

轿车子午线轮胎高温硫化的研究

梅周麟

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

摘要 研究了以国产聚酯帘线作胎体的轿车子午线轮胎直接蒸汽介质高温硫化工艺。根据高温下的性能变化特点选择合理的硫化体系和粘合体系,确定了胎面胶、带束层胶和内衬层胶的配方,使胶料在较短的时间内同步硫化;采用合理的工艺控制方法和在配方中加入一些加工助剂,可排除胶料半成品内部的气泡,保持半成品部件表面良好的自粘性;确定硫化温度为外模型给定温度 180 °C,内温给定 208 °C。

关键词 轮胎,高温硫化,直接蒸汽介质硫化

在轿车子午线轮胎的工业化生产中,采用高温硫化工艺,既能保证产品的质量和性能,还能较大地提高生产效率,是一种比较行之有效的生产工艺技术。

到目前为止,轿车子午线轮胎工业化生产的硫化方式主要有 3 种:

(1) 过热水介质硫化工艺

过热水介质硫化工艺在国内外生产中一直被使用,过热水温度一般控制在 170~180 °C,内压保持在 2.2~2.6 MPa,硫化时间控制在 20~30 min,内压较高,介质性质较稳定,轮胎的质量较好,外观合格率较高,主要问题是硫化时间长,生产效率低。

(2) 直接蒸汽介质硫化工艺

直接蒸汽介质硫化工艺直接使高压饱和蒸汽进入硫化胶囊,内压一般在 1.6~1.9 MPa,温度达到 195~210 °C,硫化时间 10~15 min。采用这种生产方式的优点主要是生产效率高,但是对整个轮胎生产过程,包括胶料混炼质量、施工设计、工艺装备使用状况以及各工序工艺等,比过热水介质硫化都有更严格的要求,只有这样才能保证在直接

蒸汽介质硫化时产品的质量和性能符合使用要求。

(3) 氮气-蒸汽介质硫化工艺

氮气-蒸汽介质硫化工艺近几年发展较快,它兼顾了上述两种硫化方式的优点:内压高、温度高,从而使轮胎硫化后的质量较稳定,同样也能达到直接蒸汽介质硫化工艺的生产效率。虽然充氮装置目前国内还未开发,然而这种硫化方式是子午线轮胎生产的发展方向,随着国内企业对这种硫化方法逐渐认识,氮气-蒸汽介质硫化工艺在国内也将得到普及。

直接蒸汽介质硫化工艺在欧洲较为普及。由于欧洲子午线轮胎工业发展较早,生产设备较为先进,总体技术水平较高,其轿车子午线轮胎胎体骨架材料主要是人造丝帘线,近几年才开始逐渐转向低捻尼龙和聚酯,而人造丝帘线尺寸稳定性较好,收缩率小,硫化后不用后充气,因此,有利于采用高温直接蒸汽硫化工艺;美国、日本等国家虽然子午线轮胎起步较晚,但是他们的尼龙、聚酯生产技术较为成熟,可以避免在人造丝生产中所产生的环境污染等问题。然而在用尼龙、聚酯帘线作骨架材料时,同样会产生帘线在高温下热收缩的问题,虽然现在低捻尼龙、高模量低收缩(HMLS)聚酯帘线已得到广泛应用,许多厂家已采用高温硫化工艺技术,但

作者简介 梅周麟,男,高级工程师。1953年6月出生。1979年毕业于清华大学工程化学系。曾担任获国家科技进步二等奖的《低断面高速轿车子午线轮胎研制》项目的专题负责人。

是仍有许多厂采用过热水介质进行硫化。有的文献报道,尼龙或聚酯帘线胎体采用高温硫化工艺,轮胎的耐久性能要降低30%;也有报道说,采用直接蒸汽硫化,内压偏低将影响轮胎的使用性能,特别是在硫化过程中,轮胎肩部内压最低,容易产生钢丝束束层端点松散,从而影响轮胎的高速和耐久性能;也有人认为,采用高温硫化工艺对轮胎的滚动阻力有一定的影响。

本文主要讨论以普通国产聚酯帘线作胎体的轿车子午线轮胎的直接蒸汽介质高温硫化工艺。

1 实验

1.1 原材料

原材料中除了NR和卤化丁基橡胶外,其余原材料均为国产,其中聚酯帘线为山东安丘涤纶帘帆布厂生产,规格为1000E/2和1000E/3。

1.2 试验温度

实验室配方试验温度为143和180℃。

生产采用外模温度为180℃、内温为208℃的饱和蒸汽。

1.3 试验方法

物化性能试验按照国家标准进行。

成品检测主要包括高速、耐久、X光、均匀性检测等。

1.4 生产设备

硫化采用1067mm热板式双模硫化机,硫化时间根据孟山都硫化仪试验和轮胎硫化时实际测定的时间-温度曲线计算确定。

2 结果与讨论

2.1 配方的确定

由于在高温下的胶料性能要求不同于过热水介质硫化工艺的情况,特别是一些以NR为主的胶料配方,其抗硫化返原性较差,这些配方的调整难度较大。当硫化胶囊内蒸汽温度达到200℃以上时,轮胎各部位的实

际温度分布情况是在配方试验前首先要确定的一个重要参数。根据我们多年来对轮胎的实际硫化测温,轮胎胎面底部的温度一般为最低,通常情况下基本与外模给定温度相似,因此,在配方试验中,主要以胶料在143和180℃时的物理性能为基础,重点考虑胎面胶、带束层胶和内衬层胶在高温下的性能变化。带束层胶配方一般以NR为主,除了要考虑高温下的胶料降解外,还要考虑高温下胶料与钢丝帘线的粘合性能;而内衬层胶主要考虑在施工中避免产生气泡,因为微小的气泡在高温下也会使轮胎成为废品。对于胶料的硫化速度,要考虑各部件的整体性能匹配,特别是胶料各部件的同步硫化。在过热水介质硫化时,基本可以在相差2~3min的范围内同时达到正硫化,而在高温条件下同时在1~2min的范围内达到正硫化则是比较困难的。因此,如果既要保证各部件胶料配方应有的特性,又要使胶料在较短的时间范围内同步硫化,就必须根据实际硫化温升曲线进行合理的硫化体系的选择。

由于NR的抗硫化返原性差,性能下降较大(图1和2),随着SR用量的增大,常温(143℃)和高温(180℃)硫化所引起的性能差异则逐步缩小。根据轿车子午线轮胎的使用特点,随着轮胎生产工艺装备水平的进一步提高、各种新型橡胶加工助剂的广泛应用,

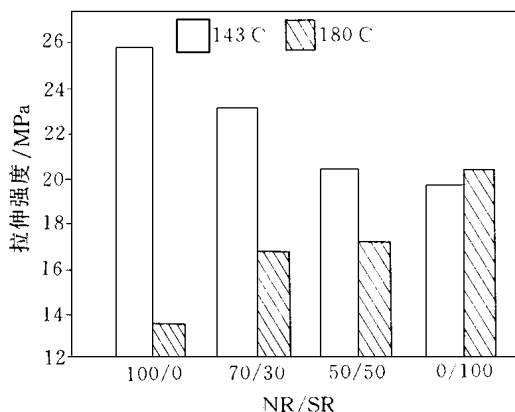


图1 不同硫化温度下的拉伸强度变化

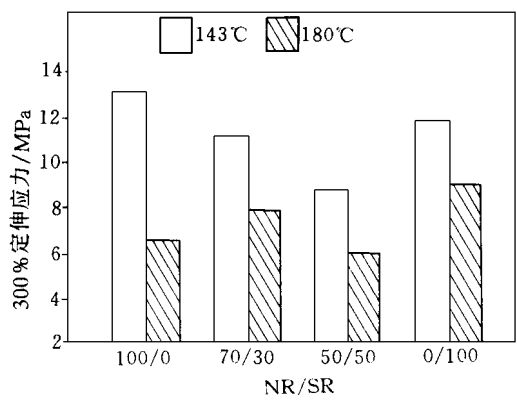


图 2 不同硫化温度下的定伸应力变化

子午线轮胎的 SR 用量已逐步提高,胎面胶基本趋向于使用全 SR,主要胶种有 SBR,BR 和 IR 等,增大 SR 用量在配方中需添加一些加工助剂以改善工艺性能。高温硫化的各种胶料,主要有两个方面的要求需要严格控制。首先是胶料半成品制造过程中本身内部的气泡需要排除。可以采用合理的工艺控制方法或者在配方中加入一些加工助剂。其次是要求半成品部件胶料表面有良好的自粘性。半成品的存放条件、存放时间、胶料中一些低分子易逸出物等等,对其自粘性均有不利的影响,如前所述,会引起胎坯中存在气泡或部件之间粘合性能较差的现象。这在使用过热介质硫化过程中影响不明显,而在高温硫化过程中则很难保证产品的合格率。这些问题在以 NR 为主的配方中比较容易解决,但在 SR 中的难度要大一些,虽然使用 SR 对高温硫化或降低生产成本有利,但是要用好 SR,特别是全 SR 是有一定条件的,否则将对轮胎的生产和质量产生不利的影响。

在子午线轮胎制造和使用过程中,橡胶与钢丝帘线的粘合性能是一个重要的问题,经过多年的研究和探讨,橡胶与钢丝粘合技术已经有了较大的进展,国内技术的粘合配方水平和制造工艺水平基本能和国外大公司的水平相当。根据使用条件和工艺要求,各厂家使用的橡胶与钢丝帘线的粘合体系各有

不同,主要粘合体系见表 1。

表 1 主要粘合体系	
粘合体系	体系材料
间甲体系	HMMM,RH,RE 等间苯二酚树脂
钴盐体系	环烷酸钴、癸酸钴、硬脂酸钴、硼酰化钴等
间甲白体系	间甲体系 + 白炭黑
间甲钴体系	间甲体系 + 钴盐
间甲钴白体系	间甲体系 + 钴盐 + 白炭黑

对于各种粘合体系的机理,现在有多种解释方法和不同的模型,根据我们多年来的粘合试验和研究,有几点认识与各种文献报道是相符的。首先是钢丝镀铜层的选择,基本认为低铜薄镀层是一种比较适宜现在各种粘合体系的镀铜方式;其次认为橡胶与钢丝帘线的最佳硫化温度范围在 160~170℃,不同的硫化温度对橡胶与钢丝帘线粘合性能的影响是不同的,较低的硫化温度或较慢的硫化速度,对橡胶与钢丝帘线的粘合是不利的,这也是许多轮胎厂在生产子午线轮胎的工艺要求中,对硫化温度的波动范围有一个严格的限制要求以及不允许低温延时的主要原因之一。

采用高温硫化工艺,外模温度给定 180℃,从传热的原理分析,带束层实际温度将达到 180℃,因此,我们采用不同的粘合体系在 143 和 180℃ 的硫化条件下对橡胶与钢丝帘线的粘合进行了对比试验(图 3)。

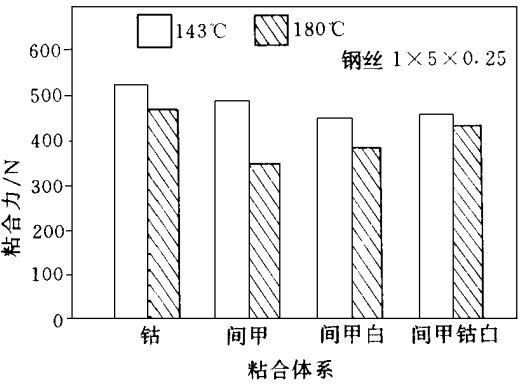


图 3 不同粘合体系的粘合性能

对于橡胶与钢丝的粘合性能的评价,一般用老化前的初始抽出力来考核胶料是否合格,对于一些性能和覆胶较好的配方,老化后的粘合保持率一般为初始抽出力 的 80 % 以上。有些粘合体系的性能规律早已被人认识,例如间甲体系的老化前和热老化后的粘合性能比较好,钴盐体系老化后硬度增加较明显,而含有白炭黑的粘合体系湿热老化后的粘合保持率较高,另外间甲钴白体系中采用硼酰化钴后,虽然老化前和热老化后的粘合力不是太高,而抗盐水老化和抗湿热老化的粘合性能则比较优异。根据 143 和 180 °C 两种温度条件下的粘合性能试验,提高温度对橡胶与钢丝帘线粘合性能的影响不是很明显,无论采用何种粘合体系,胶与钢丝帘线的粘合均能保持相当的水平,这种现象基本与一些文献报道相似。另外,从图 4 的情况来看,在高温条件下钴盐含量对粘合性能有一定的影响,因此,钴盐的含量选择 0.5~1.5 份较为合适。

带束层胶不仅要保证与钢丝帘线的粘合,与其它部件胶料的性能匹配也是十分重要的。通过测定不同硫化体系在 180 °C 下的

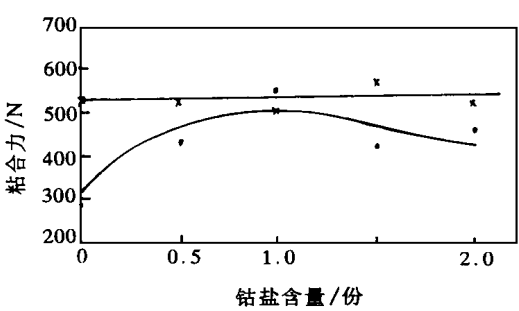


图 4 高温下钴盐含量对粘合性能的影响

×—143 °C; ·—180 °C; 钢丝 1 × 5 × 0.25

定伸应力变化,可以进行生产配方及硫化速度的选择。在图 5 中,1[#],2[#],3[#]和 6[#] 配方为常规硫化体系,4[#],5[#],7[#]和 8[#] 为调整硫化体系配方。从图中可以看到,1[#] 和 2[#] 配方虽然定伸应力下降值较小,但是配方的硫化速度较慢,影响了胶与钢丝帘线的粘合性能;6[#] 和 7[#] 配方由于促进剂选择不合理而影响了粘合;8[#] 配方虽然注意了硫化体系的调整,粘合效果也较好,但是由于钴盐含量过大而使得胶料的定伸应力下降较快;4[#] 和 5[#] 配方的综合性能要优于 3[#] 等其它配方。以 NR 为主的粘合配方采用耐高温硫化体系时,对硫黄、促进剂、粘合剂的用量和品种一

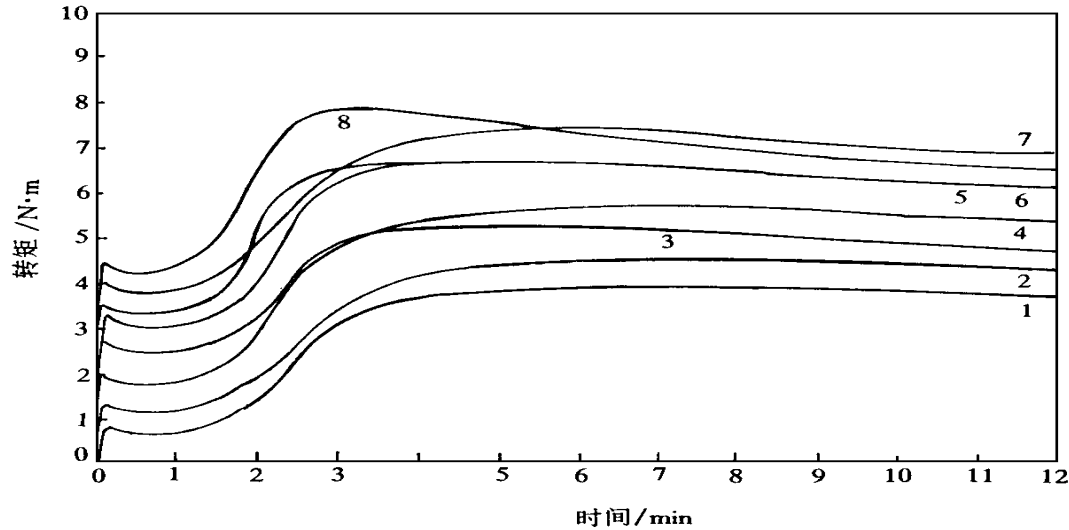


图 5 高温下不同硫化体系的硫化特性

定要进行合理的筛选,定伸应力及其一些主要性能指标的下降最好不要超过 10%,这样才能保证高温硫化后的成品质量水平。当然,实验室的性能不一定与成品的实际情况相符,因此,重点应考虑实际硫化后成品性能的变化,其中包括工艺等诸多因素对轮胎性能的影响。

2.2 硫化条件的确定

对于用聚酯帘线作骨架材料的子午线轮胎,在实际生产中确定硫化条件时,必须要注意聚酯帘线的热降解性。聚酯的热降解温度低于人造丝。从聚酯帘线强力与温度的关系(图 6)可以看到,当温度低于 210℃时,聚酯帘线仍能保持较好的强度性能,当超过 210℃时,它的强力呈大幅度下降趋势,此时强力不可恢复,属分子降解。这给采用高温硫化工艺带来一定的困难,因此,在轮胎生产中,硫化温度需进行严格的控制,如果适当降低温度则内压相应下降,容易引起带束层端点松散等轮胎的内在质量问题,这也是近几年国外许多轮胎厂提倡使用氮气-蒸汽介质硫化工艺的主要原因。对于硫化时间的确定,子午线轮胎一般用硫化程度的 90%作为正硫化时间,这样可以充分利用后硫化效应,从而减少硫化时间和胶料的过硫。在实际轮胎硫化过程中,硫化最慢点部位的确定,

对平衡硫化体系的调整尤为重要。根据轮胎规格和硫化模具的种类尺寸情况,最慢点部位多在轮胎的肩部或胎冠中部,有的在胎圈部位。由于轮胎属厚橡胶制品,传热较慢,因此外模型给定温度也是一个重要参数。根据传热原理,当内外温进行热的交流时,必然会产生一个交流的过渡混合区,随着内外温差的变化,这个区域的位置和范围也随之改变。轮胎厚度越大,则需要内外温差越大,反之亦然,这样才有利于轮胎的平衡硫化。根据轿车子午线轮胎冠部厚度相对较小的情况,我们采用了外模型给定温度为 180℃、内温给定 208℃进行试验,实际温度可以达到 195~200℃。依据实际硫化时的轮胎测温数据,轮胎最低温度点位置在胎冠下部,个别情况在胎圈部位,温度在 175~185℃左右;温度最高点在胎侧帘布层,可以达到近 200℃。在这样的温度分布范围内,对轿车子午线轮胎的平衡硫化体系调整是很有利的。在确定配方的同时,可以根据轮胎规格的不同,分别确定硫化外模温度和硫化时间,这样基本可以使轮胎各部件胶料在相差 1~2min 的时间内达到正硫化,以尽量减少后硫化效应对轮胎胶料的影响。

2.3 成品测试结果

通过硫化后各项成品检测,所有项目指

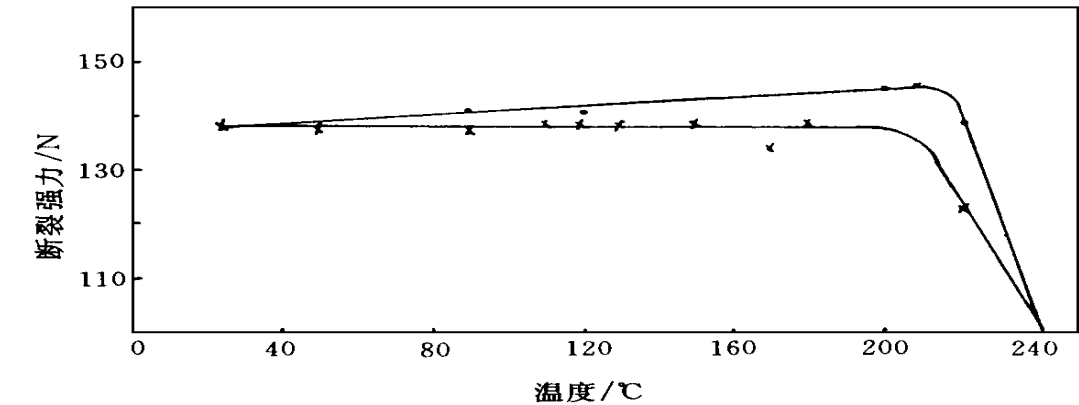


图 6 聚酯帘线的强力与温度的关系
×—无张力状态下的帘线;·—张力状态下的帘线

标基本符合国家标准和企业内控指标,S 级轿车子午线轮胎的最高破坏速度可以达到 $190\sim 200\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$ (见表 2)。但是在成品检测中,发现高温硫化后轮胎的侧部刚性增大,这种情况对子午线轮胎的滚动阻力等性能有何影响,还有待进一步试验。

表 2 代表规格轮胎高速性能试验结果

轮胎规格	破坏速度/ $\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$	破坏方式
165/ 70SR13	200 (3min)	冠空
185/ 80SR14	190 (6min)	冠空
P215/ 75R15	190 (1min)	冠空

3 结论

(1)以聚酯帘线作胎体骨架材料的轿车子午线轮胎,采用高温直接蒸汽硫化工艺,可以大大缩短轮胎的硫化周期,与过热水介质硫化工艺相比,可以缩短硫化周期 40 %~60 %。如果要建设一个大型的轿车子午线轮胎生产厂,用高温硫化则是一项经济效益较高的工艺技术。

(2)采用高温硫化要进行相应的配方调整,尤其以 NR 为主的胶料,硫化胶的定伸应力等性能变化较大;胎面胶采用全 SR 配方,能满足轿车子午线轮胎的要求;在粘合配方调整时,不但要保持高温下的硫化平坦性,还要选择适当的粘合体系及其配合量,并注意硫化体系的合理匹配。

(3)高温硫化容易使轮胎产生气泡,这些气泡主要是胶料半成品在各工序施工操作中由不合理的操作方法及设备条件不完善造成的,因此,进行高温硫化必须有一个完善的、合理的生产工艺条件。

(4)采用高温硫化工艺可以保证轮胎各项性能指标符合要求。

致谢 参加本项目研究的还有北京橡胶工业研究设计院的王凤歧、张燕、王同英,荣成橡胶厂的鞠训宁、鞠衍明、邢德萍、刘长波、徐美华等,在此一并表示感谢!

第九届全国轮胎技术研讨会论文

Vulcanization of Radial Passenger Car Tire at Elevated Temperature

Mei Zhoumang

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry 100039)

Abstract A study was made on the direct steam vulcanization of radial polyester (made in China) passenger car tire at elevated temperature. For the curing characteristics at elevated temperature a desired curing system and a satisfactory adhesion system were selected , and the tread , belt and inner liner compounds were adjusted to make them be synchronically vulcanized in a short period; a reasonable process control and some processing aids were used to eliminate the air blisters in semi-product and provide the surface of semi-product with good tackness; the temperature outside mould was set at $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the temperature inside mould at $208\text{ }^{\circ}\text{C}$

Keywords tire , elevated temperature vulcanization ,direct steam vulcanization