

提高 NR 内胎耐老化性能探讨

程 锐

[杭州中策橡胶(股份)有限公司新安江分厂 311607]

我厂自恢复生产 NR 内胎以来,用户反映较多的问题是,内胎装车使用一段时间后,粘外胎及胀大。在更换内胎时,因内胎与外胎粘连在一起难扒下而严重影响内胎使用寿命。经检查,发现这类问题主要出现在 9.00 - 20 以上规格的载重轮胎内胎中,而在 6.00 - 12 等规格的拖拉机轮胎内胎中,却未出现这种现象。显然大规格载重轮胎由于车速快,载重量大,使轮胎因剧烈变形、伸张和摩擦而产生高温,造成轮胎内胎老化、发粘。这里所说的轮胎产生的高温应包括两方面:一是轮胎外胎滚动时产生的热量,因胎体厚热量不能马上散发,积聚在胎体内的热量作用于内胎;二是内胎本身在外力作用下橡胶分子间互相摩擦产生的热量,在高温作用下内胎老化变形。由此可见,内胎发粘胀大实质是热氧老化和疲劳老化综合作用的结果。因此,在设计内胎配方时,不但要提高内胎胶料的耐热性能,而且须同时考虑降低胶料本身的生热性能。

1 实验

(1) 生胶。目前国内内胎一般以 NR 与 SBR 并用,或 NR, SBR, BR 三胶并用。

NR 一般以高等级的烟胶片为好,由于烟胶片经过烟熏,增加了酚类防老剂,因此耐老化性能较好,加之胶中杂质较少,有利于滤胶和挤出,硫化成品砂眼杂质的疵率也较

低。

(2) 硫化体系。一般 NR 内胎均以硫黄硫化,硫黄用量对内胎的老化性能影响很大。因内胎在实际生产中须经多次挤出,所以硫化体系宜以硫黄与次磺酰胺类及噻唑类促进剂并用。

(3) 补强填充剂。内胎胶料应有较低的定伸应力和扯断永久变形,在高温长时间老化下应能保持较好的抗撕裂性能,因此配方中以选用软质炭黑及低结构炉法炭黑为宜。由于无机填充补强剂热稳定性好,在满足内胎使用要求的情况下,掺用一定比例无机填充补强剂,胶料的耐热性能则更佳。

(4) 软化剂。软化剂会降低硫化胶的耐热性及耐候性,应尽量少用。软化剂分子量较低时,易迁移渗出或挥发,导致硫化胶变硬,扯断伸长率降低,胶料老化,因此应选取分子量大、软化点高、最好是在硫化时能起聚合作用而形成弹性体的软化剂,如石油树脂、古马隆树脂等。该类软化剂对胶料有补强作用,并可以改善胶料的耐热性能。

(5) 防老剂。内胎在实际生产和储运过程中,除了须经受行驶过程中的高温作用外,也不可避免地常常经受日晒雨淋天候老化的作用,因此防老剂品种的选用对提高内胎实际使用寿命具有重要意义。防老剂按其作用机理的不同,可分为物理防老剂和化学防老剂。由于 SBR 的耐臭氧性能较差,因此物理防老剂,如石蜡也是必不可少的。

据试验,防老剂 A, D, JOI 等苯基萘胺类防老剂耐候性较好,试样在伸张状态下起始裂纹发生较早,但发展缓慢;而 4010 等对苯

作者简介 程锐,男,47 岁。高级工程师。毕业于华南理工大学,橡胶制品专业。3 项科技成果分别获得市科技成果二等奖,省科技成果三等奖和市科技成果四等奖。已发表论文 11 篇。

二胺类防老剂前期耐老化性能极好,但后期裂纹发展速度较苯基萘胺类防老剂的快。应用 AW,RD 等酮胺类防老剂的试样,裂口发生早且发展速度快。因此,内胎配方中防老剂以苯基萘胺类防老剂与对苯二胺类防老剂并用较好。

试验配方见表 1。

表 1 试验配方

配方组分	配 方 编 号			
	1#	2#	3#	4#
NR	70	70	70	70
SBR	30	30	20	20
BR	0	0	10	10
半补强炭黑	30	35	30	10
低结构高耐磨炭黑	0	0	0	25
填料	15	10	10	10
软化剂	5	7.5	6.5	5.5
其它	12.7	12.6	8.1	8.5
总计	162.7	165.1	160.1	163.5

2 结果与讨论

2.1 胶料物理机械性能

不同配方胶料的物理机械性能试验结果见表 2。

表 2 室内小配合试验胶料物理机械性能

性 能	配 方 编 号			
	1#	2#	3#	4#
LH-II 型硫化仪				
t_{90} ,min	12.4	11.9	15.5	10.9
t_{90} ,min	18.4	25.6	30.3	23.2
邵尔 A 型硬度,度	51	51	52	51
300%定伸应力,MPa	5.2	4.7	4.4	3.7
拉伸强度,MPa	24.5	21.8	20.7	23.9
扯断伸长率,%	630	670	676	760
扯断永久变形,%	23	25	18	21
撕裂强度,N·mm ⁻¹	67.8	71.2	83.3	113.3
老化后性能变化率,%	-27	-26	-15	-21

由表 2 可以看出,NR 与 SBR 并用的 1# 和 2# 配方,胶料拉伸强度和定伸应力都较

高。定伸应力高对内胎的使用不利,加之 SBR 主链上的丁二烯结构大部分是反式-1,4-结构,又有苯环,故生热高(约为 NR 的 2 倍)。NR,SBR 和 BR 三胶并用,虽然拉伸强度有所降低,但只要炭黑等原材料配合恰当,仍可获得较好的物理机械性能。另外,BR 滞后损失和生热低,这对改进滤胶和胎筒挤出工艺性能以及降低橡胶制品在多次变形下的生热、永久变形具有重要意义。根据上述综合性能,拟以 4# 配方进行试生产。

2.2 胶料工艺性能

实际试生产采用 11# 密炼机(140L/20r)混炼,投料顺序如下:生胶^{2min}→细料、 $\frac{1}{2}$ 炭黑^{2min}→ $\frac{1}{2}$ 炭黑^{2min}→软化剂^{4min}→排胶。

胶料混炼工艺对胶料的物理机械性能,特别是耐老化性能影响较大,其中尤以加油顺序对分散度影响最大,油类软化剂会降低胶料粘度,不利于炭黑分散。如油和炭黑同时加入,则很容易出现炭黑结团现象。炭黑结团的混炼胶切面粗糙,无光泽,硫化胶的拉伸强度很低,但定伸应力高,门尼粘度也高,老化性能很差。

在 254mm 挤出机上滤胶,滤胶时胶料生热较低,滤胶速度较快,滤胶后在开炼机上加硫黄。

内胎胎筒采用 203mm 挤出机挤出,挤出的胎筒尺寸稳定,收缩率很小,胎坯表面光滑,无胶料焦烧现象。

2.3 成品内胎物理机械性能

内胎硫化条件:160℃×5min,排气时间:9.00-20 内胎 2.5min,6.00-12 内胎 40s。成品内胎物理机械性能见表 3。

表 3 表明,成品内胎各项物理机械性能均达到或超过国家标准规定要求。经与 9.00-20 外胎配套进行耐久性试验,行驶至 79h,外胎破坏,内胎却没损坏,内胎与外胎无粘连现象。用该配方试制了一批内胎,经有关运输单位实际使用,反映良好,大大改善了

表 3 成品内胎物理机械性能

物理性能	GB7036—89	规格	
		9.00 - 20	6.00 - 12
邵尔 A 型硬度,度	—	46	45
300 %定伸应力,MPa	—	3.2	3.2
拉伸强度,MPa	≥14.7	19.1	19.8
扯断伸长率,%	≥550	745	752
扯断永久变形,%	—	23	24
撕裂强度,N·mm ⁻¹	—	97.8	93.0
100 ×24h 热老化后			
300 %定伸应力,MPa	—	5.1	5.5
拉伸强度,MPa	—	17.5	18.5
扯断伸长率,%	—	600	603
扯断永久变形,%	—	19	18
老化后性能变化率,%	—	- 26	- 25
接头强度,MPa	≥8.4	9.3	14.0
胶垫与胎身粘合强度,kN·m ⁻¹	≥3.5	8.6	6.8
有底座气门嘴与胶垫粘合强度,kN·m ⁻¹	≥3.5	12.6	—
无底座气门嘴与胶垫粘合强度,N	—	12.6	186.5
热拉伸变形,%	≤25	14.0	15.2
脆性(- 40)	无裂纹	无裂纹	无裂纹

内胎胀大及粘外胎现象。

用性能。

3 结论

(1) NR/ SBR/ BR 三胶并用生产内胎,生产工艺性能较好,并可改善成品内胎实际使

(2) 合理选择软化剂品种和用量以及以苯基萘胺类防老剂与对苯二胺类防老剂并用,可较好地改善内胎的耐老化性能。

第九届全国轮胎技术研讨会论文