种体系并用,以取长补短。此体系在高速轿车子午线轮胎中的应用较为广泛。我国已开发出一系列粘合剂A,RE,RH,RS和钴盐粘合剂等供配方工作者使用,效果较好。

2.2.5 其它助剂

各种新型配合剂的出现,大大改进了配方的质量。

(1)硫化体系

促进剂已由使用50年的单一噻唑体系(M,DM)和秋兰姆体系(TT)发展到次磺酰胺类(NOBS,CZ,DZ,DNBT,NS等)迟延性促进剂体系,及硫黄给予体(DTDM,VA-7)、对醌二肟等硫化体系,使胶料配方的焦烧时间延长,硫化平坦,老化性能优越,并为高温硫化提供了物质基础。目前,可能引起致癌危险的促进剂NOBS已引起人们的关注,并逐步用促进剂NS,DZ/CZ,DZ/TT,CZ/CTP等代替。

硫黄也由单一的可溶性硫黄发展到多品种的充油型不溶性硫黄,从根本上解决了胶料的喷霜问题。而炼胶机械的发展和多段混炼工艺的推广,保证了加硫温度,使不溶性硫黄的应用有了实际价值。目前不仅子午线轮胎大量使用不溶性硫黄,斜交轮胎也在逐步采用。

防焦剂的出现,为改进胶料的防焦烧性能提供了可能,使胶料配方设计有了更大的宽容度。

(2)防老剂

防老剂也由最初的防老剂A,D和石蜡,发展到4010(国外很少用),4010NA,4020,4030,RD,BLE、微晶蜡、防护蜡以及较便宜、效果也较佳的防护剂350和DF系列等多种性能优异的防老剂。国外多以4020/RD并用为主,国内目前也在作相应的变化。

(3)增硬剂

多种增硬剂的应用,不仅满足了子午线轮胎配方设计要求,也解决了加工工艺问题。

随着轮胎质量的不断提高,各种高硬度胶料单纯用炭黑增硬不仅不能满足性能要求,而且加工困难。高苯乙烯,尤其是各种牌号的补强酚醛树脂的出现,给配方工作者带来了选择的余地。这些增硬剂可根据不同硬度要求进行选择,而且混炼负荷下降,挤出性能良好,销钉式冷喂料挤出机的出现,使其挤出性能更无后顾之忧。

轮胎用补强酚醛树脂的作用原理是,线性的酚醛树脂(或各种改性的酚醛树脂)在硫化温度下,通过固化剂——通常为六亚甲基四胺(或 HMT)交联形成网络,起增硬作用。常用的补强酚醛树脂(包括改性酚醛树脂)有内加固化剂(H)(如 13355, 12687)和外加固化剂(如 13349, 32312, 12686, 30581, 32327……)2种。目前国内已有类似产品生产,其物理性能及加工性能与国外同类产品相比还有一定距离,但一般还能满足要求。

此外,为了降低成本,提高加工性能,在配方中可并用适量胶粉和一些无机填料。

2.3 配方设计方法

配方设计方法很多,早期的单因素变量法比较简单,因子变化规律比较明晰,但费时费事,配合剂之间的交互作用不能反映出来。到 60 年代出现了图解法,此方法能把 2—3 个变量因素对胶料性能的影响关系表达出来,具有比单因素法明显的优点,但不能完全反映变量之间的交互作用。到 60 年代后期,用数学方法进行正交试验设计,使配方数目大大减少,因子之间的交互作用得以反映。随后又采用了回归分析方法,它利用电子计算机进行数据处理,使配方试验更为科学化和系统化,而且根据已建立的回归方程,可以预测新配方的胶料物性,大大提高配方试验的实效。

目前,国内配方设计还处于过渡阶段,单因素或图解法仍普遍采用,而采用数学法和电子计算机处理数据的方法较少。原因是多方面的,首先是电算机不普及,其次是试验设

备少而落后,测试数据重现性差,限制了电算机在配方试验中的应用,这种状况有待进一步改进。

3 结语

轮胎配方设计与轮胎结构、生产流程、工艺装备、新型原材料的开发相互促进和相互制约。从 80 年代开始,我国配方设计虽有较大进步,尤其是 90 年代,随着对引进技术消化吸收的发展,新型原材料的出现,国外装备的进口而有质的飞跃,但与世界先进水平相比还有较大差别,因此需在以下几方面加强。

(1)加强开发新型胶种和已有胶种的新牌号及其应用工作。目前当务之急是大力开发 S-SBR 并进行在轮胎中的应用研究,以及扩大 OE-SBR 和 OE-BR 的生产和应用。在轿车子午线轮胎中开展胎面胶和胎侧胶全合成橡胶应用配方研究,并使之投入生产。在载重轮胎中适当扩大 SBR 与 NR 的比例,或用 NR/SBR/BR 三元并用体系。开发和扩大 IIR 和 EPDM 的生产,加强它们的应用研究,并使之投入生产。

(2)开展改性和共混研究。事实上,国外通过对橡胶弹性体的化学改性(如氧化、卤化、双氧化、羧化、离子化、磺化接枝)和共混改性,使弹性体获得较好的综合性能,或者具有某些特殊性能,以满足需要,其前景也十分乐观。

我国已开展有关中乙烯基聚丁二烯橡胶(MVBR——燕山)/NR/BR(30/30/40)并用的研究,其加工性能良好,能提高耐磨性和行驶里程;对 NR/BR/MVBR 并用(70/15/15)的研究,也获得了加工性能良好、抗湿滑性和总里程有所提高的好结果。

(3)为了满足全天候轮胎的需要和高性能载重轮胎多次翻新的要求,对防护材料在胶料中的耐久性提出了更高的要求。除了采用非迁移性或迁移慢的防老剂外,最根本的办法是将防老剂预先结合到橡胶分子的主链

上,也就是合成带有活性防老剂或带有活性官能团的改性橡胶,利用化学反应结合到橡胶分子上,这种防老剂被称为反应性防老剂或“可与聚合物结合”的防老剂。实际效果显

示出胶料耐磨、耐屈挠,提高了轮胎寿命。

(4)更多地应用无毒无害的配合剂,以改善工作环境。

附表 载重子午线轮胎配方例

组 分	胎面	胎侧	钢丝帘布 带束胶	肩垫胶	带束垫胶	胎圈胶	上三角胶	下三角胶	内衬层胶
NR	100.0	50.0	100.0	100.0	100.0	70.0	60.0	100.0	100.0
BR	—	50.0	—	—	—	30.0	40.0	—	—
硬脂酸	3.0	2.0	2.0	1.5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.5
氧化锌	5.0	3.0	5.0	10.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
防老剂 4020	1.5	2.5	—	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
防老剂 RD	1.5	1.5	2.0	1.0	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0
促进剂 NOBS	0.6	—	—	0.6	—	—	0.6	0.6	0.6
促进剂 DZ	—	0.9	1.4	—	1.4	1.4	—	—	—
不溶性硫黄	—	—	3.0	2.6	2.7	2.8	2.8	3.0	—
硫黄	2.5	1.2	—	—	—	—	—	—	2.5
环烷酸钴	—	—	1.0	—	—	—	—	—	—
粘合剂 A	—	—	2.0	—	—	—	—	—	—
粘合剂 RE	—	—	1.0	—	—	—	—	—	—
白炭黑	—	—	15.0	—	—	—	—	—	—
增硬剂	—	—	—	—	2.0	2.5	—	3.0	—
耐磨型补强炭黑	45.0	25.0	30.0	—	—	65.0	40.0	35.0	20.0
炭黑 N550	—	25.0	—	—	65.0	—	—	35.0	—
炭黑	—	—	—	40.0	—	—	20.0	—	25.0
高芳烃油	6.0	6.0	3.0	5.0	4.0	6.0	3.0	4.0	5.0
防护蜡	1.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—
合计	166.1	168.1	164.4	161.7	184.6	186.7	175.4	189.6	162.6