

通过改进配方提高载重轮胎的耐久性能

Fred Ignatz Hoover, Byron H To

(Flexsys America L. P.)

摘要:随着轮胎生产成本的不断上涨,最大限度地提高载重轮胎的耐久性能比以往更具重要意义。提高耐久性能需要轮胎有良好的初始里程、最少的胎冠脱空以及优良的翻新价值。相关的两个学科是工程、设计和配合,本工作涉及的是后者。在配方设计中主要考察胶料的生热、耐热性能、耐候性能、抗崩花/掉块性能和胶-镀黄铜钢丝的粘合性能。本研究中胎冠、胎面底层(胎冠基部)、胎侧以及帘布胶胶料中采用半有效硫化体系和有效的抗降解剂。钢丝胶胶料需增加粘合剂和粘合增进剂以获得最佳粘合效果及良好的屈挠寿命。在胎面底层胶中减小炭黑用量,增大硫化剂用量可使效果最佳。

中图分类号: TQ336.1 文献标识码: B 文章编号: 1006-8171(2001)01-0045-05

现今的大型载重轮胎,需要承受越来越大的负荷和越来越高的速度,加之不断上涨的轮胎成本,促使载重轮胎,不论是斜交轮胎还是子午线轮胎的耐久性备受关注。

为了最大限度地提高耐久性能,轮胎产品必须达到以下要求: 良好的初始里程(高耐磨)以及最少的胎冠脱空。这些性能很大程度上取决于高质量的胎冠和胎面底层(胎冠基部); 翻新价值——应至少可翻新 3~4 次。要满足这类要求,胎面底层、帘布层和胎侧部分的耐久性至关重要。

怎样才能达到这些要求呢? 简而言之,有两种基本技术手段: 工程和设计。这包括优化轮胎基础设计和帘线性能,这方面的内容不在本文讨论范围之内。配合。通过调整配合体系可极大地提高轮胎的耐久性能,这是本工作所要探讨的问题。通过配合,网状结构并配以防老剂使胶料具有长效性,可保证轮胎在使用过程中性能基本保持不变。网状结构是通过硫化体系和抗硫化返原剂形成的,可使轮胎各项性能得到保证。抗氧剂、抗臭氧剂、抗疲劳剂和长效抗降解剂等各种防老剂的共混物对轮胎耐久性能也各有不同的贡献。

1 配合简述

通过配方设计优化载重轮胎性能有 5 个主

要考虑因素。

(1) 生热

过度生热常导致轮胎爆破或胎冠脱空。在检测轮胎生热最大的部位——胎肩时,这些问题明显地反映出来。胎肩是轮胎最厚的部位,它是包括胎冠和胎面底层的横断面最大的部位。很显然,生热最大的部位即是孔隙或鼓泡最初产生的部位——胎肩中部。随着热量不断积累,孔隙会导致爆胎或扩展到胎冠/胎面基部——胎体的界面,以至胎冠脱空。

(2) 耐热性

硫化体系和抗降解剂都是优化耐热性能的关键因素,对最大生热部位也是至关重要的。耐热性不仅是使用时而且也是翻胎时需考虑的因素。

(3) 耐候性

耐候性更多地取决于抗降解剂的选择,但适当的硫化体系也能提高耐热和抗氧化性能。选择抗降解剂组合时,其环境效应也应重点考虑。

(4) 抗崩花/掉块性能

尽管抗崩花/掉块性能在美国可能算不上一个问题,但对于路面不平整的地区仍是需考虑的因素。随着州际高速公路网的不断完善,更需要关注轮胎在采矿和非公路场合下使用时的抗崩花/掉块性能。

(5) 橡胶-镀黄铜钢丝粘合性能

橡胶-镀黄铜钢丝粘合性能对于带束层和胎体大多用钢丝加强的子午线轮胎尤其重要。在配方选择时,硫化体系、粘合剂和抗硫化返原剂都是重要因素。在最终确定配方时,特别是希望能长期使用及多次翻新时,老化后的粘合效果更多依赖于硫化体系的选择。

以上各因素将分别简要地加以论述,并推荐不同配合量以获得最佳优化性能。

2 生热和耐热性能

在大多数配合中生热和耐热性能互为补充,但达到的效果是一样的。因此,对于视生热为关键因素的各轮胎部件,例如胎冠和胎冠基部或胎面底层,这两项需一同考虑。

本研究所采用的胎冠胶基本配方如下:NR 100;炭黑 N330 50;操作油 5;氧化锌 5;硬脂酸 2;防老剂 6PPD 2。

载重子午线轮胎所用橡胶体系范围较宽,从 100 %NR 到多种并用胶(如 NR/BR 并用比为 70/30、NR/SBR 并用比为 75/25、NR/SBR/BR 并用比为 55/25/20),然而只要 NR 是主要胶种,就符合这个 NR 胎冠胶配方的配合原则。

本工作的目的是为了阐明硫化体系变化所带来的影响。所要评价的硫化体系见表 1。

表 1 5 种不同硫化体系的组成 份

组 分	体系 1	体系 2	体系 3	体系 4	体系 5
硫黄	2.5	1.5	1.5	2.5	2.5
促进剂 NS	0.6	1.5	0.6	0.6	0.6
DTDM	0	0	0.6	0	0
HTS	0	0	0	2	0
BCF-MX	0	0	0	0	0.75

注:体系 1—普通硫化体系;体系 2—高促进剂/低硫黄(半有效硫化体系);DTDM—硫化剂(半有效硫化体系);HTS—后硫化稳定剂,二水合六亚甲基-1,6-二硫代硫酸二钠盐;BCF-MX—抗硫化返原剂,1,3-双甲基亚氨基柠檬酸苯酯。

多年来,在橡胶工业中仲胺类硫化体系例如 DTDM 的应用一直有争议。但由于 DTDM 在加工、硫化和热老化性能方面的良好平衡,我们将其列入本研究范围以作对比。

不同硫化体系对硫化工艺、硫化特性及胶

料物理性能的影响见表 2。由表 2 可以看出,半有效硫化体系能保证胶料具有更好的加工安全性及更短的硫化时间(更快的硫化速度)。大多数情况下,这是所期望得到的性能组合,也是这类硫化体系的特性。由胶料物理性能可以看出,半有效硫化体系可赋予胶料优异的抗硫化返原性能,这可从过硫后定伸应力保持率和硫化仪转矩下降情况来衡量。普通硫化体系通过添加后硫化稳定剂 HTS 或抗硫化返原剂如 BCF-MX,抗硫化返原性能也可得到改善,而不会牺牲疲劳性能。

由表 2 还可以看出,老化前普通硫化体系的胶料在耐疲劳性能方面显出优势。加入后硫化稳定剂也能提高未老化胶的耐疲劳性能。而正如所预料的,半有效硫化体系降低了胶料的耐疲劳性能。

耐热性和耐老化性能是通过 100 两个老化阶段的拉伸强度保持率和扯断伸长率保持率来说明的。半有效硫化体系的胶料耐热老化性能明显提高,这与其存在高含量双硫或单硫交联键有关。添加后硫化稳定剂或抗硫化返原剂对胶料热氧老化性能没有明显影响。但对提高硫化胶的耐热性能非常有效。半有效硫化体系胶料有优良的耐热性能,而后硫化稳定剂和抗硫化返原剂硫化体系在过硫状态下更为有效。

由胶料抗撕裂性能测试结果可以看出,后硫化稳定剂 HTS 是唯一能够明显提高胶料抗撕裂性能的体系,原因是其生成了混合交联键。这种混合交联键是由 $-S_x-(CH_2)_6-S_x-$ 聚合物键构成的。这些键具有抗硫化返原性,并且经证实胶料强度和抗撕裂性能的提高幅度取决于交联键的长度和柔性(交联网络理论)。

硫黄、促进剂与后硫化稳定剂 HTS 和抗硫化返原剂 BCF-MX 的适当并用能最有效地消除热效应。硫黄/促进剂/HTS 硫化体系形成的初始网络具有稳定性,不易返原。当硫化返原作用导致交联网络降解时,BCF-MX 能通过交联补偿加以稳定。

3 胎面底层(胎冠基部)胶配合

载重轮胎的胎面底层可能是受生热影响最

表 2 不同硫化体系对硫化特性及
胶料物理性能的影响

项 目	体系 1	体系 2	体系 3	体系 4	体系 5
门尼焦烧 $t_5(125)$ /					
min	26.5	31.4	40.5	20.4	25.1
硫化仪数据(150)					
t_{90} / min	13.4	10.5	12.5	17.0	13.3
硫化胶性能(150 × t_{90})					
邵尔 A 型硬度/ 度	59	59	61	59	60
100 %定伸应力/ MPa	2.19	2.15	2.44	2.30	2.50
300 %定伸应力/ MPa	11.36	11.68	12.56	11.20	12.29
拉伸强度/ MPa	27.63	28.86	28.86	24.93	28.21
扯断伸长率/ %	595	593	574	536	573
疲劳寿命 ¹⁾ / 万次	14.8	9.4	8.0	17.0	15.0
固特里奇屈挠试验 ²⁾					
温升/	67	69	66	65	79
断裂时间/ min	8.8	13	18	12	16
撕裂力(裤型)/ N	7.4	7.7	8.2	17	7.5
100 ×24 h 老化后					
拉伸强度保持率/ %	97	97	98	95	98
扯断伸长率保持率/ %	81	88	75	80	79
100 ×48 h 老化后					
疲劳寿命 ¹⁾ / 万次	8.1	5.1	5.0	10.0	8.5
拉伸强度保持率/ %	86	93	92	85	87
扯断伸长率保持率/ %	86	72	89	85	84
固特里奇屈挠试验 ²⁾					
温升/	50	25	63	62	36
断裂时间/ min	16	25	26	17	>30
撕裂力(裤型)/ N	4.7	1.8	5.0	8.7	4.5
100 ×72 h 老化后					
拉伸强度保持率/ %	75	89	83	73	74
扯断伸长率保持率/ %	71	67	75	69	72
150 ×10 t_{90} 过硫条件下硫化胶性能					
邵尔 A 型硬度/ 度	63	64	61	63	62
100 %定伸应力/ MPa	2.03	2.72	2.65	2.81	2.88
300 %定伸应力/ MPa	10.92	13.66	13.01	12.16	13.17
拉伸强度/ MPa	23.8	26.66	26.35	24.6	27.50
扯断伸长率/ %	541	498	518	526	550
100 %定伸应力					
保持率/ %	93	127	109	122	115
拉伸强度保持率/ %	86	92	91	99	97
扯断伸长率保持率/ %	91	84	90	98	95
疲劳寿命 ¹⁾ / 万次	13.2	10.7	9.5	15.0	14.5
固特里奇屈挠试验 ²⁾					
温升/	64	42	73	65	50
断裂时间/ min	10	26	27	19	>30
撕裂力(裤型)/ N	2.6	6.7	7.0	12.0	3.0
硫化返原(降低 2 个单位转矩)/ min					
150	29	>60	>60	>60	>60
180	2.7	3.6	3.9	9.5	10.5

注:1) 孟山都疲劳-破坏试验,100 %应变;2) 试样尺寸 286 mm ×0.225 mm,温度 100 。

明显的部位。这归因于胎面底层的位置(在肩部),且低生热胎面底层胶体积越大越可降低整个轮胎的温度。因此,轮胎这一部位的生热大幅度下降可使轮胎耐久性极具开发潜力。

降低胎面底层胶料的生热有两种可行的方法:改进硫化体系——前面已经讨论过;降低炭黑用量——细节参见文献。

为了减小胶料的生热并同时保证其它性能,必须保持其模量。本研究已证实通过添加其它硫化剂提高模量是有效的。减小 10 份炭黑用量,胶料生热明显下降,采用高促进剂/低硫黄或 DTDM 半有效硫化体系模量也可得到保持。另外,炭黑用量不变而采用抗硫化返原剂 BCFMX 也可以降低胶料生热。

4 抗崩花/掉块性能

胎冠和胎面底层胶料配方都影响着胎面的抗崩花/掉块性能。NR 或 NR 与 BR,SBR 等并用常可得到最佳的抗崩花/掉块性能。崩花/掉块会导致胎冠脱空或严重磨损,从而影响轮胎的使用寿命。

最近,在一系列 10.00 - 20 载重轮胎中发现在胎冠和胎面底层胶料中加入少量预处理纤维素纤维可以大大提高载重轮胎的抗崩花/掉块性能。

5 翻新(适合)性

轮胎的耐久性是可与翻胎次数相联系的,而这在很大程度上取决于 4 个轮胎部件的耐久性能。

(1)胎面底层

我们已经研究过获得高性能/耐用的胎面底层胶的方法,降低生热和优良的耐热性能对其使用寿命贡献极大。

(2)带束层(多用镀黄铜钢丝)

要达到带束层胶料苛刻的性能标准,需要若干因素或附加条件:

- ® 适度高硫黄用量(与胎冠相比);
- ® 使用粘合增进剂(钴盐);
- ® 使用高用量抗降解剂(TMQ,6PPD)以提高胶料耐疲劳性能;

® 用白炭黑部分替代炭黑以提高胶料粘合性能;

® 用粘合剂(间苯二酚给予体/亚甲基给予体)提高老化前后的胶料粘合性能或延长其使用寿命。在不影响蒸汽和/或盐水老化粘合效果的情况下,也可改变其它组分用量(例如增大胶含量)。

高硫黄用量会导致胶料的抗硫化返原性能极差,硫化胶性能下降以致胶料的生热升高。另外,含有间苯二酚的粘合体系常带有毒性。最近有研究表明,出现了可替代这类粘合体系而不会明显影响胶料粘合性能的体系。表3示出了不同粘合体系对钢丝胶粘合性能的影响。由表3可以看出,BCF-MX和HTS并用,除了如前面所提到的可以提高胶料抗硫化返原性能外,还可以提高胶料粘合强度。通过并用HTS/BCF-MX,胶料的抗硫化返原性和网络的稳定性,特别是老化后胶料的稳定性可得到改善,胶料的抽出力保持率比树脂体系高。

表3 HTS/BCF-MX对钢丝胶性能的影响

项 目	配方1	配方2	配方3
配方组分用量/份			
NR母炼胶	162.9	162.9	162.9
白炭黑	15.0	0	0
间苯二酚	2.0	0	0
粘合剂A	3.0	0	0
后硫化稳定剂 HTS	0	0	1.0
抗硫化返原剂 BCF-MX	0	0	0.5
钢丝抽出力/N			
未老化	350	303	325
105 ×3 d 热老化后	200	230	210
121 ×2 d 蒸汽老化后	265	150	245

注:NR母炼胶配方:NR 100;炭黑 45;氧化锌 8;硬脂酸 1.2;防焦剂 CTP 0.2;促进剂 TMQ 1;防老剂 6PPD 1;促进剂 DZ 1;不溶性硫黄 4。

(3) 胎体

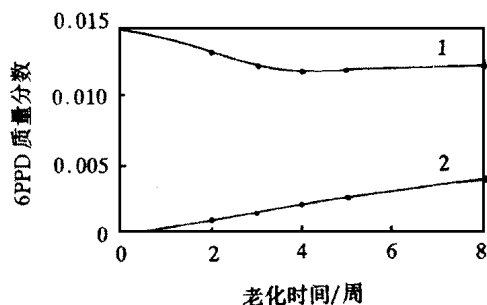
优良、稳定、耐用的胎体胶可以通过以下措施获得:

改进硫化体系(前面已经讨论过);

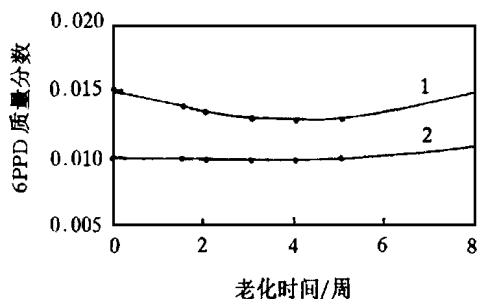
增大帘布胶中防老剂的用量,特别是抗臭氧剂/抗氧化剂,例如 6PPD/TMQ 的用量,可以使其起到胎冠和胎侧防老剂“储存器”的作用。当轮胎某一部位的某些防老剂被消耗时,

“储存器”就会对其进行补充。应该指出,无论防老剂在何处加入,它们确实趋向于在整个轮胎中平衡分布。图1示出了防老剂 6PPD 从胎侧到胎体的扩散或迁移。帘布胶中防老剂 6PPD 用量的改变明显地反映出“储存器”效应(见图2)。这些试验进一步证实了前面的论断。

结合型防老剂 6QDI(N-苯基-N⁴1,3-二甲基丁基-对醌二亚胺)是一种新近商业化的化学



(a) 胎体中无抗臭氧剂



(b) 胎体中加 3.0 份抗臭氧剂

图1 抗臭氧剂在胎体和胎侧中的扩散

25 下老化。1—胎侧;2—胎体

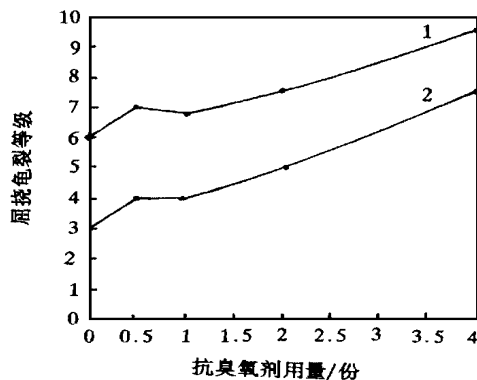


图2 胎体“储存器”概念轮胎试验结果

1—道路试验;2—机床试验

品,在硫黄硫化二烯类橡胶中显示出多功能性。胶料硫化后,聚合物中有一定比例的 6QDI 无法抽提出来。其中一部分 6QDI 转化为 6PPD,无法抽提的部分是其与聚合物或炭黑或与两者产生了化学结合。我们对用 6QDI 或 PPD 防护的胶料进行了加速老化试验,先经恒分抽提后进行热空气老化。不同防老剂体系的配方组成见表 4,老化试验结果见图 3。由图 3 可以看出,含有 6QDI 的胶料老化后的性能保持率提高。在户外试验条件下,使用结合型防老剂的胶料也比 PPD 和 TMQ 并用的胶料性能有明显提高,表明 6QDI 和 6QDI/TMQ 并用适用于户外老化试验。另一方面,混炼过程中 6PPD

的生成有利于抗臭氧剂及时有效地对胶料加以防护。与 6QDI 有关的研究进展详细录于其它资料中。经试验证明,结合型防老剂能提高胶料耐老化性能,尤其是在腐蚀性环境中。

表 4 不同防护体系配方组成

组 分	配方编号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NR 母炼胶	162	162	162	162	162	162	162	162	162	162
硫黄	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
促进剂 NS	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
6QDI	0	2	0	4	0	2	0	4	2	2
6PPD	2	0	4	0	2	0	4	0	2	2
TMQ	0	0	0	0	1	1	1	1	0	1

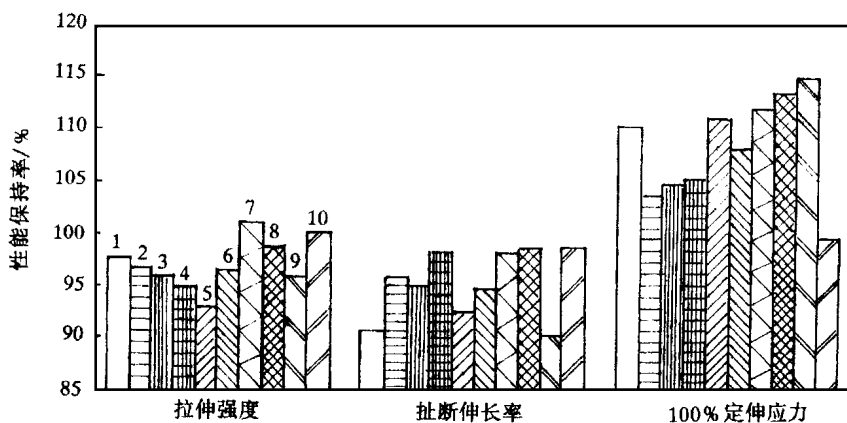


图 3 不同防护体系胶料室外老化 3 个月后的拉伸性能对比

1~10 为配方编号,见表 4

(4) 胎侧

采用有效的防老剂例如 6PPD 可长期保护胎侧免受臭氧和热老化侵袭。当然,还需配以适量的微晶蜡。胎体的 6PPD“储存器”和/或结合型防老剂例如 6QDI 进一步延长了胎侧的使用寿命。

6 结论

由以上研究可以得出:载重轮胎的耐久性能可以通过配方优化得以提高。这需要降低胎

冠和胎面底层胶的生热,提高其耐热性能,同时选择适宜的抗降解剂和专用材料(粘合用)以保证最佳的胎体和胎侧性能。轮胎耐久性能的提高表现在以下方面:

- ® 胎冠使用寿命更长;
- ® 胎冠脱空减少;
- ® 可翻新次数增多。

(朱 嘉摘译 李花婷校)

译自美国“Rubber Division 155th Spring Technical Meeting”, Paper No. 61

欢迎订阅 2001 年《橡胶工业》《轮胎工业》杂志!