



充气轮胎配方设计

第14讲 子午线轮胎用原材料(上)

谢遂志

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

随着国内子午线轮胎制造技术的开发和推广,以及引进子午线轮胎生产线的陆续投产,近几年来我国子午线轮胎生产得到很大发展:1980年我国子午线轮胎产量仅占轮胎总产量的0.082%,1994年上升到11.7%;子午线轮胎生产厂家现已达20多家,不久的将来还将会有不少轮胎厂(如长春、贵州、河南、河北、云南、四川等厂)也将生产子午线轮胎。

子午线轮胎的迅速发展,除要求生产厂的装备、工艺控制、生产管理和测试水平要有较大的提高外,对所用原材料品种、质量控制和应用技术也提出了更为严格的要求。对配方工作者而言,如何根据子午线轮胎各部件性能要求选择质量可靠、稳定和适宜的原材料,尤其对采用国内技术生产子午线轮胎的工厂来说,如何不断消化吸收国外技术中一些新型原材料,以提高产品性能和制造工艺水平是十分重要的工作。据说米西林公司所用天然橡胶(NR)是该公司派人驻在马来西亚专门负责的指定胶园和指定加工厂生产的SMR;这些SMR还必须经检验符合米西林公司内控标准之后才允许发往米西林公司使用。也就是说,使用稳定的、均匀一致的高质量原材料,是米西林高质量子午线轮胎的重要保证条件之一。本文主要介绍生胶、骨架材料、补强剂、促进剂、防老剂、硫化剂、防焦剂和加工助剂及其应用。

1 生胶

在轮胎生产用原材料中消耗量最大的是生胶。以日本1992年轮胎生产为例,生胶消耗量占整个轮胎原材料消耗量的49%,炭黑占24%,帘线占10%,胎圈钢丝占4%,配合剂占13%。从国外看,由于子午化率不断提高,轮胎生产中合成橡胶使用比例在逐年下降,NR比例逐年上升。

1.1 天然橡胶

NR在子午线轮胎中的用量比在斜交轮胎中多,而子午线轮胎因品种不同,其NR用量也不一。一般来说, NR在不同品种轮胎中用量为:工程机械轮胎>载重轮胎>轿车或轻载轮胎。轮胎部位不同, NR用量也有差异:带束层及其垫胶通常全用NR,胎侧、胎面、胎体、耐磨胶条、三角胶等部件大多不同程度并用部分合成橡胶。子午线轮胎用NR,一般有如下几种可选择。

(1)烟片胶。国内轮胎厂大多使用烟片胶。

(2)标准胶。引进子午线轮胎生产线主要采用标准胶。这种胶的主要优点是不需塑炼,节约动力和时间(混炼时也可加入塑解剂);质量均匀,清洁、稳定,从而易保证混炼胶质量均一性。但最好是选用固定胶园、固定加工厂、经严格检验符合轮胎厂规定的质量指标的标准胶。一般多采用马来西亚的SMR、印

尼的 SIR 或泰国的 TTR。其中 10 号胶主要用于胎体和带束层, 20 号胶主要用于胎面、胎侧及其它部件。国内海南八一农场与有关单位合作已初步开发出子午线轮胎专用 NR, 其中编号为 9301 的性能相当于马来西亚标准胶 SMR10, 其主要技术指标如表 1 所示。

表 1 国产子午线轮胎用 NR 的主要技术指标

项 目	指 标
杂质, %	≤0.05
灰分, %	≤0.6
氮, %	≤0.6
挥发物, %	≤0.8
丙酮抽出物, %	2.5—4.0
塑性初值 P_0	42±3
塑性保持指数 PRI	≥60
门尼粘度 $ML(1+4)100\text{C}$	83±10

(3) 充油天然橡胶(OENR)。OENR 具有良好的抗湿滑性能, 能改善冰雪路面的牵引性, 低温性能好, 配合剂对其浸润性好, 分散容易, 易制得均匀一致的混炼胶。国外主要用于全天候轮胎胎面胶, 一般用量在 40 份以上。OENR 与充油丁苯橡胶(OESBR)相比, 湿路面上的抓着性能相当, 滚动阻力较低, 低温下耐磨性能好, 但温度高于 15℃ 时其耐磨性能不如 OESBR。因此, 实际应用时往往采用二元或三元并用体系, 但国内使用尚不多。

(4) 环氧化天然橡胶(ENR)。ENR 按其环氧化率不同分为 3 个牌号, 即 ENR-10, ENR-25 和 ENR-50, 环氧化率分别为 10%, 25% 和 50% (mol)。随环氧化率的增大, 玻璃化温度呈线性升高, 气密性增高, 抗湿滑性提高。在轮胎中主要应用于防滑轮胎和气密层。如 ENR-25 与其它胶并用, 可改善湿路面上的抓着力, 而且滚动阻力亦较低。

1.2 合成橡胶

子午线轮胎使用的合成橡胶品种仍然是

丁苯橡胶(SBR)、聚丁二烯橡胶(BR)、聚异戊二烯橡胶(IR, 用以替代 NR)、丁基橡胶(IIR)和卤化丁基橡胶(HIIR)。SBR 用量仍居首位, 其次是 BR。我国子午线轮胎生产中合成橡胶用量还不算高, 尤其是半钢子午线轮胎, 有必要在现有基础上大幅度提高合成橡胶用量, 以提高性能, 降低成本。

(1) 丁苯橡胶。除使用乳聚 SBR1500 外, 国外还大量使用 SBR1712。为了适应高性能轮胎的需要, 轮胎专用溶聚丁苯橡胶(S-SBR)发展较快, 且新品种不断涌现。例如, 英国登录普和壳牌公司、日本普利司通和合成橡胶公司通过锡偶联和链改性技术开发的新一代 S-SBR, 与乳聚丁苯橡胶(E-SBR)相比, 其抗湿滑性能提高 3%—5%, 滚动阻力降低 13%—21%, 节油 2.7%—4.0%; 日本瑞翁公司开发成功全天候轮胎用 NS 系列的 S-SBR; 固特异开发了高性能轮胎用“集成橡胶”SIBR(即丁二烯-异戊二烯-苯乙烯三元溶聚橡胶)。总之, 国外采用分子设计技术不断开发具有高抗湿滑性能、低滚动阻力且耐磨的新型合成橡胶以满足高性能轮胎的需要。SBR 大多用于半钢(轿车和轻载)子午线轮胎胎面胶, 用量多为 50—70 份, 个别公司也有用高达 100 份 SBR1712 的; 半钢子午线轮胎胎体帘布胶亦可少量并用 SBR。另外, 一些公司也有在载重子午线轮胎胎面胶中并用部分 SBR, 使用时可根据轮胎使用性能要求确定其品种和用量。

(2) 聚丁二烯橡胶。BR 主要是用钛、镍、锂等有机金属络合物为基础的齐格勒-纳塔型有规立构催化体系合成的高顺式聚丁二烯橡胶, 已广泛应用于轮胎。我国生产的 BR 均为镍系顺丁橡胶。近年来各国(包括我国)又开发了稀土金属体系 BR。如意大利 Enichem Elastomeri 公司推出了钕系 BR 的 3 个品种: Europene Neocis BR40, BR60 和充油胶 OEBR; 德国拜耳公司的钕系 BR 也已实现工业化, 商品名为 Buna CB。钕系 BR 的特点

是顺式-1,4 结构含量、线性规整度、门尼粘度和强度高,耐磨、耐疲劳性能好,抗湿滑性能亦优于镍系 BR,是一种很有前途的轮胎用合成橡胶。此外,日本还应用分子设计技术开发了滚动阻力低和抗湿滑性能好的中乙烯基聚丁二烯橡胶。这些新胶种主要应用于高性能轿车轮胎。BR 主要应用于胎侧(用量多为 50—60 份)和胎圈耐磨胶条(用量多为 50—80 份),载重子午线轮胎用量稍大于半钢子午线轮胎(轿车或轻载)。

(3)丁基橡胶和卤化丁基橡胶。IIR 在子午线轮胎生产中主要用于硫化胶囊和内胎。随着轮胎向子午化、扁平化和无内胎化方向发展,IIR 在内胎中的用量逐渐减少,而取而代之的 HIIR 用量逐渐增加。HIIR 由于其卤化反应基本发生在不饱和的异戊二烯支链上,其主链仍保持高度的饱和性,因而卤化一方面增加了双键的反应活性,使其有更快的硫化速度,更好的与高不饱和橡胶共混性、共硫化性,更好的粘合性能和耐热性能;另一方面又保持了 IIR 的低透气性,耐天候、耐臭氧、耐屈挠和耐化学腐蚀性能等优点,故用于无内胎子午线轮胎气密层得到很快发展,用量逐渐增加。其中 BIIR(溴化丁基橡胶)的硫化速度比 CIIR(氯化丁基橡胶)快,对硫化剂的适应性强,与高不饱和橡胶粘合性更好,冷流性好,生胶强度高,但焦烧时间较短,进行配方设计时应加以注意。目前二者都用于子午线轮胎气密层,而近年来高性能子午线轮胎逐渐趋于使用 BIIR。

2 骨架材料

2.1 纤维帘线

轮胎用纤维帘线要求强力高、模量高、耐热、耐疲劳、蠕变小,在加工和使用过程中尺寸稳定。至今在轮胎中大量使用的仍然是尼龙、人造丝和聚酯,近年来芳纶也有较大发展。

(1)人造丝。人造丝由于具有模量高、热

收缩小、变形小、高弹性、与胶料粘合性能好等优点,在胎体中应用时甚至不加粘合体系,其与胶料的粘合也能满足使用要求,因而广泛应用于轿车及轻载车子子午线轮胎胎体。低伸长和高模量人造丝也曾用于小规格子午线轮胎带束层。人造丝的缺点是耐疲劳性能差、易吸湿,吸湿后强力下降,湿强力低。在实际应用时应特别注意防潮,压延时加热辊温度要求在 150℃左右,以保证压延覆胶前帘线水分保持在 1%以下;压延后帘布要避免吸潮,最好尽快使用。轮胎用人造丝帘线主要有 98.3tex/2, 98.3tex/3 和 244tex/2 等。国内应用厂主要有正泰橡胶厂、辽宁轮胎厂、杭州中策橡胶公司、青岛第二橡胶厂等。欧洲各国的半钢子午线轮胎胎体还较广泛采用人造丝。人造丝由于性能、原料来源、价格和制造过程中存在环境污染等问题,在轮胎中的应用呈下降趋势。为了提高人造丝与胶料的粘合性能,在胶料中掺用少量 SBR。

(2)尼龙。尼龙是目前轮胎用量最大、最主要的骨架材料,主要有尼龙 6 和尼龙 66 两种。由于分子结构不同,尼龙 66 比尼龙 6 的熔点高,蠕变小,耐热性能及断裂伸长率高;而尼龙 6 比尼龙 66 强度高,生热低,抗冲击性能好。不同国家使用的尼龙品种不同,如美国大多数使用尼龙 66,而日本则主要使用尼龙 6。尼龙帘线强力高,抗冲击、耐疲劳性能好,滞后损失小,广泛应用于载重轮胎、工程机械轮胎、农业轮胎和半钢子午线轮胎的胎体及带束层。皮列里公司 70 年代就成功地在轿车子午线轮胎钢丝带束层上覆盖一层或二层 0°尼龙冠带层,以限制轮胎变形,提高子午线轮胎的安全性、高速性和耐磨性。常用品种有 210tex/2, 187.7tex/2, 140tex/3, 140tex/2, 93.3tex/2 和 93.3tex/1 等。尼龙的缺点是有热收缩性,压延时必须加张力,张力的大小视规格和要求而定,如 140tex/2 的张力一般为 $6\text{--}8\text{N}\cdot\text{根}^{-1}$ 。尼龙轮胎硫化后必须立即进行后充气,以防止轮胎收缩变形。

另一缺点是产生平点现象。国外已经使用的改性尼龙不需后充气。国内采用引进技术的半钢子午线轮胎就是使用改性尼龙,而这种产品国内尚在开发之中。

(3)聚酯。聚酯又称涤纶,具有强力高、模量高、低伸长和抗冲击等特点,主要缺点是滞后损失大,高温下易水解和胺解。研究结果表明,胎体胶料配方中并用部分合成橡胶可以改善其与聚酯帘线的粘合性能。促进剂对聚酯帘线的降解作用以秋兰姆类促进剂最严重(但用量在0.05份以下时影响不大),其次是次磺酰胺类,噻唑类影响最小;而次磺酰胺类中又以DZ和CZ影响较小。因此在聚酯帘布胶料配方中最好采用噻唑类促进剂与少量秋兰姆类促进剂(0.05份以下)并用,以避免产生严重胺解。聚酯的另一个缺点是与橡胶的粘合性能比人造丝差。这一问题近年来通过改进聚酯帘线的浸渍体系和配方中采用适当的粘合体系已得到解决。因此国内外聚酯帘线在轮胎中的应用比例已逐渐上升。国产聚酯子午线轮胎已通过部级鉴定并投入生产。正泰、辽宁、山东、贵州等橡胶或轮胎厂正准备将聚酯帘线用于子午线轮胎生产。常用品种有111tex/2, 111tex/3, 144tex/2, 144tex/3, 166tex/2等。但目前国产聚酯帘布压延时需加张力,所加张力可比尼龙低些,其轮胎硫化后也尚需后充气。聚酯帘线主要用于轿车和轻载车子午线轮胎胎体帘布层,用于载重轮胎时,因生热高,使用寿命比尼龙轮胎短。为降低聚酯帘线的滞后损失,提高模量、耐疲劳性、高温高湿下的强力和粘合力的保持率,美国Allied Signal公司开发出的新一代高模量尺寸稳定聚酯帘线DSP和Hoechst Celanese公司推出的高模量低收缩聚酯帘线HMLS比普通聚酯帘线具有轮胎均匀性好、生热低、燃油效率高、轮胎寿命长等特点。由于其热收缩率低(2%以下),模量高,轮胎膨胀率小,因此轮胎硫化后不用后充气,而且可用作单层轿车子午线轮胎胎体帘

布。这种帘布国内尚在开发之中。

(4)芳纶。芳纶是由杜邦公司首先开发的一种芳香族纤维(Kevlar)。随后孟山都开发了X-500,横滨和前苏联也开发出了芳纶纤维。Kevlar是由聚对-亚苯基对苯亚甲基酰胺制造的,其熔点在570℃以上。由于分子链中有苯环,分子结构非常规整,因此芳纶具有模量非常高、强度高、变形小、尺寸稳定性好、耐高温及高温动态性能优越等特点。与钢丝相比,芳纶还具有独特的柔顺性,可缓冲振动降低噪声,因此用作胎体材料,轮胎重量轻、生热低、滚动阻力小、节能、胎面寿命长。芳纶亦是缓冲层和带束层极好的骨架材料,只是由于价格昂贵,目前仅限于用在高级轿车子午线轮胎的带束层等方面。如果价格降低,芳纶是轮胎最理想的骨架材料。表2示出了芳纶与其它帘线性能的比较。

表2 芳纶与其它帘线尺寸稳定性比较

纤维	160℃收缩率, %	膨胀率, %	蠕变, %
芳纶	0—0.2	0.5	<0.03
钢丝	0	0.7	<0.03
玻璃纤维	0	0.5	<0.03
人造丝	0	4.9	1.4
聚酯	6.0	2.1	0.3
尼龙	6.8	4.8	0.4

(5)混合型帘线。上述轮胎帘线性能各有优缺点,单独一种帘线均不具有轮胎需要的优异的综合性能。为了综合芳纶和尼龙的特性,美国通用公司1981年就试产一种商品名为Aralon的混合型帘线。这种帘线是由两股芳纶作芯,再与一股尼龙合并组成的混合帘线,其强力比普通尼龙高8倍,耐疲劳性能优于芳纶,见表3。芳纶-尼龙混合型帘线用于巨型工程机械轮胎的缓冲层,可以改善轮胎的抗刺扎、抗切割性能,提高轮胎寿命。也有用两股尼龙一股芳纶制成的混合型帘线。目前,这种帘线尚在不断研究完善之中。

**表3 芳纶-尼龙混合型帘线与纯
芳纶帘线疲劳性能对比**

帘 线	断裂强力,N	
	疲劳前	疲劳后
芳纶 323/1/2	1157	694
芳纶-尼龙 333/2-280/1	1268	1210

注:疲劳条件:压缩率 6%;伸长率 2%;疲劳次数 7200000。

综上所述,轮胎用纤维的趋势是人造丝用量逐渐下降,尼龙变化不大,聚酯不断上升。国内生产的轮胎用纤维帘布急需进一步提高性能,以适应取消轮胎硫化后充气和生产单层胎体子午线轮胎等方面需要。

2.2 钢丝帘线

钢丝帘线是轮胎骨架材料中用量最多的材料,主要用于带束层(缓冲层)、载重子午线轮胎的胎体和胎圈增强层等。钢丝帘线的性能主要取决于钢丝的材质、镀层组分和结构。钢丝帘线结构发展较快,主要有以下几种。

(1)普通结构钢丝帘线。普通结构钢丝帘线按结构和直径等的不同已发展到几十种。使用时一般从结构、强度、直径和排列密度等方面加以选择。一般带束层采用排列密度较小、较粗的钢丝,而胎体用排列密度大而较细的钢丝。如胎体用钢丝帘线 $3+9+15 \times 0.175 + 1 \times 0.15$, 带束层用钢丝帘线 $7 \times 4 \times 0.20$ 。

(2)开放型钢丝帘线(OC)。开放型钢丝帘线的特点是单丝之间空隙大,有利于橡胶渗透进去,可提高与胶料的粘合强度,尤其是盐水老化后的剥离粘合强度,且能减少钢丝锈蚀。

(3)密集型钢丝帘线(CC)。密集型钢丝帘线的单丝接触点较少,捻数小,呈线接触形式。其强度高、耐疲劳、耐腐蚀。因钢丝较松散,一般需加 1 根外缠钢丝。

(4)高伸长钢丝帘线(HE)。高伸长钢丝帘线断裂伸长率高达 6% (一般为 2%), 主要用于带束层顶层(即第 4 层)以缓冲外来力冲

击,降低剪切力,减少轮胎脱层,广泛应用于全钢子午线轮胎。

(5)椭圆形断面钢丝帘线。椭圆形断面钢丝帘线使用时耗能少,疲劳损失小,滚动阻力低,钢丝利用率低,能提高轮胎的耐久性。目前这种产品尚在研究,未大量应用。

2.2.1 全钢载重子午线轮胎用钢丝帘线规格举例

全钢载重子午线轮胎带束层一般采用 4 层或 3 层半,第 1 层是位于胎体上面的过渡层,第 2 和 3 层为工作层,第 4 层为保护层(顶层)。各层所用规格可根据设计要求来选择。表 4 和 5 列出了国外几家大轮胎公司全钢载重子午线轮胎所用钢丝帘线规格及有关结构参数。

2.2.2 轿车和轻载车子子午线轮胎带束层用钢丝帘线举例

国外轿车和轻载车子子午线轮胎带束层用钢丝帘线一般为 $1 \times 4 \times 0.25$ (OC), $1 \times 5 \times 0.25$ (OC), $2+2 \times 0.25$ (或 0.28), $2+7 \times 0.22$, $3 \times 3 \times 0.15$, $3 \times 4 \times 0.15$, $3+9 \times 0.22$ 和 $7 \times 4 \times 0.175$ (或 0.2) 等。国外几大公司 155SR13 轮胎带束层用钢丝帘线规格为:普利司通 $1 \times 5 \times 0.23$, 登录普 $1 \times 5 \times 0.23$, 固特异(冬季轮胎) $2+2 \times 0.25$, 固特异 $2+2 \times 0.25$, 弗雷德斯坦 $2+2 \times 0.28$, 皮列里 $1 \times 5 \times 0.25$, 大津 $1 \times 4 \times 0.25$, 大陆 $1 \times 0.15 + 4 \times 0.25$ 。

2.2.3 载重子午线轮胎胎圈增强层钢丝帘线

为提高胎圈部位刚性,载重子午线轮胎一般采用钢丝增强层。国外 11R22.5 轮胎胎圈增强层钢丝帘线的应用情况是,固特异 $1 \times 12 \times 0.22 + 1 \times 0.15$, 米西林 $1 \times 3 + 9 \times 0.23 + 1 \times 0.15$, 普利司通、费尔斯通 $1 \times 3 + 9 + 15 \times 0.15 + 1 \times 0.15$, 大陆 $(1 \times 12) \times 0.21 + 1 \times 0.15$, 通用 $7+3 \times 0.15$ 。

国内上海、青岛、湖北、江阴、天津等钢丝厂均开发了不少新结构钢丝帘线,以满足子

表4 国外载重子午线轮胎带束层和胎体用钢丝帘线规格

轮胎规格	生产厂家	带束层钢丝结构	胎体钢丝结构
11R22.5	固特异	1层 1×12×0.21+1×0.15 2—4层 1×12×0.25+1×0.15	1×12×0.22+1×0.15
	米西林	1层 1×3+9×0.23+1×0.15 2,3层 1×3+9+15×0.23+1×0.15 4层 4×2×0.34	1×3+9×0.23+1×0.15
	费尔斯通	1—4层 (1×3)×0.20+6×0.37	1×3+9×0.23+1×0.14
	凯利	1层 1×12×0.20+1×0.15 2,3层 1×12×0.25+1×0.14	1×12×0.20+1×0.15
	普利司通	1—4层 (1×3)×0.20+6×0.37	(1×3)+9×0.24+1×0.15
	登录普	1—4层 (1×3)×0.21+6×0.36	(1×3)+9×0.23+1×0.15
	大陆	1—4层 (1×3)×0.20+6×0.36	(1×3)+9×0.23+1×0.15
	横滨	1—4层 (1×3)×0.20+6×0.38	(1×3)+9+15×0.18+1×0.15
	通用	1—4层 (1×3)×0.20+6×0.35	(1×3)+9+15×0.18+1×0.15
9.00R20	米西林	1层 1×12×0.25+0.15 2,3层 4层 4×4×0.22	3+9+15×0.16+0.12 3+9+15×0.20+0.15
	皮列里	1,2层 3×0.2+6×0.38 3,4层	7×4×0.18+0.12 3×7×0.2
	住友	1—4层 3×0.2+6×0.38	7×4×0.18

午线轮胎的需要。

胎圈用钢丝帘线除普通钢丝外,无内胎子午线轮胎最好采用延伸钢丝(即伸长率在5%以上的弹性钢丝)。这种钢丝,天津第二钢丝厂有生产。胎圈钢丝粗细,因轮胎规格不同而异,一般载重轮胎使用直径为1.3—6.5mm的钢丝,轻载轮胎使用1.0—1.3mm的,轿车轮胎使用1.0mm的。钢丝圈最好采用单根缠绕法制造成多边形断面,这种工艺可以较大地提高胎圈强度,载重子午线轮胎大多采用这种工艺。

3 补强剂

3.1 炭黑

使用的炭黑品种主要是普通炉黑和新工艺炉黑,槽黑已基本淘汰。新工艺炭黑由于粒

径小、结构高、聚集体尺寸分布窄、粗糙度小,使其胶料具有耐磨性能好、挤出收缩率低、定伸应力高、生热低及加工性能有所改善等优点。一般子午线轮胎胶料无需并用多种炭黑即能满足性能要求。由于炭黑需要自动称量、输送和投料,使用过多品种的炭黑就需要许多贮斗。因此使用4—5种炭黑就能满足一个厂生产多种规格轮胎的需要,深受轮胎厂的欢迎。国内新工艺炭黑发展很快,已能生产N110, N121, N115, N220, S212, N234, N219, N299, N330, N326, N375, N351, N332, N550, N539, N660, N630, N642和N774等,完全能满足子午线轮胎生产的需求。天津、苏州、抚顺、上海、鞍山、温州、余杭、胶县等地炭黑厂都生产新工艺炭黑。另一方面,新工艺炭黑粒子细,亦会造成胶料混炼、

表5 国外公司12.00R20轮胎带束层钢丝帘线结构参数

项目	费尔斯通	普利司通	登录普	固特异	尤尼罗伊尔	米西林
帘线结构						
第1层	9×0.2/0.4	9×0.2/0.4	21×0.20	29×0.18	29×0.18	29×0.18
第2,3层	9×0.2/0.4	9×0.2/0.4	29×0.23	29×0.23	29×0.23	28×0.23
第4层	9×0.2/0.4	9×0.2/0.4	8×0.15/0.28	21×0.23	—	21×0.23
帘线直径,mm						
第1层	1.0	1.17	1.19	1.14	1.14	1.17
第2,3层	1.09	1.17	1.5	1.52	1.65	1.37
第4层	1.09	1.17	0.8	1.42	—	1.45
帘线断裂强力,N·根⁻¹						
第1层	1470	1640	1480	1570	1580	1430
第2,3层	1470	1640	2490	2360	2950	2310
第4层	1470	1640	930	1700	—	1730
帘线密度,根·cm⁻¹						
第1层	5.5	4.3	5.1	5.5	4.72	5.9
第2层	6.3	6.3	5.1	5.5	4.7—5.1	5.5
第3层	6.9	6.3	5.1	5.5	4.7—5.1	5.5
第4层	6.9	6.3	6.7	5.5	—	4.7
带束层数	4	4	4	3.5	3	3.5

挤出加工时生热高、易焦烧,因此在混炼工艺和配方方面应加以考虑。

3.2 白炭黑和偶联剂

白炭黑的品种、牌号较多,制造方法主要有气相法和沉淀法,国内均有生产。白炭黑在子午线轮胎中主要用于胎面胶、钢丝胶和气密层胶中。胎面要求使用补强型沉淀法白炭黑,以降低轮胎滚动阻力,改善耐磨、抗刺扎和耐撕裂等性能。白炭黑与间苯二酚、树脂、铂盐并用于钢丝胶料中,成为钢丝与橡胶极佳的间、甲、白、钴粘合体系。该体系粘合力高,对钢丝表面组分适应性强,但使用后期动态粘合性能稍有下降。白炭黑用于气密层,可以改善胶料制造工艺和物理机械性能。国外一些轮胎公司在全钢载重子午线轮胎中使用白炭黑较多,其中以德国大陆公司用得最多。该公司在带束层、胎肩垫胶和三角胶中均使用白炭黑,主要用于提高钢丝与胶料的粘合

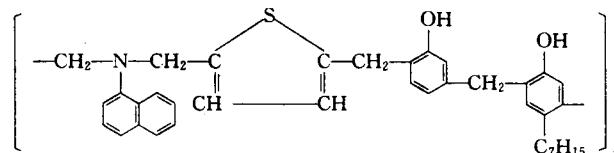
性能。住友、横滨和皮列里公司等在胎面胶和胎面下层胶中使用白炭黑,米西林在胎肩垫胶中也使用部分白炭黑。费雷德斯坦、固特异和大陆等公司在轿车子午线轮胎带束层中使用白炭黑,弗雷德斯坦公司还在气密层中使用白炭黑。国内南昌化工原料厂引进美国技术生产的白炭黑 Hi-Sil233N 和江阴橡胶助剂厂等生产的白炭黑都可以满足子午线轮胎的要求。

白炭黑具有较高的表面能,其聚集力强,分散开的白炭黑会重新聚集,使用硅烷偶联剂可以克服这一缺点。因此白炭黑只有与硅烷偶联剂并用,其补强效果才明显。国外公司使用的白炭黑大多为改性白炭黑,即用硅烷偶联剂改性白炭黑,使其与橡胶之间形成交联键,从而提高胶料耐屈挠龟裂、硬度、回弹性、定伸应力等性能,降低生热。但缺点是焦烧时间缩短,价格较高。

硅烷偶联剂的品种很多,国内主要使用Si-69,南京曙光化工厂和辽宁益县化工厂等有生产。Si-69为液体,混炼时加料和分散比较困难,因此Si-69常与炭黑或白炭黑预先加工成粉状Si-69复合物。皮列里公司用的就是Si-69与炭黑1:1的混合物。若单用液体Si-69,混炼时小药应在炭黑、白炭黑和Si-69之后加入,以避免Si-69吸附小药;同时也要控制好加Si-69时的混炼温度,否则效果不佳。国外除使用Si-69外,还使用A-189等偶联剂,这种偶联剂国内虽有生产,但很少在子午线轮胎中使用。

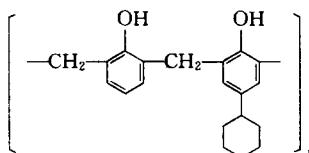
3.3 树脂补强剂

子午线轮胎的许多部件既要求物性好,又要求硬度较高。传统法采用高硫、高炭黑增



其中 α -萘胺、噻吩各2%,苯酚40%,庚基酚40%。该树脂为液体,在135—145℃下交联成立体网状结构,对橡胶起补强和增硬作用,特别能提高硫化胶的耐热性能。由于这种树脂分子中的噻吩基团能溶解硫黄,可避免硫黄喷霜,因此在子午线轮胎中得到了广泛应用。

(3)806改性酚醛树脂。806树脂即为苯酚环己基苯酚共聚甲醛树脂,其结构式为:



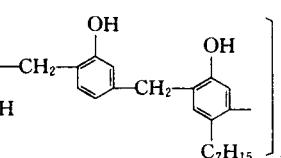
其中含纯酚醛80%,环己基酚醛20%。外观为黄色脆性透明或半透明体,软化点为89—96℃,游离酚含量≤0.6%,灰分含量(550℃)≤0.5%。为使橡胶与树脂混炼均匀,要求树脂与生胶一起加入,且炼胶温度不应低于软化点。

使用A3106和806树脂时均需加入改

硬,近年来除采用苯甲酸及传统增硬方法外,用树脂补强剂增硬也是一条主要途径。目前国内采用的补强增硬树脂主要有以下几种。

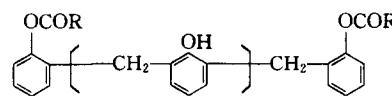
(1)高苯乙烯树脂。高苯乙烯树脂的苯乙烯含量一般为50%—90%,有许多牌号。子午线轮胎增硬常用的是苯乙烯/丁二烯为85/15的树脂。采用高苯乙烯树脂,可以改善胶料耐屈挠和抗撕裂性能,增加硬度,但扯断伸长率下降。因此可作为子午线轮胎的一般增硬剂,目前国内还无生产,尚需进口,故应用不普遍。

(2)补强酚醛树脂。A3106补强树脂是一种由 α -萘胺、噻吩、苯酚、烷基酚共聚酚醛树脂。其结构式为:



性六亚甲基四胺(HMT)作固化剂。HMT有两种加法,一种是在树脂合成过程中加入,另一种是在胶料终炼时加入,HMT粒子大,易喷霜,故要求其细度必须达到过200目筛,纯度≥96%,且贮存时避免吸潮结块,浙江黄岩、长治等厂生产HMT。太原有机化工厂和沈阳树脂厂生产的补强树脂均可用于子午线轮胎生产。

(4)酚醛补强树脂(BQ-1,BQ-2)。树脂BQ-1和BQ-2是由太原有机化工厂生产,用于代替国外同类产品Durez 30581和Durez 13355,RP-10424。这类树脂是由酚和醛在酸性催化剂作用下缩合、改性再缩聚而制得的产品。其中BQ-2还加有一定量改性六次甲基四胺(HMT)。其结构式为:



此外沈阳树脂厂也生产补强树脂。补强树脂广泛用于子午线轮胎中起补强和增硬作用。