

提高 NR 内胎耐老化性能的研究

程 锐

[杭州中策橡胶(股份)有限公司新安江分厂 311607]

摘要 进行了硫黄变量小配合试验,研究硫黄用量对 NR 内胎耐热老化性能的影响。试验表明,减少硫黄用量对改善 NR 内胎耐热老化性能的作用十分明显。车间大配合试验结果显示,半有效硫化体系(硫黄 0.9 份、促进剂 2.28 份)是最佳选择。9.00 - 20 成品内胎物理性能和存放试验也证实了此结果。

关键词 NR,内胎,硫黄,老化

目前,国内 NR 内胎配方中,一般以 NR 和 SBR 二胶并用,或以 NR 与 SBR 和 BR 三胶并用。由于在这类链烯烃橡胶的分子结构中有不饱和键存在,因此这类橡胶在热、光、或有引发剂存在的条件下极易与氧发生反应,使大分子产生裂解或交联,从而导致 NR 内胎因储存条件差、使用条件苛刻而经常出现龟裂以及在更换内胎时由于内胎胀大而粘外胎等现象。因此如何提高 NR 内胎耐热老化性能是生产过程中必须考虑的问题。

配方中影响 NR 内胎老化性能的因素很多。原材料的选用及用量以及生产工艺的控制都对 NR 内胎耐热老化性能有显著影响。本文仅对硫黄用量对 NR 内胎性能的影响进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,3[#]烟胶片,进口产品;BR,北京燕山石化公司产品;SBR1500,吉林化学工业公司产品;硫黄,贵州恒欣硫黄厂产品。

1.2 基本配方

胶料基本配方为:NR 60;SBR 30;BR 10;促进剂 1.88;氧化锌 4;硬脂酸 2;防老剂 2;炭黑 42;无机填料 9;软化剂 13;硫黄 变量。

1.3 主要设备和仪器

150mm × 320mm 开炼机;F270 密炼机;

作者简介 程锐,男,49 岁。高级工程师。1976 年毕业于华南工学院(现华南理工大学)橡胶制品专业。3 个科研项目分别获得市科技成果二等奖、省科技成果三等奖、市科技成果四等奖。已发表论文 15 篇。

50 t 液压平板硫化机;254 mm 挤出机;203 mm 挤出机;XLL-250 拉力试验机;R100E 型硫化仪。

1.4 胶料制备

室内小配合试验胶料采用 150 mm × 320 mm 开炼机进行混炼。加料顺序为:NR,BR,SBR——防老剂、氧化锌、硬脂酸、促进剂——炭黑、无机填料——油——硫黄——薄通 3 次后放宽辊距下片备用。

车间大配合试验胶料采用 F270 密炼机进行混炼,转子转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。采用二段混炼。一段混炼胶下片停放 4 h 后进行第二段混炼,胶料滤胶后在开炼机上加硫黄。

一段母炼胶混炼工艺为:

SR、固体软化剂 $\xrightarrow{60 \text{ s}}$ 1/2 炭黑 $\xrightarrow{30 \text{ s}}$ 1/2 炭黑 $\xrightarrow{90 \text{ s}}$ 排胶。

二段混炼工艺为:

NR、一段母炼胶、细料(促进剂、防老剂等) $\xrightarrow{60 \text{ s}}$ 补强填充剂 $\xrightarrow{60 \text{ s}}$ 软化剂 $\xrightarrow{10 \text{ s}}$ 软化剂 $\xrightarrow{50 \text{ s}}$ 排胶。

1.5 性能测试

胶料物理性能按相应国家标准测定。

2 结果与讨论

2.1 室内小配合试验

在 NR 与 SBR 二胶并用或 NR 与 SBR 和 BR 三胶并用的 NR 内胎配方中,当 SR 用量为 30 或 40 份时,硫黄用量一般为 1.5 ~ 1.8 份。为了研究 NR 内胎配方中硫黄的较佳配合量,进行了硫黄变量试验,结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出,随着硫黄用量的增大,胶

料的交联密度和大分子结构的内聚力增大,硬度、300 %定伸应力明显提高,扯断伸长率、扯断永久变形降低。硫化仪测得的转矩加大,焦烧时间 t_{s2} 和正硫化时间 t_{90} 缩短。而胶料的拉伸强度却呈抛物线形曲线分布,这主要是由于硫化胶在较低交联密度时,橡胶的分子链段活动较易,有利于伸长取向结晶,应力易于分散,而且适当的交联程度有助于分子链的定向排列,所以强力上升。而当硫黄用量增大到 1.7 份以上时,交联程度增加到较大值使之形成较密的分子网结构,从而阻碍了橡胶分子链的定向排列,妨碍了结晶,所以硫黄用量高,硫化胶的交联度继续增大,强力反而下降。同时随着硫黄用量的增大,硫化胶中的多硫键数量增多,单硫键数量减少,大分子内硫化物和游离硫的质量分数增加,因此胶料热老化后的拉伸强度、扯断伸长率、扯断永久变形下降,说明减少硫黄用量对改善胶料耐热老化性能的作用是十分明显的。

2.2 车间大配合试验

从表 1 可以看出,硫黄用量为 0.9 份时,胶料各项性能都比较符合设计要求,因此在 2[#] 配方的基础上再增加 0.4 份促进剂,采取半有效硫化体系进行车间大配合试验。

考虑到车间大配合试验配方中 SR 用量较大,因此胶料混炼采用二段混炼,即先将 SR 与部分炭黑、软化剂制成母炼胶,然后再进行二段混炼。

胶料快检结果:塑性值 0.51 ±0.03;邵尔 A 型硬度 (55 ±2)度;密度 (1.11 ±0.01) Mg · m⁻³。

混炼胶滤胶后在开炼机上加硫黄,加硫黄胶料性能抽试结果见表 2。

从表 2 可以看出,由于车间大配合试验胶料采用二段混炼,改善了 SR 和 NR 的相容性以及配合剂的分散性能,因此车间大配合试验胶料物理性能抽试结果优于室内小配合试验胶料的结果。另外,混炼胶切面光亮且密实无气孔,胶料滤胶时滤出速度快而不发孔。胎筒挤出时胶料韧性很好,炼胶机供胶时胶条不会出现断开现象。胎筒表面光滑,胎筒上片和下片切面平整,收缩很小。硫化定型时,充气后胎坯挺性好,胎身不易出现局部拉薄等现象。

2.3 成品内胎试验

9.00 - 20 NR 内胎硫化条件:160 ×5 min,排气时间 2.5 min,总计 7.5 min。成品内胎物理性能试验结果见表 3,机床试验后成品内胎外缘尺寸变化见表 4。

表 1 不同硫黄用量胶料性能对比

项 目	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
硫黄用量/ 份	0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	1.9
硫化仪数据(143)							
M_L / (N · m)	0.58	0.57	0.54	0.60	0.62	0.63	0.64
M_H / (N · m)	2.43	2.62	2.76	2.98	3.08	3.16	3.35
t_{s2} / min	8.72	7.58	6.92	6.32	5.95	5.72	5.68
t_{90} / min	25.68	21.55	19.22	17.35	15.48	14.75	14.78
硫化胶性能(硫化条件:143 ×30 min)							
邵尔 A 型硬度/ 度	50	52	53	54	55	56	57
拉伸强度/ MPa	18.0	19.1	19.1	19.5	20.0	17.6	17.7
300 %定伸应力/ MPa	3.1	3.6	4.2	4.7	5.2	5.5	6.1
扯断伸长率/ %	770	735	695	670	640	580	570
扯断永久变形/ %	29	25	25	25	24	21	21
撕裂强度/ (kN · m ⁻¹)	31	34	32	33	31	29	32
100 ×24 h 热空气老化后							
拉伸强度/ MPa	15.6	16.5	13.6	16.7	15.8	14.9	13.9
300 %定伸应力/ MPa	4.1	5.1	5.7	6.4	7.2	7.9	—
扯断伸长率/ %	650	600	515	550	490	460	430
扯断永久变形/ %	20	18	15	17	16	14	12

表 2 车间大配合试验胶料性能抽试结果

项 目		结 果					
硫化仪数据(143)							
M_L / (N ·m)		0.950					
M_H / (N ·m)		3.119					
t_{s2} / min		7.18					
t_{90} / min		18.02					
硫化时间(143)/ min	10	15	20	25	30	45	
邵尔 A 型硬度/ 度	49	51	51	53	51	53	
拉伸强度/ MPa	20.6	21.0	20.1	20.4	20.1	19.5	
300 %定伸应力/ MPa	3.5	4.2	4.4	4.5	4.6	4.7	
扯断伸长率/ %	750	710	675	670	675	665	
扯断永久变形/ %	31	30	27	24	25	24	
撕裂强度/ (kN ·m ⁻¹)	—	—	37	—	35	—	
100 ×24 h 热空气老化后							
拉伸强度/ MPa	—	—	20.0	—	18.0	—	
300 %定伸应力/ MPa	—	—	6.7	—	6.3	—	
扯断伸长率/ %	—	—	570	—	555	—	
扯断永久变形/ %	—	—	18	—	17	—	

表 3 9.00 - 20 成品内胎物理性能试验结果

项 目	车间大配合试验				项 目	车间大配合试验			
	正常生产		GB 7036			正常生产		GB 7036	
	胶料内胎编号		胶料内胎 *	89		胶料内胎编号		胶料内胎 *	89
	1 #	2 #				1 #	2 #		
邵尔 A 型硬度/ 度	47	49	48	—	胶垫胶与气门嘴粘合				
拉伸强度/ MPa	18.8	17.7	16.2	≥14.7	强度/ (kN · m ⁻¹)	9.0	9.2	10.8	≥3.5
300 %定伸应力/ MPa	3.6	3.4	3.6	—	热拉伸变形/ %	14.7	14.5	17.2	≤25
扯断伸长率/ %	725	720	680	≥550	脆性(- 40)	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹
扯断永久变形/ %	23	26	25.5	—	100 ×24 h 热空气老化后				
撕裂强度/ (kN · m ⁻¹)	32	35	34	—	拉伸强度/ MPa	18.3	17.0	14.9	—
接头强度/ MPa	8.9	11.9	10.8	≥8.4	300 %定伸应力/ MPa	5.8	5.4	6.1	—
胶垫胶与胎身粘合					扯断伸长率/ %	585	580	525	—
强度/ (kN · m ⁻¹)	15.0	12.8	14.1	≥3.5	扯断永久变形/ %	19	17	15	—

注：* 正常生产配方为 :NR 60;SR 40;硫黄 1.7;促进剂 1.68;活性剂 6;防老剂 2;补强填充剂 51;软化剂 15.5。

表 4 机床试验后成品内胎外缘尺寸变化对比

项 目	车间大配合试验		正常生产胶料	
	胶料内胎编号		内胎编号	
	1 #	2 #	3 #	4 #
试验时间/ h	80	87	80	84
平叠宽度/ mm	350	347	352	354
平叠外周长/ mm	2 920	2 920	3 004	3 004

进行车间大配合试验的 NR 内胎配方选用了半有效硫化体系。众所周知,此硫化体系硫化胶中的 —S_x —质量分数小于或接近普通硫化体系硫化胶中的 —S_x —质量分数,而主链改性程度弱又接近于有效硫化体系硫化胶。因此,从表 3 和 4 可以看出,车间大配合试验胶料的 NR 内胎较正常生产胶料 NR 内胎有良好的耐热老化性能,而且机床试验后的内胎外缘尺

寸也明显小于正常生产胶料 NR 内胎机床试验后的外缘尺寸。

试制的 9.00 - 20 NR 内胎经排尽内胎中的空气并折叠堆放在玻璃钢瓦的仓库里存放二年(存放条件较差)试验,折叠处没有发现龟裂发粘等老化现象。通过 3 个月的实际生产和实际里程试验,证明内胎的耐热老化性能和实际使用内胎剥离时粘外胎及涨大现象都得到明显改善。

3 结语

NR 内胎配方采用半有效硫化体系,能有效改善 NR 内胎的耐热老化性能和使用性能并提高使用寿命。

Study on Improving Aging Properties of NR Tube

Cheng Rui

(Hangzhou China Strategy Rubber Co. , Ltd 311607)

Abstract The effect of the sulfur variation on the thermal aging properties of NR tube was investigated by laboratory test. The results showed that the thermal aging properties of NR tube improved significantly by reducing the sulfur level. The test result in pilot production showed that the semi-efficient curing system (sulfur 0.9 phr ,accelarator 2.28 phr) was the optimal choice. This result was also confirmed by the physical properties and storage test of 9.00 - 20 finished tube.

Keywords NR ,tube ,sulfur ,aging

S 型四辊压延机纠偏系统的改造

目前,我厂使用的 XY-4S1800A 型四辊压延机在压延生产过程中存在许多问题,虽经多次维修,最终还是不能满足生产工艺的要求。存在的问题主要有:

(1)原纠偏系统的采样、给定及控制电路设计采用的电器元件均为分立元件,并且都是非标设计产品,元器件损坏后,无法购买备件。其电路板必须定做,给用户的使用和维护带来很大的不便。

(2)原纠偏系统采用液压伺服系统,对液压油及环境要求高,而现场无法达到相应的要求,经常造成伺服阀孔堵塞,使系统不能正常工作,并且伺服阀需寄往生产厂家清洗、维修、校验,费用较高。

为此,我厂与北京北方翔远橡胶机械有限责任公司合作,研制了交流伺服纠偏系统。在交流伺服纠偏系统中,采用叉式光电检测装置对帘布所处的工作位置进行检测,当帘布的两边通过叉式光电检测装置时,遮住部分光线。若帘布跑偏,光电元件得到的光强会发生变化。光电元件对光强的感应产生电信号,对此电信号进行比较、放大后,输入纠偏控制系统,驱动纠偏机构动作,从而达到纠偏、精确定位的目的。纠偏控制系统包括具有电信号比较、放大功能的纠偏仪和交流伺服控制系统。

纠偏装置的执行机构由两个相互平行的辊筒与带有滑动块和直线导轨的方箱组成。

方箱的滑动块由交流伺服电机通过滚珠丝杠传动,可做直线往复运动,两个平行的辊筒铰

支在滑块上,可随滑块的移动往复摆动。当控制系统驱动交流伺服电机运作时,滑块带动辊摆动,使辊的轴线与水平线形成一定的夹角。穿过两平行辊的帘布靠辊与水平线的夹角而产生的推力来推动。当帘布跑偏较大时,电信号较强,交流伺服电机转速高,辊筒摆动幅度大,辊与水平线的夹角就大,纠偏力度也大。这样使帘布始终保持在中间平衡位置上,从而达到纠偏目的。

交流伺服纠偏系统的性能可靠、维修量小,控制精度在 $\pm 2\text{ mm}$ 之内,可适应各种幅宽和张力下压延帘布的纠偏控制。整套装置结构简单、动作平稳、运行可靠,从根本上解决了压延帘布跑偏问题,提高了压延质量,减轻了工人的劳动强度,降低了生产成本。

(河南轮胎股份有限公司 王明江
张晓新供稿)

1998 年全国分车型汽车产销量

车 型	产量/	同比增长率/	产量/	同比增长率/
	万辆	%	万辆	%
重型货车	3.48	12.63	3.67	19.5
中型货车	18.36	- 1.45	18.77	- 0.53
轻型货车	29.74	0.33	29.25	- 1.34
微型货车	14.59	- 1.74	14.12	- 7.5
大型客车	0.6	29.57	0.58	23.24
中型客车	1.7	8.9	1.67	6.07
轻型客车	17.94	- 5.86	18.02	- 5.27
微型客车	25.66	14.15	23.4	11.21
轿车	50.71	5.21	50.83	6.95
合计	162.78	—	160.31	—

(摘自《上海汽车报》,1999-03-07)