

用对芳香聚酰胺纤维改善载重轮胎抗崩花掉块性能

R. N. Datta

(Teijin Twaron 公司)

摘要:当硫黄硫化 NR 胶料暴露于热老化环境中时,物理性能和使用性能发生了重大变化。这些变化与原有交联结构的改变直接相关。如通常在硫化载重轮胎和工程机械轮胎时遇到的过硫化过程中所看到的,分解反应往往占主导地位,而且交联密度和物理性能下降。该过程导致高生热,最终影响了轮胎的主要性能,如耐屈挠、耐切割和抗崩花掉块性能。因此,轮胎工业不断努力改进耐切割和抗崩花掉块性能,同时保持高水平的产品质量和使用性能。橡胶工业通过改变填料、优化硫化体系或改变聚合物品种及其并用比,研制一些配方来改善轮胎耐切割和抗崩花掉块性能,但要以牺牲滞后、生热和屈挠性能为代价。本文概括介绍一些实用方法,重点介绍一种使用对芳香聚酰胺(Twaron 和 Technora)短纤维改善耐切割和抗崩花掉块性能的方法。业已证实,在典型载重轮胎或工程机械轮胎胎面胶中添加 1~3 份对芳香聚酰胺可显著改善滞后和生热,从而降低滚动阻力。轮胎试验数据表明,轮胎使用性能获得显著改善,耐久性能提高 18%~22%,生热和滚动阻力分别降低 10%和 12%~24%。

中图分类号:U463.341⁺.3/.5;TQ342⁺.19

文献标识码:B

文章编号:1006-8171(2006)05-0286-06

尽管撕裂和崩花掉块最常发生在工程机械轮胎上,但在公路载重轮胎以及全天候轿车轮胎上也可看到这一现象。轮胎与锐利石块和路边石块反复接触使胎面胶撕裂、崩花掉块,使用寿命降低。

曾采用几种方法来改善耐切割和抗崩花掉块性能,每种方法都有其优点,但均要以牺牲轮胎其它重要性能,如滞后和生热等为代价。

用长纤维增强的弹性体已为人所熟知,但这种复合物主要限于用于轮胎特定部件,如胎体、带束层或冠带层。形状复杂的胶料,如胎面胶和胎面基部胶,无法用长纤维增强的弹性体制造。

本研究在典型载重轮胎胎面胶中使用对芳香聚酰胺短纤维以改善耐切割和抗崩花掉块性能,同时改善滞后、生热以及其它动态性能。将提供轮胎试验数据支持实验室试验得到的胶料性能优点。

1 实验

胶料采用促进剂 NS 和硫黄硫化体系硫化。在密炼机中进行一段混炼时加入氧化锌、硬脂酸、炭黑、芳烃油和防老剂。在非生产混炼段将聚(对亚苯基对二苯甲酰胺)(PPTA)、聚(间亚苯基异二苯甲酰胺)(MPIA)和共聚(对亚苯基/3,4'-氧

二亚苯基对二苯甲酰胺)(PP/ODPTA)(见图 1)加入密炼机中。表 1 示出了所用不同芳香聚酰胺纤维物理性能对比。表 2 和 3 示出了所用的配方(配方 1 为对比配方)。

1.1 混炼和硫化

在密炼机里用标准混炼方法制备母炼胶。将所需量的纤维加入胶料中,用充分的时间和转矩使纤维分散。在两辊开炼机上添加硫化剂,压炼方向保持不变,以使纤维获得最大限度的一致取向,然后割取样品胶片,在 160 °C 下模压硫化至 t_{90} 。

1.2 加工性能

用门尼粘度计(MV2000E 型)和无转子硫化仪(MDR2000EA 型)分别测量胶料的加工性能和硫化性能。

用 1445 型 Zwick 万能试验机按 ISO 37 方法测量硫化胶应力/应变性能。

其它物理性能试验方法如下。

硬度:ISO 48。

撕裂强度(圆弧形试样,1 mm 割口):ISO 34:1994。

DIN 磨耗:DIN 53516。

采用孟山都至损坏疲劳试验机在 3.5×10^5 kJ · m⁻³ 恒能量变形下测定至损坏疲劳性能。用

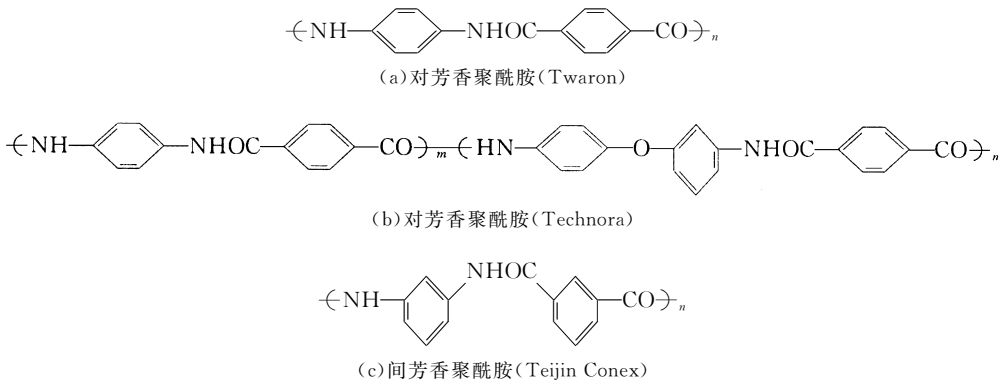


图 1 芳香聚酰胺 PPTA,MPIA 和 PP/ODPTA 的结构

表 1 不同芳香聚酰胺纤维物理性能对比

项 目	纤维品种		
	PPTA (Twaron)	MPIA (Conex)	PP/ODPTA (Technora)
杨氏模量/GPa	24~25	8~10	20~21
拉伸强度/MPa	2 400~3 000	600~700	3 000~3 250
拉伸伸长率/%	3~4	35~45	5~7

表 2 胶料配方份

组 分	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4	配方 5
NR(SMR CV)	80	80	80	80	80
BR(Buna CB10)	20	20	20	20	20
TOR Vestena-					
mer 8012	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
炭黑 N375	40	40	40	40	40
炭黑 N660	5	5	5	5	5
芳烃油	8	8	8	8	8
氧化锌	4	4	4	4	4
硬脂酸	2	2	2	2	2
防老剂 6PPD	2	2	2	2	2
MPIA					
CF(3 mm)	0	3	0	0	0
DCF(3 mm)	0	0	3	0	0
PP/ODPTA					
CF(3 mm)	0	0	0	3	0
DCF(3 mm)	0	0	0	0	3
促进剂 NS	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
硫黄	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3

注:CF 和 DCF 分别表示切断纤维和浸渍切断纤维。

自制的切割和崩花掉块试验机监控耐切割和抗崩花掉块性能。在 100 ℃下老化 2 天后,在轮胎行驶温度(70 ℃)下进行试验。动态力学试验在 Metravib 粘性分析仪上进行,试验条件为:60 ℃,15 Hz,1%DSA。

通过采用 Ellis 和 Welding 报道的方法在甲

表 3 炭黑减量的优化胶料配方份

组 分	配方 1	配方 6	配方 7	配方 8	配方 9
NR(SMR CV)	80	80	80	80	80
BR(Buna CB10)	20	20	20	20	20
TOR Vestena-					
mer 8012	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
炭黑 N375	40	38	38	38	38
炭黑 N660	5	5	5	5	5
芳烃油	8	8	8	8	8
氧化锌	4	4	4	4	4
硬脂酸	2	2	2	2	2
防老剂 6PPD	2	2	2	2	2
MPIA					
CF(3 mm)	0	1	0	0	0
DCF(3 mm)	0	0	1	0	0
PP/ODPTA					
CF(3 mm)	0	0	0	1	0
DCF(3 mm)	0	0	0	0	1
促进剂 NS	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
硫黄	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3

注:同表 2。

苯中溶胀来阐述硫化胶的结构。应用文献介绍的公式将获得的 V_r 值转换成门尼-里夫林弹性常数(C_1),最后转换成化学键浓度。应用其它文献报道的方法测定单、双和多硫键的比例。

1.3 室内和车队试验

用含有 PP/ODPTA(Technora) DCF 纤维的试验胎面胶翻新的轮胎进行室内试验。如前所述,胶料配方中添加了 3.5 份 PP/ODPTA。还用对比胎面胶制备了第 2 系列翻新轮胎。

新购买的轮胎为米其林 XZA295/R22.5。在一家著名的轮胎公司测量了生热、耐久性能和滚动阻力。滚动阻力和生热试验在直径为 1.71 m 的试验转鼓上进行。

滚动阻力是根据轮胎在 50% 的额定负荷下速度为 40,60,80 和 100 km·h⁻¹ 时的功率消耗测定的。在 80% 的额定负荷和 110 km·h⁻¹ 的速度下进行生热研究。将高温计探针插入胎肩(4 个点)和中心花纹沟胎面基部胶里的 6 个预定点测量温度。

在 110 km·h⁻¹ 速度下测量生热性能后,直接在 80% 额定负荷和 110 km·h⁻¹ 速度下进行直至破坏的耐久性试验。

将轮胎安装在 10 轮翻斗车上进行车队试验。每辆翻斗车的驱动轮位安装 2 条对比轮胎和 2 条试验轮胎。车队试验在主要用于主干道上长途运输的车辆上进行。试验从 2 月一直进行到 11 月。

胎面花纹深度用游标卡尺在两条中心及其外侧花纹沟内测量。记录所有轮胎的磨耗率。

2 结果与讨论

2.1 添加 MPIA 和 PP/ODPTA 的效果

如所预料,添加 MPIA 或 PP/ODPTA(无论是切断纤维还是浸渍切断纤维),都提高了最大扭矩,而且对焦烧、硫化时间或门尼粘度均无不良影响。表 4 示出了加工性能以及硫化仪数据。

表 4 加工性能和硫化仪数据

项 目	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4	配方 5
门尼粘度[ML(1+4)					
100℃]	47	48	46	48	48
硫化仪数据(160℃)					
M _L /(dN·m)	1.9	1.9	1.8	2.0	2.0
M _H /(dN·m)	15.4	16.4	16.7	16.9	17.1
t _{s2} /min	3.2	3.5	3.4	3.6	3.5
t ₉₀ /min	7.0	7.3	7.2	7.4	7.3

在典型载重轮胎胎面胶配方(见表 2)中添加短纤维提高了胶料的硬度和定伸应力,而对拉伸和撕裂性能没有重大影响。表 5 示出了相关数据,图 2 示出了短纤维对胶料撕裂强度和耐磨性能的影响。从图 2 可以看出添加短纤维对耐磨性能稍有正面影响。

短纤维对改善胶料的生热性能效果显著。MPIA(Conex)和 PP/ODPTA(Technora)均改善了胶料的动态屈挠生热性能,数据示于表 6。

表 5 不同胶料的物理性能

项 目	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4	配方 5
IRHD 硬度/度	64	70	70	68	68
50%定伸应力/MPa	1.1	3.4	4.2	3.8	4.2
100%定伸应力/MPa	2.0	3.9	4.4	4.1	4.4
拉伸强度/MPa	24.5	23.0	23.2	23.2	23.7
拉伸伸长率/%	570	520	500	510	495

注:硫化条件为 160℃×t₉₀。

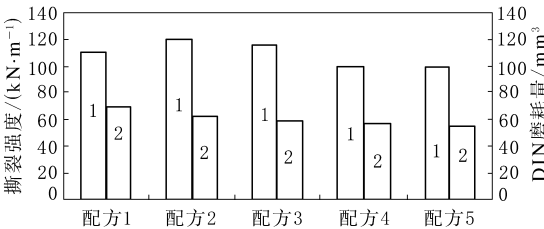


图 2 短纤维对胶料撕裂强度和耐磨性能的影响

1—撕裂强度;2—DIN 磨耗量。

表 6 100℃下固特里奇生热

项 目	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4	配方 5
温升/℃	82	57	49	56	53
永久变形/%	31	24	17	24	19

注:试验条件为负荷 11 kg,冲程 4.45 mm,时间 2 h。

2.2 用芳香聚酰胺短纤维替代部分炭黑优化定伸应力/硬度

通常,减小炭黑用量使硬度和定伸应力同时降低,而且炭黑用量减小到某一临界值时会对磨耗以及强度性能产生负面影响。如前所述,添加芳香聚酰胺短纤维同时提高了定伸应力和硬度,因此对耐磨性能有积极影响。具有不同的定伸应力和硬度难以对各体系进行对比,因此,我们的目的是用短纤维替代部分炭黑,使硬度和定伸应力保持不变,从而有效地对比动态性能。

根据优化模型研究结果,选用 1 份短纤维。表 3 示出了优化胶料配方。

如所预料的那样,用 1 份切断或浸渍切断纤维(MPIA 或 PP/ODPTA)替代 2 份炭黑,实际上使胶料的转矩、焦烧和硫化时间保持不变,有关数据示于表 7。从表 7 可见加工性能(门尼粘度)实际上未发生变化。

优化配方硫化胶的物理性能示于表 8。从表 8 可以看出,用短纤维替代炭黑的优化配方胶料

表 7 加工性能和硫化仪数据

项 目	配方 1	配方 6	配方 7	配方 8	配方 9
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	46	45	46	45	46
硫化仪数据(160 ℃)					
$M_L/(dN \cdot m)$	1.8	1.8	1.8	1.7	1.8
$M_H/(dN \cdot m)$	15.5	14.5	14.5	14.4	14.5
t_{s2}/min	3.2	3.5	3.7	3.6	3.7
t_{90}/min	7.0	7.3	7.5	7.4	7.4

表 8 硫化胶的物理性能

项 目	配方 1	配方 6	配方 7	配方 8	配方 9
IRHD 硬度/度	65	65	64	65	65
50%定伸应力/MPa	1.2	1.5	1.5	1.5	1.8
100%定伸应力/MPa	2.1	2.5	2.7	2.5	2.5
拉伸强度/MPa	25.5	25.0	24.2	26.0	25.0
拉伸伸长率/%	570	580	580	590	590

注:同表 5。

的硬度以及应力/应变性能未发生变化。对于撕裂和耐磨性能,短纤维有一定积极作用(见图 3)。

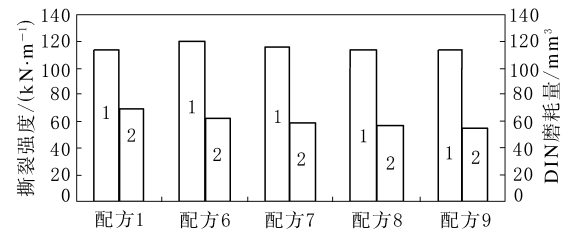


图 3 短纤维部分替代炭黑对胶料撕裂和耐磨性能的影响

注同图 2。

使用芳香聚酰胺短纤维最宝贵的特点是对生热以及粘弹性能反映的滞后性能的影响。有关数据示于表 9 和 10。值得强调的是使用 PP/ODP-TA(Technora), $\tan\delta$ 下降幅度达 20% 以上,表明载重轮胎的滚动阻力将获得显著改善。

在改进胎面胶配方中使用 PP/ODPTA(Technora DCF, 配方 9),也可提高割口增长试验的耐屈挠疲劳性能以及恒能量下测量的疲劳性能。从图 4 和 5 可以清楚地看出 Technora 短纤维的优点。

在自制试验机上测定了试样(配方 1 和配方 9)的抗崩花掉块性能。图 6 所示的效果是显著的。加入 1 份 PP/ODPTA(Technora DCF),损间从 14 天延长至 18 天,损坏等级分别为 2

表 9 100 ℃ 下固特里奇生热

项 目	配方 1	配方 6	配方 7	配方 8	配方 9
温升/℃	80	66	64	62	57
永久变形/%	30	22	21	20	11

注:同表 6。

表 10 粘弹性能

项 目	配方 1	配方 6	配方 7	配方 8	配方 9
弹性模量/MPa	7.52	7.70	7.38	7.44	7.01
粘性模量/MPa	1.03	1.01	0.91	0.88	0.74
$\tan\delta$	0.137	0.132	0.123	0.119	0.105
损耗模量/ MPa^{-1}	0.018 2	0.017 1	0.016 6	0.015 9	0.014 9

注:试验条件为温度 60 ℃,应变 1%,频率 15 Hz。

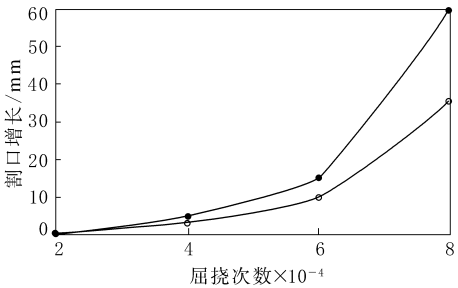


图 4 德墨西亚屈挠/割口增长
○—配方 9;●—配方 1。

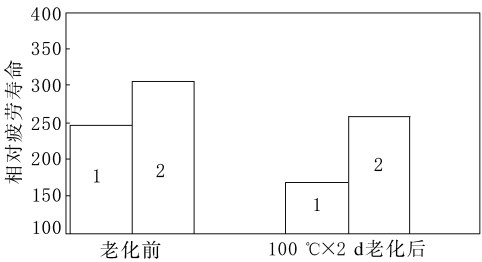


图 5 恒能量下至损坏疲劳性能
1—配方 1;2—配方 9。

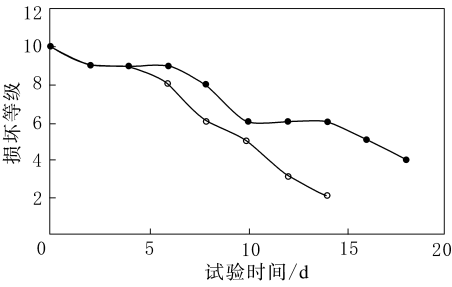


图 6 抗崩花掉块性能

试验温度为 70 ℃;老化条件为 100 ℃ × 2 d;碰撞次数为 50 次。○—配方 1;●—配方 9。

和 4。

最后,阐述了硫化胶结构,从而使硫化胶性能与网络结构相关。表 11 示出了具体数据。从表 11 可以看出,芳香聚酰胺能够形成网络,结果在相同硫化时间下部分多硫键转化为单硫键。这表明芳香聚酰胺短纤维,如 PPTA, MPIA 和 PP/ODPTA,能够参与硫化历程,从而为提高硫化胶性能铺平了道路。

表 11 交联键 ¹⁾ 类型分布					
交联键数量×10 ⁵ / (mol·g ⁻¹)	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4	配方 5
总交联键	5.20	5.22	5.30	5.33	5.40
多硫键	4.15	3.81	3.22	3.77	3.10
双硫键	0.88	0.92	1.01	0.95	1.10
单硫键	0.17	0.49	1.07	0.61	1.20

注:1)每克橡胶烃的交联键量。

2.3 轮胎试验结果

在驱动轴轮位进行的胎面胶耐磨性能试验结果示于图 7。从图 7 可以看出,加入 PP/ODPTA (Technora DCF)改善了胎面胶耐磨性能,显著提高了轮胎行驶里程。

除了改善胎面胶耐磨性能外,对比胎面磨损图纹也发现了显著差异(见图 8)。从图 8 可以看出,有 90%的对比轮胎发生了割口和崩花掉块,而试验轮胎还保持了平整的胎面。

在一个著名的轮胎公司测量了轮胎的生热、耐久性能和滚动阻力,结果示于表 12~14。所有数据都是 4 条试验轮胎的平均值。

轮胎在 80%额定负荷下行驶 15 h 后测量胎肩和胎冠区域的生热,此期间内试验速度逐渐由

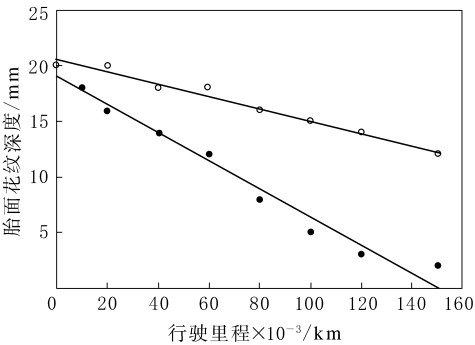


图 7 胎面磨损试验结果

●—对比轮胎;○—试验轮胎。



图 8 胎面磨损试验结果

表 12 轮胎行驶温度(室内)			℃
部 位	对比轮胎	试验轮胎	
胎肩	146	130	
胎冠	149	132	

表 13 轮胎耐久性能			
项 目	对比轮胎	试验轮胎	提高幅度/%
时间/h	17.8	21.1	18
距离/km	1 450	1 781	22

表 14 轮胎滚动阻力			
速度/(km·h ⁻¹)	滚动阻力/kW		降低幅度/%
	对比轮胎	试验轮胎	
40	2.54	2.22	12
60	4.05	3.42	15
80	5.71	4.55	20
100	7.45	5.64	24

50 km·h⁻¹ 提升至 110 km·h⁻¹。含有 PP/ODPTA(Technora DCF)胎面的轮胎的生热下降 15℃以上。

行驶温度降低表明轮胎的耐久性能提高、滚动阻力降低。通过在 80%的额定负荷下以 110 km·h⁻¹的速度持续行驶至破坏来测定轮胎耐久性能。含有 PP/ODPTA(Technora DCF)胎面的轮胎在不同速度下行驶的滚动阻力降低了 12%~24%,从而使燃油消耗节省了 2%~4%。

3 结论

添加少量聚(对亚苯基对二苯甲酰胺)(PP-TA)、聚(间亚苯基异二苯甲酰胺)(MPIA)和共聚(对亚苯基/3,4'-氧二亚苯基对二苯甲酰胺)(PP/ODPTA)能使胶料改性,即改善耐切割性

能、抗崩花掉块性能、屈挠疲劳性能、耐磨性能、滞后和生热性能。这些胶料性能的改进是在配方中减小炭黑用量、添加短纤维获得的。除了改善耐切割和抗崩花掉块性能外,上述措施还使滚动阻

力大幅度降低,从而对节省燃油做出重大贡献。

(涂学忠摘译)

译自美国“Rubber & Plastics News”,2004-10-04,P18~25/2004-10-18,P16~20)

红豆集团轮胎技术研发中心成立

中图分类号:TQ336.1

文献标识码:D

2006年3月28日,红豆集团在北京人民大会堂召开红豆·江苏通用科技有限公司自主创新全钢载重子午线轮胎产品推广会,推出了千里马、赤兔马、喜达通牌全钢子午线轮胎系列新品,并为位于北京经济技术开发区的红豆集团轮胎技术研发中心举行了揭牌仪式。业界权威人士评价,此举开创了国内轮胎生产企业在生产子午线轮胎产品之初成立研发中心、创建自主创新体系的先河。

新成立的轮胎技术研发中心承担产品研发和人才培养任务,总投资2亿元,建筑面积5 000 m²,设有研发、技术信息、培训部门以及轮胎原材料和半成品的物理和化学实验室等,专门从事轮胎等橡胶制品领域高新技术研发,是目前世界大型单体研发中心之一,预计今年6月份正式启用。

江苏通用科技有限公司隶属于红豆集团,2004年成立时提出实施产学研结合,创立轮胎技术自主创新体系,产品开发立足高起点。该公司通过消化吸收国内外先进轮胎制造技术,形成了适应我国使用状况的国产化改造技术和自主创新的高性能全钢子午线轮胎制造技术,同时拥有以0°带束层和4层带束层结构为特征的两种生产技术。公司凭借强大的技术后盾,按照市场实际需求和产品应用状况,在国内首次将类型众多的子午线轮胎重新划分,并开发成功了适合省际中长途高速运输车辆的公路运输型、适合省内中短途高承载运输车辆的短途承载型以及适用行驶于不同路面的轻型客货运输车辆全部轮位的全钢轻载型和适用行驶于未铺装路面的车辆全部轮位的矿山型等全钢子午线轮胎,形成了以千里马为主品牌、赤兔马为副品牌、喜达通为高端品牌的全钢

子午线轮胎品牌系列。

该公司已经拥有一支研发力量雄厚的队伍,轮胎技术研发中心的成立将进一步提升公司子午线轮胎的开发能力,使产学研结合迈上新的台阶;通过引进一大批现场制造经验丰富的国外高级工艺技师,使子午线轮胎制造质量和水平进一步提高。公司不仅重视轮胎研发和制造技术,而且实行职工全员培训,对一线职工实行岗前培训、持证上岗制度;技术人员的培训采用“走出去与请进来相结合”的方式,以不断提高技术水平。2006年,公司按照精益生产管理模式标准在国内率先制定了生产工序标准作业法,使生产效率提高了5个百分点,产品一次性合格率提高了1个百分点。

全钢子午线轮胎是红豆集团的重点高科技项目,总投资8亿元,一期工程2003年8月开工建设,2004年7月投产,现已形成年产70万条全钢子午线轮胎的生产能力。一年多来,有关全钢子午线轮胎的技术和产品获国家专利30多项,其中发明专利8项,实用新型专利15项,这些专利技术和产品已全部批量投入生产。2005年,全钢载重子午线轮胎通过国家3C认证,千里马牌10.00R20全钢载重子午线轮胎荣获“2005年江苏省首批高新技术产品”称号;公司成为“江苏省高新技术企业”。

目前该公司已经形成年产全钢子午线轮胎70万条、斜交轮胎150万条、摩托车轮胎600万条、电动自行车轮胎300万条、综合内胎500万条的生产规模。全钢子午线轮胎二期工程正在建设中,今年年底将竣工投产,届时全钢子午线轮胎将形成年产100万条的生产规模。在全钢子午线轮胎达产后,公司将建设年产500万条半钢子午线轮胎一期工程,并最终形成1 000万条的生产规模。

(本刊编辑部 黄丽萍供稿)