

均匀剂 HA1 和 HA2 在子午线轮胎气密层中的应用

廉杰

(桦林轮胎有限责任公司 157032)

赵素合 白国春

(北京化工大学材料科学与工程学院 100029)

刘燕生

(北京轮胎厂 100085)

摘要 研究了均匀剂 HA1 和 HA2 对 NR/CIIR(共混比 30/70)共混胶料的加工性能、物理性能及微观形态结构的影响,并与国外同类产品 40MS 进行对比试验。结果表明,均匀剂 HA1 和 HA2 可改善橡胶相混合均匀性,提高胶料的加工流动性、分散均匀性、尺寸稳定性及自粘性;另外,还可缩短混炼时间,减缓胶料的硫化速度,延长焦烧时间,从而提高了胶料的加工安全性,对胶料的其它物理性能无不良影响,综合性能优于国外同类产品 40MS。

关键词 均匀剂, NR, CIIR, 子午线轮胎气密层, 工艺性能, 物理性能, 相态

均匀剂 HA1 和 HA2 是北京化工大学研制的新品种^[1],系由多种活性聚合物组成的混合物,主要用于无内胎子午线轮胎气密层 NR/CIIR 共混胶料中,提高 NR 和 CIIR 胶料的混合均匀性,并在不影响胶料物理性能的前提下改善混炼胶的加工性能。为更直观地反映均匀剂 HA1 和 HA2 的特性,选择国外同类产品 40MS 进行平行对比试验。

1 实验

1.1 原材料

NR(RSS20[#]),马来西亚进口烟胶片;CIIR(Bayer-1240),德国拜耳公司产品;炭黑 N660,天津炭黑厂产品;均匀剂 40MS 和 C₄ 石油树脂,德国 S. S. 公司产品;均匀剂 HA1 和 HA2,北京化工大学研制;其它配合剂均为市售工业品。

1.2 试验配方

NR 30;CIIR 70;硬脂酸 2;氧化锌 4;硫黄 0.5;促进剂 TMTD 1;促进剂 DM 1.5;C₄ 石油树脂 5;炭黑 N660 60;操作油 3;均匀剂(变品种) 4。

1.3 混炼工艺

胶料的混炼工艺见表 1。

表 1 密炼机混炼工艺

加料顺序	加压时间/s	累计时间/s
生胶、均匀剂	40	40
炭黑、硬脂酸、氧化锌、 操作油等	90	130
清扫、排料	40	170

工艺条件:转速 80 r·min⁻¹,压砵压力 0.35 MPa,排料温度 120~130。母胶停放 24 h 后,在实验室于速比为 1:1.4 的 300 mm×150 mm 开炼机上加硫黄和促进剂。

1.4 测试仪器与方法

橡胶及配合剂的混炼在英国法雷尔公司制造的 1.57 L 密炼机中进行。

硫化胶的耐老化性能用 401 型老化试验箱测试,测试条件为 100℃×24 h;压缩疲劳温升用 Ys-25 型压缩疲劳试验机测试;损耗因子和弹性模量用 MDR-2000 型试验机测试。

硫化特性采用 MDR-2000 型试验机测试,温度 151℃,门尼焦烧测试温度 130℃;混炼胶的门尼粘度和门尼松弛用 MV-2000 型试验机测试,测试条件:100℃下预热 1 min,转动 4 min,应力松弛 60 s;混炼功率由密炼机仪表读出。

作者简介 廉杰,男,35 岁。讲师。硕士。主要从事橡胶工艺专业的教学和配方设计工作。已发表论文 4 篇。

混炼胶的 T 型试样粘合强度用美国 Instron-1178 型万能材料试验机测试(拉伸速度 $10\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$),试样制备见文献[1]。

共混胶料的微观形态结构通过日本日立制作所生产的 H800-1 型透射电镜(TEM)和国产 XSB-02 型光学显微镜观察,TEM 试样采取 OsO_4 染色、冷冻超薄切片;光学显微镜试样系常温切片,经 2.5 % 的高锰酸钾单面染色而得,切片厚度约 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ [2,3]。

1.5 T 型剥离试样制备

将混炼胶在速比 1:1.25 的开炼机上均匀下片,辊温控制在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,胶片厚度 2 mm ;胶片一侧贴氧化锌医用胶布作加强层,并裁成 $250\text{ mm}\times 25\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的胶条。将 2 片规格相同胶条的无氧化锌医用胶布一面对贴,加 27.2 N 的滚动压力(速度恒定)往返滚压 5 次。制成的试样按要求停放后进行测试。

2 结果与讨论

2.1 均匀剂对混炼胶加工性能的影响

2.1.1 对门尼粘度和应力松弛的影响

胶料的粘度对橡胶加工工艺有较大影响,高粘度的胶料流动性差、能耗高,给制品的加工带来一定的困难。均匀剂对混炼胶门尼粘度的影响如图 1 所示。

从图 1 可以看出,均匀剂 HA1, HA2 和 40MS 均降低了胶料的粘度,相比之下,HA1 的降粘效果稍差。这是因为均匀剂 HA2 中软化剂的相对分子质量较小,在橡胶分子中穿插渗透能力较强,有效地削弱了橡胶分子间的作用力,从而降低了橡胶的粘度;而均匀剂 HA1 中

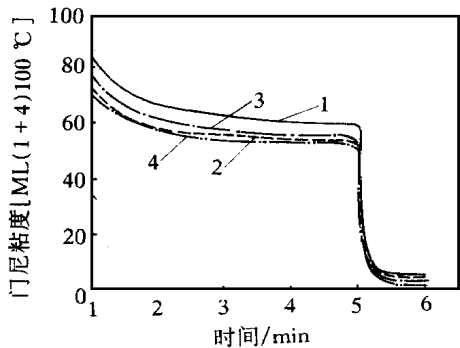


图 1 均匀剂对混炼胶门尼粘度的影响
1—空白;2—40MS;3—HA1;4—HA2

软化剂的相对分子质量较大,渗透能力较前者弱,故其降粘效果比均匀剂 HA2 和 40MS 略差。均匀剂 40MS 和 HA2 对胶料粘度的影响相近。

胶料的松弛时间是控制混炼胶质量的一个重要指标。它反映了胶料在加工过程中受到剪切力作用时弹性恢复的能力。根据图 1 中胶料停止剪切 60 s 后松弛曲线,将曲线转换成双对数坐标曲线,并用计算机对其进行线性回归,结果见图 2。由图 2 得到胶料的松弛因数 α (斜率)和 $\lg K$ (截距)值如表 2 所示。

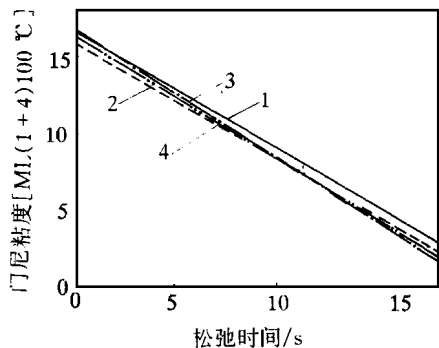


图 2 胶料门尼粘度与松弛时间的关系
注同图 1

表 2 加入不同均匀剂对混炼胶应力松弛的影响

项 目	均 匀 剂			
	空白	40MS	HA1	HA2
α	- 0.51	- 0.53	- 0.56	- 0.55
$\lg K(\text{门尼值})$	1.44	1.42	1.46	1.44

比较不同胶料的 α 和 $\lg K$ 可以发现,均匀剂可使胶料的 $\lg K$ 下降, α 的绝对值增大,即均匀剂可使胶料的松弛速度加快。从作用效果来看,均匀剂 HA1, HA2 和 40MS 相当。

2.1.2 对混炼功率的影响

在混炼过程中加入均匀剂可使混炼胶的转矩降低,而且在纯胶共混和炭黑混入阶段均能使胶料提前达到平衡转矩。这说明均匀剂确实起到了降低胶料粘度、促进分散均匀的作用。从混炼过程中温度的变化情况看,加入均匀剂胶料的混炼分散温度段明显低于空白胶料,从而提高了胶料的加工安全性,降低了混炼胶焦烧倾向。均匀剂对混炼能耗的影响见表 3。

由表 3 可见,3 种均匀剂在不同混炼时期的能耗均低于空白样。经计算,每得到 100 kg

表 3 均匀剂 HA1, HA2 和 40MS 对混炼
能耗的影响 kW · h

项 目	均匀剂			
	空白	40MS	HA1	HA2
混炼时间/ s				
0 ~ 40	0.098	0.096	0.094	0.097
40 ~ 130	0.503	0.480	0.486	0.478
130 ~ 170	0.650	0.632	0.635	0.624

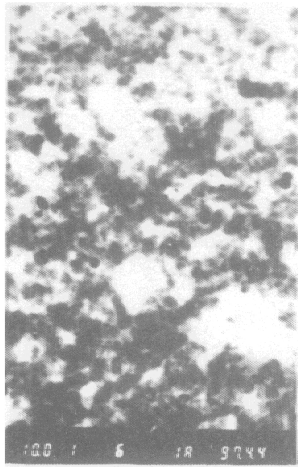
混炼胶的能耗(kW · h)依次是:空白胶料 101, 40MS 胶料 95.3, HA1 胶料 95.9, HA2 胶料 94.6。从混炼能耗的程度来看,均匀剂 HA1 和 HA2 的能耗接近或低于 40MS。

2.1.3 对炭黑分散性的影响

炭黑在橡胶中的分散程度是决定混炼胶质量的重要因素之一。炭黑分散不良时,会形成大的凝聚块。一方面影响胶料的粘弹性、降低

胶料的流动性,挤出时易破裂;另一方面,在外力作用下易形成应力集中,造成硫化胶物理性能下降。图 3 为通过电子显微镜观察到的加入均匀剂 HA2 的混炼胶与空白胶料中炭黑的分散状况。

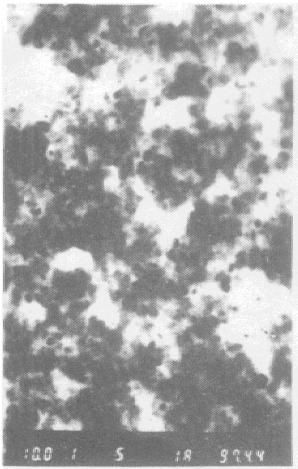
由图 3 可见,加入均匀剂 HA2 后炭黑聚集体的粒径明显减小,炭黑的分散均匀性提高。对混炼胶炭黑聚集集体粒径统计结果表明,空白胶料中炭黑聚集体的算术平均直径(*d*)约为 170 nm,加入 4 份均匀剂 HA2 的混炼胶中炭黑聚集体的 *d* 约为 90 nm,与炭黑 N660 相当。这主要有两方面的因素造成:一是炭黑和橡胶分子之间的界面因均匀剂中低聚树脂分子的存在而粘合性增强,在机械剪切力作用下增大了



(a) 空白(放大 1 万倍)



(b) 空白(放大 5 万倍)



(c) 加入 4 份均匀剂 HA2(放大 1 万倍)



(d) 加入 4 份均匀剂 HA2(放大 5 万倍)

图 3 均匀剂 HA2 对混炼胶炭黑分散性的影响

内摩擦力,从而使炭黑粒子受到更强的剪切作用,故炭黑聚集体的粒径减小;二是由于均匀剂中润滑剂的作用使炭黑粒子碰撞聚集的程度下降。

2.1.4 对胶料自粘性的影响

胶料的自粘性是用生胶 T 型剥离试样的粘合强度表征的,粘合强度大的胶料自粘性好。目前还没有统一的理论来解释橡胶的粘合机理,但普遍认为粘合作用是接触面间产生物理或化学分子结合的结果。均匀剂对胶料自粘性的影响如图 4 所示。

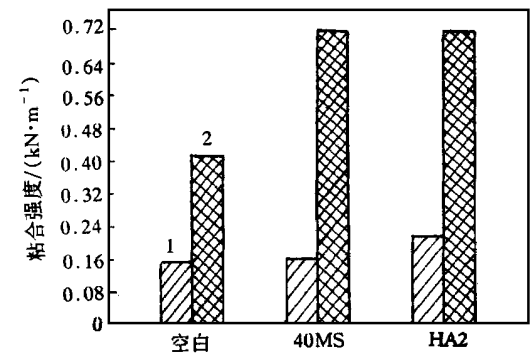


图 4 均匀剂对混炼胶自粘性的影响
1—停放 2 h;2—停放 24 h

由图 4 可以看出,空白胶料与加入 40MS 和 HA2 的胶料停放 2 h 后的粘合强度分别为 0.15,0.16 和 0.22 $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$;停放 24 h 后的粘合强度分别为 0.41,0.72 和 0.72 $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。由此可见,均匀剂 40MS 和 HA2 均能提高胶料的自粘性,其中加入均匀剂 HA2 胶料的初粘性优于 40MS。

均匀剂对胶料自粘性的影响主要是由于穿插于橡胶分子间的均匀剂分子降低了胶料接触面间的界面张力,增大了橡胶分子(同种或异种)间的扩散渗透能力,从而提高了胶料的界面结合强度。

2.2 均匀剂对胶料物理性能的影响

均匀剂对硫化胶弹性模量和损耗因子的影响如图 5 所示。由图 5 可见,与空白胶样相比,均匀剂使胶料的转矩减小,即弹性模量降低, $\tan\delta$ 值增大,即损耗模量增大。从损耗模量增大的幅度来看,均匀剂 40MS 的增幅最大,HA1 和 HA2 次之。

根据图 5 得到的胶料正硫化时间和硫化速度,测得混炼胶的硫化特性如表 4 所示。

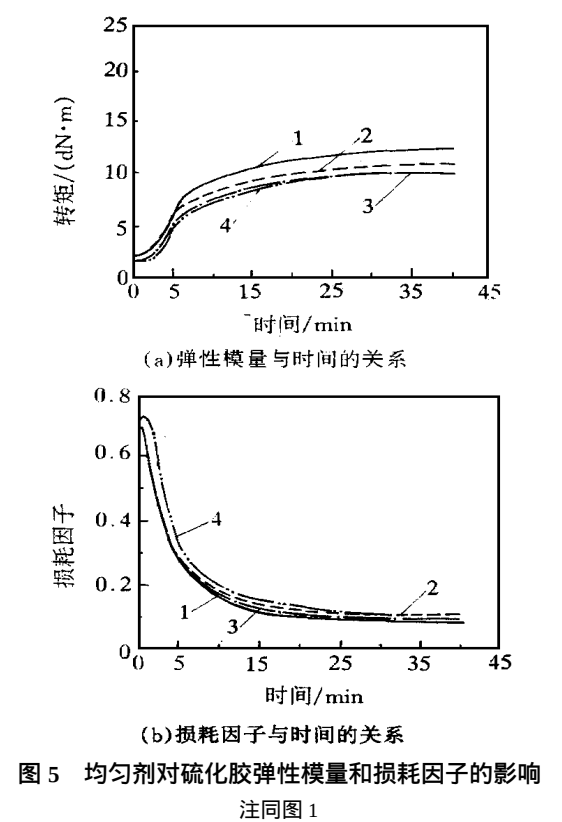


图 5 均匀剂对硫化胶弹性模量和损耗因子的影响
注同图 1

表 4 混炼胶的硫化特性				
项 目	均 匀 剂			
	空白	40MS	HA1	HA2
门尼粘度计测试				
t_5/min	5.8	7.6	6.2	6.4
t_{35}/min	7.4	10.1	8.0	8.2
$(t_{35}-t_5)/\text{min}$	1.6	2.5	1.8	1.8
硫化仪测试				
t_{10}/min	1.9	2.5	2.0	2.0
t_{90}/min	17.8	17.8	19.7	19.0
$(t_{90}-t_{10})/\text{min}$	15.9	15.3	17.7	17.0

由表 4 可以看出,3 种均匀剂均能延长胶料的焦烧时间,相比之下,均匀剂 HA1 和 HA2 使胶料的 t_5 略有延长,而 40MS 延长程度较大。从 $(t_{35}-t_5)$ 看,加入均匀剂 HA1 和 HA2 硫化胶的硫化速度比空白样略有延迟,而 40MS 延迟程度较大;从 $(t_{90}-t_{10})$ 看,加入均匀剂 40MS 胶料的硫化速度与空白样基本一致,而 HA1 和 HA2 对胶料的硫化速度有一定的减缓作用。

由此可见,均匀剂 HA1 和 HA2 可延长焦烧时间,从而提高了胶料的加工安全性,但使得胶料的硫化速度略有降低。

均匀剂对硫化胶物理性能的影响如表 5 所

表 5 均匀剂对硫化胶物理性能的影响

项 目	均 匀 剂											
	空白			40MS			HA1			HA2		
硫化时间(151)/ min	20	30	50	20	30	50	20	30	50	20	30	50
邵尔 A 型硬度/ 度	67	68	68	62	64	63	66	67	66	66	67	66
100 %定伸应力/ MPa	3.0	3.4	3.3	2.3	2.2	2.2	2.7	2.8	2.8	2.6	2.8	2.8
300 %定伸应力/ MPa	9.4	9.5	10.0	6.6	6.4	6.9	8.6	8.2	8.1	7.9	8.1	8.5
拉伸强度/ MPa	10.7	10.6	10.6	10.6	10.2	10.5	10.9	10.8	11.5	10.7	10.5	10.9
扯断伸长率/ %	350	360	330	530	510	520	400	420	420	430	420	410
扯断永久变形/ %	10	12	10	20	18	18	14	14	14	14	16	12
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	—	34	—	—	35	—	—	36	—	—	36	—
回弹值/ %	—	19.5	—	—	17.7	—	—	18.0	—	—	18.2	—
密度/ (Mg·m ⁻³)	—	1.146	—	—	1.140	—	—	1.141	—	—	1.140	—
100 ×24 h 老化后												
邵尔 A 型硬度/ 度	—	71	—	—	66	—	—	70	—	—	70	—
100 %定伸应力/ MPa	—	4.3	—	—	2.9	—	—	3.8	—	—	3.6	—
300 %定伸应力/ MPa	—	—	—	—	7.8	—	—	—	—	—	—	—
拉伸强度/ MPa	—	10.5	—	—	10.0	—	—	11.0	—	—	10.0	—
扯断伸长率/ %	—	270	—	—	440	—	—	320	—	—	340	—
扯断永久变形/ %	—	8	—	—	12	—	—	8	—	—	8	—
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	—	35	—	—	35	—	—	34	—	—	33	—
回弹值/ %	—	20.0	—	—	18.2	—	—	18.2	—	—	17.0	—

示。由表 5 可见,3 种均匀剂对硫化胶的拉伸强度和撕裂强度基本无影响,但回弹值略有下降。与空白胶样对比,均匀剂 40MS 使硫化胶的 100 %和 300 %定伸应力下降 30 %,扯断永久变形提高约 73 %,扯断伸长率提高近 50 %,硬度略有下降;均匀剂 HA1 和 HA2 使硫化胶的 100 %和 300 %定伸应力下降约 13 %,扯断永久变形提高约 27 %,扯断伸长率增大 24 %,对硬度基本无影响。

另外,从表 5 中老化前后胶料的物理性能对比结果来看,均匀剂对橡胶的老化能起到一定的防护作用,其中,均匀剂 40MS 和 HA2 的防老化效果较 HA1 好。这说明均匀剂除可提高混炼胶分散均匀性外,其某些成分也可起到防老化作用。

均匀剂对硫化胶动态压缩疲劳性能的影响如表 6 所示。由表 6 可以看出,与空白样相比,加入均匀剂 40MS 胶料的压缩形变、压缩永久变形及疲劳温升均比空白样明显增大;均匀剂 HA1 的压缩形变略低于空白样,疲劳温升增高;均匀剂 HA2 也使压缩形变、压缩永久形变及疲劳温升增大,但增幅低于均匀剂 40MS。

通过以上对比可以看出,均匀剂 HA1 和 HA2 对物理性能的影响程度明显小于 40MS,尤其在胶料的定伸应力、扯断永久变形及疲劳生热方面。

表 6 均匀剂对 NR/ CIIR 硫化胶动态压缩疲劳性能的影响

项 目	均 匀 剂			
	空白	40MS	HA1	HA2
静压缩率/ %	30.00	31.33	27.82	29.49
初动压缩率/ %	18.87	22.98	18.92	21.65
终动压缩率/ %	19.63	24.74	20.19	22.66
压缩永久变形/ %	2.67	2.82	2.60	2.75
疲劳温升/	27.0	31.0	28.0	29.0

2.3 均匀剂对共混胶料微观形态结构的影响

采用光学显微镜和透射电镜观察 NR/ CI-IR 共混胶的形态结构,结果如图 6 和 7 所示。

由图 6 和 7 可见,均匀剂 HA1, HA2 和 40MS 均能起到降低 NR 分散粒径、提高分散均匀性的效果。从透射电镜照片可以看出,加均匀剂 HA1 胶料中的 NR 区域尺寸略大于加均匀剂 40MS 的胶料,但从胶料分散的均一性角度看,均匀剂 HA1 略好于 40MS。

3 结论

在 NR/ CIIR 混炼胶中加入均匀剂 HA1 和 HA2,可降低相界面张力差值,提高相界面间不同分子间的渗透和扩散能力,从而改善橡胶相混合均匀性,提高胶料的加工流动性、尺寸稳定性、分散均匀性及自粘性;还可使胶料的混炼时间缩短,焦烧时间延长,能耗下降,对胶料的其

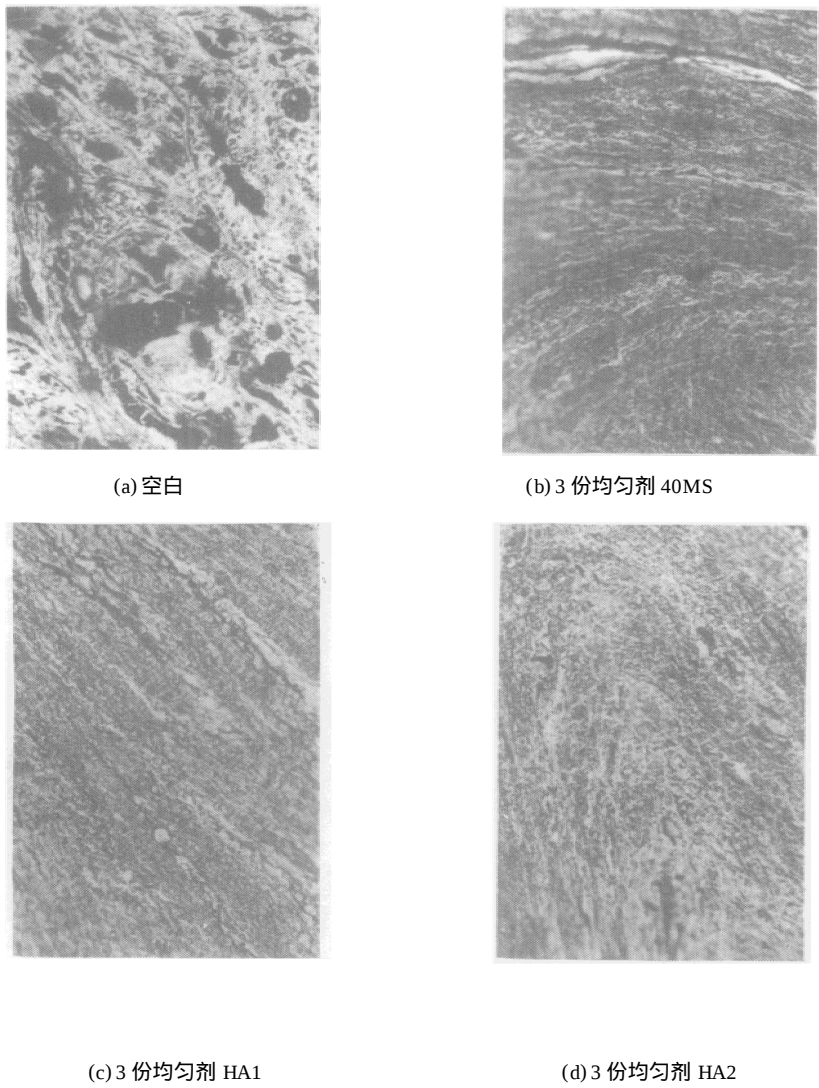


图 6 NR/ CIIR(共混比 30/ 70) 共混胶料形态结构(高锰酸钾染色,放大 40 倍)

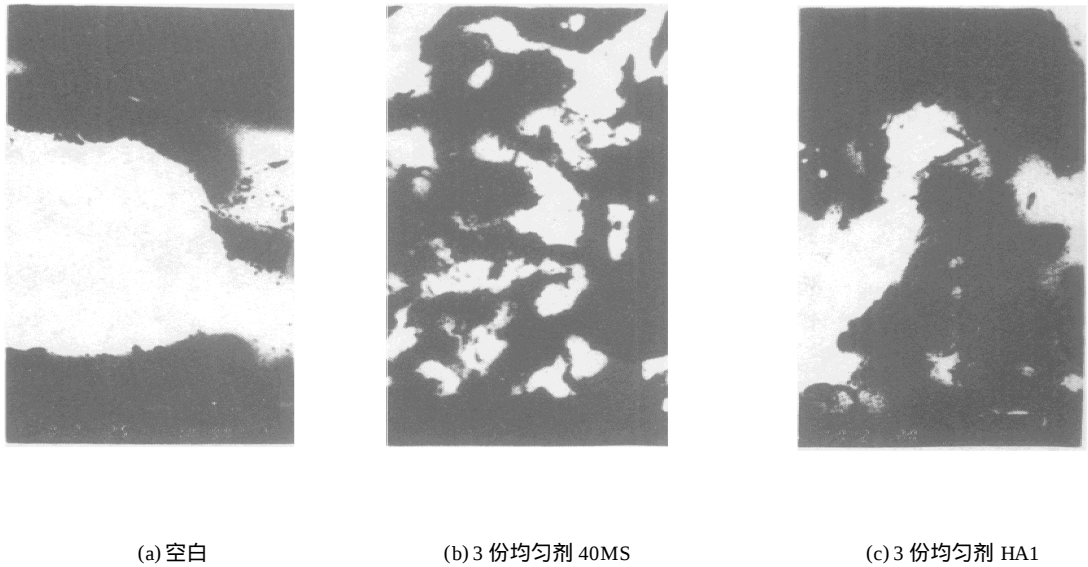


图 7 NR/ CIIR(共混比 30/ 70) 共混胶料透射电镜照片(OsO_4 染色,放大 2 500 倍)

它物理性能无不良影响,综合性能优于国外同类产品 40MS。

参考文献

- 1 廉杰. 无内胎子午胎均匀剂的研制:[学位论文]. 北京: 北京化工大学, 1997

- 2 谢其昌,潘美,王梦蛟. 用高锰酸钾染色法研究橡胶并用机械互混相结构形态. 橡胶工业, 1990, 32(11), 678
- 3 谢其昌. 研究高聚物共混物相结构形态的新方法及其在共混研究中的应用. 合成橡胶工业, 1992, 15(4), 246 ~ 248

第十届全国轮胎技术研讨会论文

荣成国泰轮胎有限公司靠名牌 建设带动企业腾飞

荣成国泰轮胎有限公司通过实施名牌战略、重视产品设计和狠抓产品质量,使九大系列 400 多种规格的成山牌轮胎不仅声誉和销路好,而且多次被中国保护消费者基金会评为“消费者信得过产品”,被国家质量检验协会推荐为“国产品”,被中国名牌商品介绍委员会评为“中国名牌商品”。国家统计局、国家情报信息发布中心和中国生产力协会联合组织的市场调查的结果表明,成山牌轮胎在 1996 和 1997 年连续 2 年全国产销量排名第一,是当前国内轮胎市场最具竞争力的产品。在 1995 年国际消费者权益维权活动中,企业被国家统计局、国家技术进步评估中心评定为“公众形象优良企业”。

在长期的生产经营中,荣成国泰轮胎有限公司牢牢把握市场的脉搏,针对轮胎市场供大于求、竞争激烈的局面,有的放矢,在产品设计上大胆创新,突出优势,坚持研制一代、储存一代、生产一代、打响一代的原则,以用户需求为己任,始终围绕市场转,时刻给用户一种产品质量好、价格优的全新感受。

为了实施名牌战略,该企业每年在产品方面都投入大量财力、人力和物力,不仅专门成立了轮胎开发中心,而且坚持培养与引进相结合的原则,建立起了一支作风素质好、技术水平高的优秀专业设计队伍。除了每年从大专院校吸收优秀人才以外,还从建立起来的设计队伍当中选派德才兼备的科技人员出国学习或到高校深造,使他们更新知识、开阔视野,提高研制和设计能力。该企业购买了先进的电脑辅助设计系统,以全国各地销售信息网络和业务办事处从市场调查反馈的信息为依据,采用国际最先进的 PDEP 和 RCOT 设计理论指导轮胎设计,逐步改进产品的设计,使其最终成为名牌

产品。

该企业每年推出的 30 多种规格的轮胎均已成为畅销货,特别是为桑塔纳 2000 型轿车设计制造的 195/60HR14 新花纹子午线轮胎,以其平顺、稳定、舒适、宁静、阻力小和低油耗等优点而深受用户欢迎,产品质量达到了国际先进水平。在九大系列 400 多种规格的聚酯系列子午线轮胎中,有八大系列 50 多种规格的产品先后获得省及国家级科技成果二、三等奖。30 万套半钢子午线轮胎技术开发项目获 1998 年度山东省科技开发一等奖,是威海地区唯一获此殊荣的项目。

荣成国泰轮胎有限公司在重视产品设计的同时,还注重在生产过程中狠抓产品质量。每年都提出新目标和新课题,使质量意识渗透到每位职工的心中,落实到每道工序、每个岗位。公司先后购买了先进的拉力试验机、耐久性试验机、X 光检验机等检测设备,建立起包括原材料进厂、产品加工及产品出厂等一整套检测体系。制定了严格的企业内控标准,从车间、班组到每个机台,形成了专职兼职相结合的重重检测把关体系,层层负责、道道把关,确保每条出厂的轮胎都能够成为优质产品。

建厂 22 年来,该企业超常规、大发展,使产值和利税平均每年以 37.8% 和 38.1% 的速度递增,企业由建厂初期的 23 间破草房、总资产 48 万元的手工作坊发展成为现在的占地 80 多万 m^2 、总资产 22 亿多元、年生产能力 600 多万套轮胎的集设计、生产和销售于一体的大型工业集团。自 1994 年起,连续 5 年蝉联世界轮胎 50 强,并由第 32 位上升到第 28 位。企业也先后获得了“科技进步先进企业”、“化工百强企业”、“中国明星企业”以及“利税十强企业”和“质量信得过企业”等荣誉称号。

(山东成山橡胶集团《成山报》社
王茂生供稿)