

# 使用多功能新型助剂 提高水胎使用寿命

张 立<sup>1</sup>, 徐 静<sup>2</sup>, 张万清<sup>1</sup>, 马广军

(1. 鹤壁安黎环燕轮胎有限责任公司, 河南 鹤壁 456250 2. 鹤壁飞鹤橡胶有限公司, 河南 鹤壁 458000)

**摘要:** 试验配方中应用多功能新型助剂 PL-600和使用 DTDM部分替代硫黄与原生胶料进行对比试验, 试验结果表明: 试验配方与原生产胶料的胶料物理性能相差不大; 硫化返原率明显降低, 耐热老化系数较原生产胶料配方有所提高; 制成的成品水胎挺性好, 尺寸变化小, 使用次数明显提高。

**关键词:** 水胎; 配方设计; 返原率; 老化性能; 使用寿命

水胎目前仍为我国轮胎生产的主要硫化工具, 主要为立式、卧式硫化罐和四立柱式硫化机所使用。目前, 我公司自从使用 CIR作为水胎包皮胶后, 水胎的使用寿命明显延长, 但在水胎使用后期, 水胎易出现变薄、发软现象, 分析其原因是水胎胶料老化所致。在水胎配方中生胶使用的是综合性能较优的 100% NR 硫化体系采用传统硫化体系, 采用这样的配方设计, 胶料的耐热老化性能和动态性能降低, 即使加入大量防老剂也无济于事。另外, 胶料在贮存中易喷霜, 影响胶与胶之间的粘合, 且在高温下硫化易产生返原。硫化返原加速了 NR水胎的老化, 致使水胎在使用后期易出现变薄、发软现象, 如果此时定型操作不当, 水胎容易由于伸展不均而引起打褶, 直接影响轮胎外观质量。

返原多发生在橡胶采用硫黄硫化的场合, 当其硫化网络结构在硫化过程中经受不了高温而断链时, 就会出现以物理性能下降为特征的返原。产生返原一般与三种因素有关: (1)胶种。有些胶种 (NR IR IIR)最易产生返原, 表现为拉伸强度、定伸应力和硬度等性能指标下降, 而扯断伸长率增大, 表面发粘。(2)交联结构。返原跟交联结构密切相关, 只发生在硫黄交联的场合。同时也与硫黄用量有关。因为随着硫黄用量的增加, 交联网络中多硫键的数量增多, 单硫键和双硫键的数量则相应减少。从键能衡量, 单硫键 > 双硫键 > 多硫键。所以硫黄用量越多, 则多硫键的含有率越高, 越容易产生返原。(3)交联或断联。橡胶硫化曲线过了平坦期后会出现两种不同的走

势, 一种由断联占主导地位, 导致返原; 另一种继续以交联为主, 则出现硬化发脆的倾向。

综上所述, 为最大限度的降低硫化返原现象和提高胶料的耐热老化性能, 必须从改变生胶体系中的 NR 减少硫黄用量和应用抗返原剂三方面入手。针对我公司实际情况, 在试验配方中应用多功能新型助剂 PL-600和使用 DTDM部分替代硫黄与原生胶料进行了对比试验。

## 1 实验

### 1.1 原材料

NR 3#烟片胶, 越南产品; DTDM 河南同发化工有限公司产品; PL-600 浙江黄岩化工有限公司产品; 其它原材料均为轮胎生产常用材料。

### 1.2 基本配方

原生产胶料配方: NR 100 炭黑和补强填充剂 65; 硫黄和促进剂 2.9; 芳烃操作油 5; 活性剂 7; 防老剂 4010NA和 RD 3.5 其它 3 合计 186.4

试验胶料配方为: NR 100 炭黑和补强填充剂 65; 硫黄 1.3 DTDM和促进剂 1.2 芳烃操作油 5; 活性剂 7; 防老剂 4010NA和 RD 3.5 其它 3 合计 186.0

试验胶料配方 2 NR 100 炭黑和补强填充剂 65; 硫黄 1.3 DTDM和促进剂 1.2 PL-600 3.5 芳烃操作油 5; 活性剂 7; 防老剂 4010NA和 RD 3.5 其它 3 合计 189.5

### 1.3 主要设备和仪器

XK160 mm×320 mm型开炼机, 广东湛江橡胶

机械厂产品；GK270密炼机，湖南益阳橡胶机械厂；XK660型压片机，大连第一橡胶机械厂产品；45 平板硫化机，新乡橡塑机械厂产品；R100E型硫化仪、F200E型电子拉力机，北京友深电子仪器厂产品；ST-CN热空气老化箱，南通宏达试验仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料采用开炼机混炼，加料顺序为：生胶→防老剂、氧化锌和硬脂酸→炭黑→芳烃油→促进剂和硫黄→薄通后加大辊距下片备用。

大配合试验胶料一段混炼采用 GK270 密炼机进行混炼，转子转速为  $40\text{ r}\cdot\text{m}\cdot\text{in}^{-1}$ ，二段混炼采用 75L密炼机进行混炼，转子转速为  $30\text{ r}\cdot\text{m}\cdot\text{in}^{-1}$ 。

一段混炼工艺：生胶、小料 $\xrightarrow{40\text{ s}}$ 炭黑 $\xrightarrow{125^{\circ}\text{C}}$ 油 $\xrightarrow{140^{\circ}\text{C}}$ 提砣 $\xrightarrow{155^{\circ}\text{C}}$ 排料。

二段混炼工艺：一段母胶加促进剂，时间为

$5\text{ m}\cdot\text{in}$

在 XK660型压片机上加硫黄。试样在平板硫化机上进行硫化。

1.5 性能测试

胶料的各项物理机械性能测试按相应国家标准进行。

2 结果与讨论

为改善水胎胶料的抗硫化返原性和耐热老化性能，试验配方 1中使用 0.6份 DIDM代替 1份硫黄，以减少多硫键的含有率。试验配方 2在试验配方 1基础上加入 3.5份 PL600 增加胶料的抗硫化返原性，提高胶料的定伸应力，改善胶料的动态性能及耐热性能。

2.1 小配合试验

小配合试验结果如表 1所示。

表 1 水胎胶料小配合试验结果

| 项目                            | 原生产配方 |      | 试验配方 1 |      | 试验配方 2 |      |
|-------------------------------|-------|------|--------|------|--------|------|
| 硫化性能 (143℃)                   |       |      |        |      |        |      |
| M <sub>L</sub> /(N· m)        | 0.83  |      | 0.74   |      | 0.77   |      |
| M <sub>H</sub> /(N· m)        | 2.84  |      | 2.93   |      | 2.94   |      |
| t <sub>10</sub> /min          | 6.67  |      | 9.92   |      | 10.52  |      |
| t <sub>30</sub> /min          | 13.88 |      | 15.65  |      | 16.98  |      |
| V <sub>2</sub>                | 13.85 |      | 17.24  |      | 15.22  |      |
| 硫化性能 /(165℃)                  |       |      |        |      |        |      |
| M <sub>L</sub> /(N· M)        | 0.81  |      | 0.67   |      | 0.72   |      |
| M <sub>H</sub> /(N· M)        | 2.85  |      | 92.84  |      | 2.96   |      |
| t <sub>10</sub> /min          | 2.05  |      | 2.52   |      | 2.58   |      |
| t <sub>30</sub> /min          | 4.52  |      | 4.32   |      | 4.55   |      |
| V <sub>2</sub>                | 40.54 |      | 55.55  |      | 50.00  |      |
| M <sub>t(16)</sub>            | 2.6   |      | 2.65   |      | 2.80   |      |
| 硫化返原率 Rt                      | 12.64 |      | 8.76   |      | 7.14   |      |
| 硫化条件 (143℃× min)              |       |      |        |      |        |      |
| 300%定伸 /MPa                   | 20    | 30   | 20     | 30   | 20     | 30   |
| 拉伸强度 /MPa                     | 6.8   | 7.2  | 7.6    | 7.6  | 7.7    | 7.9  |
| 拉断伸长率 /%                      | 22.4  | 22.1 | 23.0   | 23.3 | 21.8   | 22.9 |
| 永久变形 /%                       | 580   | 570  | 575    | 570  | 565    | 565  |
| 邵尔 A型硬度 /度                    | 36    | 38   | 33     | 34   | 32     | 30   |
| 撕裂强度 /( kN· m <sup>-1</sup> ) | 53    | 55   | 54     | 56   | 50     | 56   |
| 老化 (100℃× 24h)                |       |      |        |      |        |      |
| 300%定伸 /MPa                   | 34.9  |      | 36.3   |      | 36.5   |      |
| 拉伸强度 /MPa                     | 8.8   |      | 9.6    |      | 10.2   |      |
| 拉断伸长率 /%                      | 20.3  |      | 22     |      | 22.0   |      |
| 永久变形 /%                       | 525   |      | 525    |      | 515    |      |
| 邵尔 A型硬度 /度                    | 40    |      | 35     |      | 33     |      |
| 老化系数 / %                      | 61    |      | 60     |      | 61     |      |
|                               | 0.85  |      | 0.87   |      | 0.88   |      |

注：硫化返原率 Rt计算是以 165℃×60min硫化曲线下降率表示。R 值越小，说明胶料的抗硫化返原性能越好。M 为 时的转矩，在本试验中取值是 16min时的转矩。

从表 1可以看出, 试验胶料与原生产胶料相比, 300%定伸应力、撕裂强度有所提高, 扯断强度、扯断伸长率和硬度基本相当, 抗硫化返原率和老化系数有明显改善。使用 DDM的胶料不喷霜, 不污染, 焦烧时间长, 胶料贮存稳定性好, 而且硫化胶物理机械性能良好。使用多功能新型助剂

PL600其特点是, 当硫化返原发生时, 产生对热稳定的碳—碳交联键, 以补偿断裂的多硫交联键, 从而使硫化胶的交联密度和物理性能保持不变, 还明显改善生热性和抗爆破等动态性能。

2 2 车间大配合试验

水胎胶料车间大配合试验结果如表 2所示。

表 2 水胎胶料大配合试验结果

| 项目                            | 原生产配方 |      | 试验配方 1 |      | 试验配方 2 |      |
|-------------------------------|-------|------|--------|------|--------|------|
| 硫化性能 (143℃)                   |       |      |        |      |        |      |
| M <sub>L</sub> /(N° m)        | 1 070 |      | 1 070  |      | 1 080  |      |
| M <sub>H</sub> /(N° m)        | 2 930 |      | 2 970  |      | 2 930  |      |
| t <sub>10</sub> /min          | 79    |      | 725    |      | 855    |      |
| t <sub>90</sub> /min          | 1617  |      | 1441   |      | 1641   |      |
| V <sub>2</sub>                | 11 23 |      | 14 35  |      | 13 39  |      |
| 硫化性能 (163℃)                   |       |      |        |      |        |      |
| M <sub>L</sub> /(N° m)        | 1 040 |      | 0 980  |      | 0 980  |      |
| M <sub>H</sub> /(N° m)        | 2 869 |      | 2 859  |      | 2 830  |      |
| t <sub>10</sub> /min          | 2 38  |      | 2 22   |      | 2 38   |      |
| t <sub>90</sub> /min          | 4 88  |      | 4 32   |      | 4 58   |      |
| V <sub>2</sub>                | 41 09 |      | 48 38  |      | 46 15  |      |
| M <sub>t16</sub>              | 2 66  |      | 2 68   |      | 2 69   |      |
| 硫化返原率 R <sub>t</sub> %        | 11 43 |      | 9 53   |      | 7 57   |      |
| 硫化条件 (143℃× min)              |       |      |        |      |        |      |
| 300%定伸 /MPa                   | 20    | 30   | 20     | 30   | 20     | 30   |
| 拉伸强度 /MPa                     | 6 2   | 7 2  | 7 2    | 7 3  | 7 5    | 7 8  |
| 拉断伸长率 %                       | 21 5  | 21 7 | 23 1   | 23 2 | 21 9   | 22 7 |
| 永久变形 %                        | 580   | 570  | 580    | 575  | 600    | 575  |
| 邵尔 A型硬度 /度                    | 30    | 36   | 30     | 28   | 28     | 26   |
| 邵尔 A型硬度 /度                    | 52    | 57   | 51     | 56   | 49     | 57   |
| 撕裂强度 /( kN° m <sup>-1</sup> ) |       | 30 6 |        | 33 4 |        | 34 3 |
| 老化 100℃× 24h(143℃× 30min)     |       |      |        |      |        |      |
| 300%定伸 /MPa                   |       | 8 9  |        | 8 6  |        | 9 3  |
| 拉伸强度 /MPa                     |       | 20 0 |        | 22 8 |        | 22 2 |
| 拉断伸长率 %                       |       | 525  |        | 550  |        | 550  |
| 永久变形 %                        |       | 36   |        | 36   |        | 36   |
| 邵尔 A型硬度 /度                    |       | 61   |        | 60   |        | 59   |
| 老化系数 %                        |       | 0 85 |        | 0 94 |        | 0 94 |
| 老化 100℃× 48h(143℃× 30min)     |       |      |        |      |        |      |
| 300%定伸 /MPa                   |       | 9 1  |        | 8 9  |        | 9 3  |
| 拉伸强度 /MPa                     |       | 19 8 |        | 22 0 |        | 22 1 |
| 拉断伸长率 %                       |       | 530  |        | 540  |        | 550  |
| 永久变形 %                        |       | 44   |        | 34   |        | 40   |
| 邵尔 A型硬度 /度                    |       | 62   |        | 60   |        | 61   |
| 老化系数 %                        |       | 0 85 |        | 0 89 |        | 0 93 |
| 老化 100℃× 72h(143℃× 30min)     |       |      |        |      |        |      |
| 300%定伸 /MPa                   |       | 8 7  |        | 8 6  |        | 9 4  |
| 拉伸强度 /MPa                     |       | 17 3 |        | 19 7 |        | 20 1 |
| 拉断伸长率 %                       |       | 500  |        | 520  |        | 515  |
| 永久变形 %                        |       | 42   |        | 36   |        | 34   |
| 邵尔 A型硬度 /度                    |       | 62   |        | 60   |        | 61   |
| 老化系数 %                        |       | 0 70 |        | 0 77 |        | 0 79 |

2 3 轮胎成品试验

用胎面胶试验配方分别生产了 7.50-16-14 PR外胎与 185/60R14外胎,并进行了室内试验和实际里程试验,试验结果见表 4。

表 4 成品试验结果

| 项目                              | 斜交轮胎胎面胶   |           | 半钢子午线轮胎胎面胶 |           |
|---------------------------------|-----------|-----------|------------|-----------|
|                                 | 试验配方      | 生产配方      | 试验配方       | 生产配方      |
| 室内试验                            |           |           |            |           |
| 耐久性能 /h                         | 160       | 145       | —          | —         |
| 高速试验通过速度 /(km·h <sup>-1</sup> ) | 130       | 120       | 230        | 220       |
| 试验结果 /(km·mm <sup>-1</sup> )    | 平均耗磨 5000 | 平均耗磨 4600 | 平均耗磨 9200  | 平均耗磨 8700 |
| 实际里程试验 (1000条)                  | 肩空 3条     | 肩空 12条    | 侧鼓 2条      | 侧鼓 5条     |

由表 4可知,分散剂 FS97 应用于斜交轮胎

外胎与半钢子午线轮胎外胎胎面中是可行的。室内试验的高速性能和耐久性能均有不同程度的提高,实际里程试验的耐磨性能有所提高,且能减少三包退赔率。

3 结论

1. 分散剂 FS97用于斜交轮胎和半钢子午线轮胎胎面胶中,可以明显提高混炼胶中炭黑分散等级,降低压缩升温和阿克隆磨耗,强伸性能有一定的提高。
2. 分散剂 FS97用于斜交轮胎和半钢子午线轮胎胎面胶中,可明显提高成品轮胎的耐久性能、高速性能,提高轮胎在实际使用过程中的耐磨性能,减少在实际使用过程中的三包退赔率。

(上接第 14页)

从表 2可以看出,试验结果与小配合试验结果基本吻合。试验胶料的硫化返原性和老化性能均优于原生产配方。

2 3 成品水胎试验

根据以上试验结果,采用了试验配方 2批量投入生产。经过一段时间使用后,实验胶料制作的成品水胎挺性好,10天内未发现厚薄不均和发软现象。经实际测量,新试水胎的尺寸变化不大,没有由于定型不当造成胎里打褶现象,使用次数

也有明显提高,由原先的每条 150次提高到现在的每条 200次左右。

3 结论

1. 试验配方中使用 DTDM部分替代硫黄和多功能新型助剂 PL-600 改善了交联结构,明显提高了胶料的抗硫化返原性和耐热老化性能。
2. 使用试验配方制作的成品水胎,使用寿命明显提高,由原来的每条 150次提高到 200次左右。

TVS轮胎计划扩产

作为印度农业和工业轮胎的主要生产商,TVS轮胎公司计划投资 430万美元提升其位于印度南部城市马杜赖轮胎厂的产能,使轮胎及内胎生产能力提高 12%,这将使 TVS轮胎公司在东南亚轮胎出口地位进一步提高。

TVS轮胎公司现在年生产能力为 1100万条轮胎。2007年公司策略重点是加强轮胎出口方面,这使得 2007~2008年度轮胎出口额从 2006~2007年度 910万美元提高到 1220万美元,提升了 16%,轮胎产品销售到包括英国在内的近 60多个国家。

陈维芳

BERU提供轮胎压力监测系统

近日,车辆工程专家 BERU f i system向兰博基尼的 Murcà lagó和 Gallardo两款车型提供数字轮胎压力监测系统 (TMS)。BERU f i systems公司鉴于摩托运动车辆方面的研究经验,并基于成功安装在奥迪和宝马等车辆的 BERU轮胎安全系统 (TSS),成功研发了数字轮胎压力监测系统。根据美国最新的轮胎压力安全法案的要求,数字压力监测系统可安装在 Murcà lagó和 Gallardo车辆上(美国政府强制其本国地区出售的乘用车和轻型载重汽车比选装一个压力检测系统)。

邵建文