

新型轮胎气密层材料的优点及工艺改进

D. S. Tracey 著 许炳才编译 涂学忠校

无内胎子午线轮胎最常见的损坏是带束层边部脱层,而此损坏可能导致较大的振动,最终导致带束层和胎面剥离。要阻止带束层边部脱层,无内胎子午线轮胎必须经受住以下 4 种不利因素的综合作用:

- (1) 负荷下滚动、拐弯、加速/减速引起的周期性屈挠应变;
- (2) 在较厚胎面-胎肩区的生热;
- (3) 因透过气密层的空气扩散而产生的胎体内部压力;
- (4) 扩散空气中氧组分对结构部件的氧化侵蚀作用。

在 50 年代后期和 60 年代初期,轮胎公司就开始在轮胎气密层中使用卤化丁基橡胶(HIIR),以解决气密层发脆和内部早期脱层等问题。

1 成本下降的 HIIR 气密层

用 HIIR 制造的气密层比用通用橡胶制造的气密层在其主要作用——保持轮胎内部气压方面性能更佳。从图 1 可以看出,只有 HIIR 用量高的气密层能达到美国汽车制造厂对轿车轮胎气压保持率的严格要求。

由于提高了轮胎内的气压保持率,HIIR

气密层也减少了可引起胎体气压下降的空气向胎体中的扩散。研究表明,采用高用量 HIIR 作气密层的轮胎比用通用橡胶作气密层的轮胎更经久耐用。因此,轮胎生产厂一般采用 100 份 HIIR 作气密层来制造优质轿车轮胎和满足对载重子午线轮胎提出的要求。

在过去的两年中,NR 价格翻了一番多,而 HIIR 价格仅有轻微上涨(见图 2)。考虑到 HIIR 气密层的性能优点,有必要考察一下其经济效益。图 3 示出了考虑到在典型的气密层配方中的其它组分时,以单条轮胎为基础的成本对比。

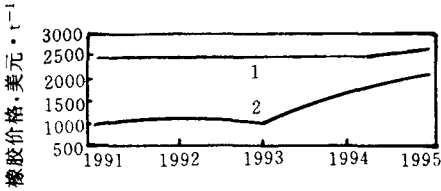


图 2 过去几年中橡胶的价格

1—HIIR(埃克森化学公司公布价格);
2—NR(现货价格)

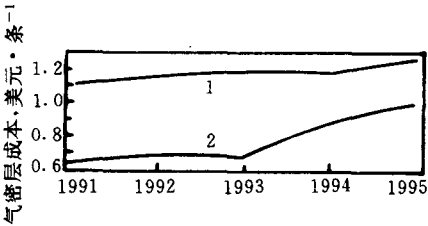


图 3 典型轿车轮胎相同厚度不同胶种气密层成本对比

1—100 份 HIIR;2—100 份通用橡胶
(其中 NR 为 70 份,SBR 为 30 份)

从图 3 可以看出,采用通用橡胶作气密层的轮胎与采用 100 份 HIIR 的轮胎相比,其单胎成本差额在 5 年内下降了一半。现在

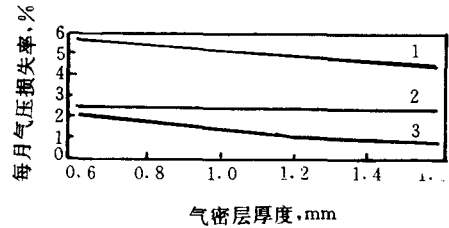


图 1 气密层性能对比

1—100 份通用橡胶;2—汽车厂的技术要求;3—100 份 HIIR

可考虑在某些价格较高的替换轮胎生产线中采用高用量 HIIR 作气密层。

表 1 示出了异戊二烯-异丁烯类橡胶 (IIR, CIIR 和 BIIR) 与高不饱和橡胶的相对耐透气能力对比。表 2 示出了几种轮胎气密层所产生的相对胎体内压力。必须指出, 胎体内产生的压力与气密层的耐透气性具有相同的规律, 即 HIIR 明显优于通用橡胶及其共混物。

表 1 65℃下的空气和湿蒸汽相对透过率

气密层胶料	空气	湿蒸汽
100 份 NR	8.3	13.3
100 份 SBR	6.8	11.0
60 份 CIIR 和 40 份 NR	3.1	3.0
100 份 CIIR	1.0	1.0
100 份 BIIR	1.0	1.0

表 2 气密层透气性对胎体内压力的影响

气密层类型	平均气压, kPa
100 份通用橡胶	115
50 份 CIIR 和 50 份 NR	95
75 份 CIIR 和 25 份 NR	55
100 份 CIIR	40

表 3 示出了上述这些轮胎在室内转鼓试验机上进行的耐久性试验结果。表 3 结果再次显示了使用 100 份 HIIR 的气密层的显著优点。

表 3 转鼓试验机的耐久性试验结果

气密层类型	里程, km
100 份通用橡胶	12650
50 份 CIIR 和 50 份 NR	21922
75 份 CIIR 和 25 份 NR	25310
100 份 CIIR	33270

注: 转鼓试验机直径 28.5cm; 负荷 150%ETRTO (欧洲轮胎轮辋技术组织规定值的 150%); 恒定充气压力 200kPa; 速度 80km·h⁻¹。

2 高用量 HIIR 胶料的配方与加工

轮胎公司从 80 年代开始生产滚动阻力明显降低和使用寿命提高了的轮胎。这些轮胎需要采用高用量 HIIR 的气密层来减少轮胎胎面脱层缺陷, 但是这样做会遇到一些重大的加工问题。为此, 埃克森化学公司与轮胎公司合作改进了气密层加工工艺。本节讨论了所推荐的高用量 (80—100 份) HIIR 气密层胶料的配合与加工。

要确保高用量 HIIR 气密层胶料的顺利加工, 首先要控制好密炼机、压延机和/或挤出机的温度。

混炼通常分两段进行, 生胶最好在 40℃ 下预热 24h, 在寒冷气候下尤需如此。如果做不到的话, 建议至少应让生胶达到室温。投料量一般应比通用橡胶多 10%—20%, 为了获得最佳结果, 应为每个密炼机优选投料量。生胶应在密炼机中单独预热 30—60s, 以提高橡胶和/或炭黑的分散性。当采用少量 NR 与 HIIR 并用时, 必须在混炼之前先对 NR 进行塑炼。氧化锌作为硫化剂应在二段加入, 应注意避免一段中使用的炭黑回收系统对氧化锌的污染。增塑剂通常要错后加入, 以提高炭黑或填料的分散性。

对大多数分批混炼来说, 排料温度高于 145℃ 时可能引起脱卤化氢。为获得最佳的焦烧性能, 在保持适宜分散度的同时要尽可能降低排料的温度。

二段的排料温度推荐为 100—110℃, 最低温度 100℃ 有助于排除任何夹带的湿气。防焦剂如氧化镁 (0.1—0.5 份) 或聚乙二醇 (1.0 份) 可用来改善焦烧性能。表 4 示出了一段和二段胶料典型的本伯里密炼机 (11D 本伯里密炼机, 转速 40r·min⁻¹) 内的混炼周期。

HIIR 气密层的树脂体系也对加工和胶料粘合起着重要作用。最佳树脂体系采用 7—10 份 Struktol 40 MS 作加工和硫化粘合剂。此外, 采用 2—7 份酚醛树脂和/或烃树

表 4 本伯里密炼机内的混炼周期

时间,min	操作步骤
一段混炼周期	
0.0	加 HIIR、防焦剂(氧化镁)
0.5	加炭黑
2.0	120℃下加操作油、硬脂酸及其它材料
4.0	130—145℃下排胶,迅速冷却
二段混炼	
0.0	加一段混炼胶料和硫化剂
2.0	100—110℃下排胶,迅速冷却

注:气密层胶料的典型投料量为 200—240kg。在 20r·min⁻¹转速下使用 100%投料量,40r·min⁻¹下使用 80%投料量。

脂以提高加工性能和粘合保持率。采用硬脂酸(1—2 份)和环烷油/石蜡油也可提高加工性和压延脱辊性能。

压延可采用多种形式。由于 HIIR 粘低温辊,因此建议在压延辊筒之间保持 10℃的温差。低温辊筒的起始温度为 75—80℃,高温辊筒起始温度为 85—90℃。可采用 100—110℃温度来降低收缩率和减少气泡,并改善脱辊性能。气密层胶料须经过极好的冷却,同时要获得最佳的粘性保持率,推荐采用低于 40℃的卷取温度。

压延机、引出带、冷却鼓和卷取辊的速度应同步。为减小可能导致过度收缩的拉伸,压延机的拉力应最小化或者强制收缩,也就是说,冷却鼓和引出带应比压延机速度慢一些,卷取辊应保持足以避免起皱的最小张力。

图 4 所示为用于把 HIIR 气密层两层胶片贴合在一起的三辊压延机的流程图。全 CIIR 和全 BIIR 气密层胶料配方见表 5。

3 Exxon 星形支化 IIR

尽管已有多年知识积累,但关于高用量 HIIR 气密层胶料的加工仍然是一个具有挑战性的问题。IIR 的特点是在混炼和加工时抗降解,具有较低的生胶强度、较低的抗蠕变性和较慢的应力松弛。因此,生产者和使用者

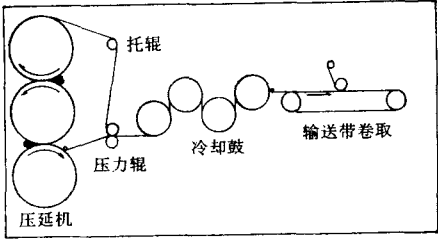


图 4 用于 HIIR 气密层的三辊压延机流程图

注:上、下压延辊筒温度为 105℃;
中间压延辊筒温度为 115℃

表 5 气密层胶料配方 份

配方	全 CIIR	全 BIIR
CIIR 1066	100	—
BIIR 2222	—	100
通用炭黑 N660	60	55
酚醛树脂	40	—
烃树脂	—	6
Struktol 40 MS	7	7
环烷油	8	6*
硬脂酸	2	2
氧化镁	0.15	0.25
氧化锌	3	3
硫黄	0.5	0.5
促进剂 D	1.5	1.5

注: * 环烷油/石蜡油。

在加工时一般通过控制门尼粘度和分子量以及与通用橡胶共混来获得某些性能。

这样做往往引起与其它参数的冲突。例如,提高分子量可提高生胶强度,但同时也会延长松弛时间。又如,通过与高或低分子量橡胶共混可调节生胶强度,但会增大挤出膨胀率。

1989 年,埃克森化学公司推出了一系列新的 IIR,它们具有不同的分子结构,可赋予 IIR 和 HIIR 极好的加工性能。名为 Exxon® 星形支化 IIR 的新型 IIR,其加工性能与其母

体分子有很大不同。在制备星形支化 IIR 时,将一种高分子量的支化分子引入低分子量的线性分子中。在这种橡胶中,低分子量的线性分子约占 87%(重量百分比),而高分子量的支化分子约占 13%。

图 5(略)示出这种橡胶的组分和结构。图 6(略)则示出其双模式的分子量分布。

这种分子量分布使其加工性具有几个独

特的优点。表 6 所示为门尼粘度值为 38 的星形支化 BIIR 与门尼粘度值为 32 和 46 的普通 BIIR 的性能对比结果。从表 6 可以看出,它与低门尼粘度(32)的 BIIR 相比,具有较好的定伸应力、生胶强度和挤出膨胀率,而与高门尼粘度(46)的 BIIR 相比则在胶料粘度、定伸应力、挤出速度、松弛和挤出膨胀率等方面较好。

表 6 星形支化 BIIR 与高和低门尼粘度的 BIIR 性能对比

性能	与低门尼粘度 BIIR 相比	与高门尼粘度 BIIR 相比
胶料粘度	相同	约低 10%
硫化时间, min	约快 15%(13.4 比 15.7)	约快 7%(13.4 比 14.4)
定伸应力, MPa	约高 19%(6.3 比 5.1)	约高 15%(6.3 比 5.3)
生胶强度	约高 20%	相同
挤出速度	相同	约快 20%
松弛	相同	约快 50%
挤出膨胀率	约低 33%	约低 50%

与任何一种新型橡胶一样,产品性能的一系列实验室数据固然重要,但证明其价值的是在工厂环境下其实际性能如何。在过去 10 年中,在气密层中采用星形支化 BIIR 已生产超过 1000 万条轮胎。其典型优点如下:

(1) 混炼

- 自始至终可见在密炼机中的混炼速度加快(混炼时间减少了 5%—10%)。在混炼开始阶段混炼时间减少幅度较大,高分子量组分使剪切速率和吃粉速度提高。

- 由于混炼胶比较均匀,使压炼更快、更均匀,密炼机排料更清洁,脱机性得到改善。

- 由于生胶强度提高,使冷却线上的缓冲环控制和垂度得到改善。

(2) 压延

- 由于这种橡胶具有较高的生胶强度和较快的应力松弛,使压延胶片更为均匀。

- 由于生胶强度较高,不易滞积残留空气,因此气泡减少。

- 由于应力松弛较快,混炼胶更均匀,使

脱辊更加容易。

(3) 轮胎成型与硫化

- 在贮存架中打卷时由于胶料更加松弛,因此其贮存性和脱包布性得到改善。因为它不冷流,所以采用较大料卷也是可行的。

- 成型粘性大体是相同的。

- 脱成型鼓更为容易,因此可采用更多的树脂来提高粘性。

- 由于粘性控制得到改善,应力松弛也较快,因此有改善接头完整性的潜力。

- 由于生胶强度提高,不易滞积空气,且粘性控制极好,因此半成品和硫化轮胎中气泡较少。

4 在苛刻环境中使用的 Exxpro 橡胶

1993 年,埃克森公司宣称一系列新的以异丁二烯为基础的橡胶已经商品化,其商标名为 ExxproTM特种弹性体。该产品由对甲基苯乙烯与异丁二烯聚合后溴化而成。Exxpro 橡胶具有与 IIR 相同的耐透气性。

但是,由于其分子骨架中没有不饱和键,因此它的热稳定性更高,耐氧和臭氧侵蚀性更好。由于具有这些性能,Exxpro 橡胶用于像工程轮胎那样在受热和屈挠等更苛刻环境下使用的轮胎气密层时,效果是理想的。

表 7 示出了 BIIR 和 Exxpro 气密层的典型配方。表 8 的门尼焦烧和流变仪数据表明,胶料的加工安全性好,硫化速度快。表 9 的数据表明,Exxpro 气密层配方胶料老化前的扯断伸长率较高,抗屈挠疲劳和抗割口增长性明显改善。表 10 表明,Exxpro 气密层胶料 125 C×3d 空气老化后抗屈挠疲劳和抗割口

增长性能仍很好。经过 100℃×4w 空气老化后,Exxpro 气密层胶料的抗屈挠疲劳和在高、低应变条件下的抗纯剪切撕裂性也有明显改善(见表 11)。

表 9 气密层硫化胶性能

项目	BIIR 2222	Exxpro MDX89-4
硫化条件:160 C×(t ₉₀ +2)min		
邵尔 A 型硬度		
(30s 读数),度	42	40
拉伸强度,MPa	9.9	8.9
300%定伸应力,MPa	3.6	2.9
扯断伸长率,%	740	950
孟山都屈挠疲劳		
(伸长 140%),千周	84.85	659.9
德墨西亚割口增长时间(起始割口 2mm),h		
5mm	15.19	252.0
8mm	21.5	280.0
20mm	55.5	588.0

表 10 气密层硫化胶老化后性能

项目	BIIR 2222	Exxpro MDX89-4
硫化条件:160 C×(t ₉₀ +2)min		
邵尔 A 型硬度(30s 读数),度	53	50
拉伸强度,MPa	8.7	10.4
300%定伸应力,MPa	6.0	4.7
扯断伸长率,%	560	760
孟山都屈挠疲劳(伸长140%),千周	23.1	259.8
德墨西亚割口增长时间(起始割口 2mm),h		
5mm	9.3	22.1
8mm	12.0	45.1
20mm	26.6	112

注:老化条件为 125 C×3d。

(下转第 631 页)

表 7 气密层配方份

原材料	BIIR 气密层	Exxpro 气密层
BIIR 2222	100	—
Exxpro™MDX89-4	—	100
通用炭黑 N660	60	60
FLEXON876 增塑剂	15	15
硬脂酸	1	1
氧化锌	3	2
硫黄	0.5	1
促进剂 DM	1.5	2

表 8 气密层胶料的加工性能

项目	BIIR2222	Exxpro MDX89-4
ML(1+4)100 C	44	56
门尼焦烧(135 C)		
t ₃ ,min	14.2	19.2
t ₅ ,min	15.7	22.4
t ₁₀ ,min	17.2	25.7
流变仪数据(160 C)		
M _L ,dN·m	8.0	11.0
M _H ,dN·m	31	24
t ₈₂ ,min	3.4	5.1
t ₅₀ ,min	5.7	7.9
t ₉₀ ,min	11.8	12.0

(上接第 591 页)

表 11 气密层硫化胶老化后性能

项 目	BIIR2222	Exxpro MDX89-4	项 目	BIIR2222	Exxpro MDX89-4
硫化条件: $160^{\circ}\text{C} \times (t_{90} + 2)\text{min}$			孟山都屈挠疲劳(伸长 140%), 千周	10.6	199
邵尔 A 型硬度(30s 读数), 度	55	48	屈挠龟裂增长, $\text{nm} \cdot \text{c}^{-1}$		
拉伸强度, MPa	8.6	11.0	30%应变	223	87
300%定伸应力, MPa	6.7	5.6	60%应变	2070	317
扯断伸长率, %	480	710			

注: * 老化条件为 $100^{\circ}\text{C} \times 4\text{w}$ 空气老化。

译自英国“Tire Technology International 1995”, P64—68