

补强树脂 PFM-C 在轿车子午线轮胎下三角胶中的应用

李贞廷,张俊伟,李 冬,王廷华,刘晓庆,熊国华

(四川海大橡胶集团有限公司,四川 简阳 641402)

摘要:研究补强树脂 PFM-C 在轿车子午线轮胎下三角胶中的应用。结果表明:在下三角胶中加入补强树脂 PFM-C 并适当调整炭黑及硫化体系用量,胶料的门尼粘度降低,门尼焦烧时间缩短,硫化速度加快,炭黑分散性提高,工艺性能良好;硫化胶的硬度、拉伸强度和拉伸伸长率增大;成品轮胎的高速和耐久性能达到国家标准要求。

关键词:补强树脂;轿车子午线轮胎;下三角胶

中图分类号:TQ330.38⁺3;U463.341⁺.4/.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2014)11-0684-04

在轿车子午线轮胎组合件中,胎圈是仅次于带束层的受力部位,而胎圈部位承受应力最主要的部件是下三角胶。由于该部件起到填充、定位、承受应力的作用,因此具有高定伸、高硬度的显著特征,并要求其与帘布层之间的粘合性能良好。一般情况下,胶料增硬采取3种方式:①增大炭黑填充量;②加大硫黄用量;③添加补强树脂。通过增大炭黑用量会提高胶料硬度,密炼机工作时消耗功率大,胶料门尼粘度高,在后序加工过程中生热快,容易引起焦烧现象;加大硫黄用量会使胶料的焦烧时间缩短,而且也容易出现“喷硫”现象,导致半成品粘性变差,影响成型加工时部件之间的粘合;添加补强树脂时,补强树脂参与硫化反应,或补强树脂与橡胶分子链连接在一起并形成一定的互穿网络结构,从而达到增硬的目的。

补强树脂 PFM-C [不含六亚甲基四胺(HMT)]是由不同碳数的间位烷基酚与甲醛和特征改性剂经多元缩合而成的反应性补强树脂。本工作研究补强树脂 PFM-C 在轿车子午线轮胎下三角胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),20#标准胶,泰国产品;丁苯

橡胶(SBR),牌号 1723,申华化学工业有限公司产品;补强树脂 PFM-C,常州常京化学有限公司产品;炭黑 N375,曲靖众一精细化工股份有限公司产品;活性氧化锌,四川资阳花瑞实业有限公司产品;硬脂酸,益海(东莞)油化工业有限公司产品;防老剂 TMQ、促进剂 NS 和不溶性硫黄 IS-HS-7020,山东尚舜化工有限公司产品;促进剂 HMT,海城市双利橡胶助剂有限公司产品;环保操作油,常熟市德美化工有限公司产品。

1.2 配方

生产配方:NR 80.5, SBR 19.5, 炭黑 N375 71, 活性氧化锌 5.7, 硬脂酸 0.95, 防老剂 TMQ 2.4, 环保操作油 5.2, 不溶性硫黄 IS-HS-7020 5.2, 促进剂 NS 1, 其他 5.7。

试验配方:炭黑 N375 53, 补强树脂 PFM-C 11.4, 促进剂 NS 0.85, 促进剂 HMT 1.14, 其余均同生产配方。

1.3 主要设备和仪器

DT-6037 型开炼机,宁夏青山试验机有限公司产品;XK-660 型开炼机,四川亚西机器有限公司产品;GK400N 型和 GK255N 型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;500 kN 平板硫化机,湖州宏侨橡胶机械有限公司产品;UM-2050 型门尼粘度仪、UR-2010 型无转子硫化仪、UT-2060 型电子拉力试验机和 UB-3500 型炭黑分散度仪,台湾优肯科技股份有限公司产品;橡胶

疲劳龟裂试验机,天津器材试验机厂产品;三角胶胎圈贴合生产线,桂林力创橡胶机械技术有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验

胶料采用两段混炼工艺,在 DT-6037 型开炼机上进行,前后辊速比为 1.0:1.1。一段混炼加料顺序为:生胶→活性氧化锌、硬脂酸、防老剂、补强树脂等→炭黑、环保操作油。一段混炼结束,胶料打卷停放 4 h 后进行二段混炼。二段混炼加料顺序为:一段混炼胶→促进剂、不溶性硫黄。二段混炼胶下片(胶片厚度为 2.0~2.5 mm),冷却停放 8 h 后在平板硫化机上硫化。

1.4.2 大配合试验

胶料采用时间、温度与能量联合控制的自动混炼工艺,分三段混炼。一段混炼在 GK400N 型密炼机中进行,转子转速为 45 r·min⁻¹,加料顺序为:生胶→活性氧化锌、硬脂酸、防老剂、补强树脂等→2/3 炭黑,排胶温度控制在(160±5)℃;二段混炼在 GK400N 型密炼机中进行,转子转速为 40 r·min⁻¹,加料顺序为:一段混炼胶→1/3 炭黑,排胶温度控制在(150±5)℃;三段混炼在 GK255N 型密炼机中进行,转子转速为 20 r·min⁻¹,加料顺序为:二段混炼胶→促进剂、不溶性硫黄,排胶温度控制在(100±5)℃,1[#] XK-660 型开炼机接料、包辊成片后送至 2[#] XK-660 型开炼机,混炼胶在 2[#] 开炼机上捣炼 2 个来回后开始出片(胶片厚度为 8~10 mm)。各段间的胶料停放时间不少于 4 h,胶料储存于温度为 18~40℃的室内环境中。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准或行业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

补强树脂 PFM-C 的理化分析结果如表 1 所示。从表 1 可以看出,补强树脂 PFM-C 的各项理化性能均达到企业标准要求。

2.2 小配合试验

小配合试验结果如表 2 所示。

表 1 补强树脂 PFM-C 的理化分析结果

项 目	实测值	指标 ¹⁾
外观	琥珀色粒状	琥珀色粒状
软化点/℃	90	80~100
加热减量[(60±2)℃×1 h]/%	0.12	≤0.5
灰分质量分数×10 ²	0.4	≤0.5

注:1)HDJSR 15—2013。

表 2 小配合试验结果

项 目	试验配方				生产配方		
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	65				72		
门尼焦烧时间 t ₅ (127℃)/min	13.5				14.0		
硫化仪数据(160℃)							
M _L /(dN·m)	0.91				1.05		
M _H /(dN·m)	4.83				4.85		
t ₁₀ /min	1.64				1.59		
t ₉₀ /min	7.76				7.81		
t ₉₀ —t ₁₀ /min	6.12				6.22		
硫化时间(160℃)/min	15	20	25	15	20	25	
炭黑分散等级/级	6.0				5.8		
密度/(Mg·m ⁻³)	1.16				1.18		
邵尔 A 型硬度/度	92	92	91	90	89	91	
100%定伸应力/MPa	9.2	9.4	9.3	9.0	8.8	9.2	
拉伸强度/MPa	15.0	15.1	15.2	14.6	14.5	14.4	
拉断伸长率/%	236	240	233	212	216	207	
拉断永久变形/%	8	7	7	8	8	7	
屈挠 5 万次裂口等级	未裂				未裂		
100℃×48 h 老化后							
邵尔 A 型硬度/度	95	98	97	96	97	96	
100%定伸应力/MPa	12.2	12.3	12.5	11.7	11.8	12.0	
拉伸强度/MPa	13.5	13.6	13.3	12.8	12.7	12.6	
拉断伸长率/%	165	158	171	155	163	156	
拉断永久变形/%	5	5	6	6	5	5	
屈挠 4 万次裂口等级	未裂				未裂		

从表 2 可以看出:与生产配方相比,试验配方胶料的门尼粘度明显降低,门尼焦烧时间缩短,硫化速度加快,炭黑分散度提高;硫化胶的邵尔 A 型硬度、拉伸强度和拉断伸长率增大,耐屈挠性能良好。这表明补强树脂 PFM-C 在配方中既起到了补强增硬的作用,又具有较好的增塑效果;由于它参与了硫化反应,因此对胶料的硫化特性产生了一定影响。

2.3 大配合试验

大配合试验结果如表 3 所示。从表 3 可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

2.4 工艺性能

2.4.1 混炼与挤出

与生产配方相比,试验配方胶料在混炼过程

表3 大配合试验结果

项 目	试验配方			生产配方		
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	63			67		
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	13.8			14.2		
硫化仪数据(160 ℃)						
$M_L/(dN \cdot m)$	0.93			1.02		
$M_H/(dN \cdot m)$	4.86			4.75		
t_{10}/min	1.71			1.63		
t_{90}/min	7.80			8.06		
$t_{90}-t_{10}/min$	6.09			6.43		
硫化时间(160 ℃)/min	15	20	25	15	20	25
炭黑分散等级/级	6.3			6.1		
密度/(Mg · m ⁻³)	1.16			1.18		
邵尔 A 型硬度/度	91	90	91	88	89	90
100%定伸应力/MPa	9.5	9.3	9.2	9.1	8.8	9.3
拉伸强度/MPa	15.5	15.2	15.5	14.8	14.7	14.9
拉断伸长率/%	263	259	266	244	246	243
拉断永久变形/%	9	8	6	8	7	8
屈挠 5 万次裂口等级	未裂			未裂		
100 ℃ × 48 h 老化后						
邵尔 A 型硬度/度	96	97	97	95	96	96
100%定伸应力/MPa	12.3	12.4	12.4	12.0	11.8	12.4
拉伸强度/MPa	13.6	13.4	13.2	13.1	12.9	13.0
拉断伸长率/%	178	175	165	163	164	135
拉断永久变形/%	7	6	5	7	6	7
屈挠 4 万次裂口等级	未裂			未裂		

中的密炼机电动机功率偏小,一、二段排胶温度低 3~5 ℃;挤出胶片表面平整,断面密实、光亮,无分散不良的炭黑、小料颗粒存在;由于试验配方胶料无返炼工序,可以极大地降低胶料混炼能耗,节约制造成本。在三角胶胎圈贴合生产过程中,试验配方胶料挤出半成品外观黑亮、表面平整、粘性好,断面无气孔,停放冷却后半成品较软,有利于成型帘布反包压实;试验配方胶料在使用过程中未发生焦烧现象。

2.4.2 成型与硫化

与生产配方相比,试验配方胶料制作的半成

品粘性好且较软,与帘布层之间的粘合好,易压实无褶皱缺陷;成型及硫化工艺执行正常;硫化后成品轮胎未发生胎圈部位质量问题。

2.5 成品试验

采用试验配方胶料生产 305/35ZR24 112W 轿车子午线轮胎,并按 GB/T 4502—2009《轿车轮胎性能室内试验方法》进行高速性能和耐久性测试。

高速性能试验条件:充气压力 360 kPa,试验负荷 762 kg,初始速度 220 km · h⁻¹,每行驶 10 min 试验速度增加 10 km · h⁻¹,直到轮胎损坏为止。试验轮胎达到的最高速度为 280 km · h⁻¹,行驶时间为 15 min;生产轮胎达到的最高速度为 280 km · h⁻¹,行驶时间为 10 min,试验结束时轮胎状况均为胎肩起鼓、脱层。

耐久性能试验条件:充气压力 220 kPa,额定负荷 1 120 kg,试验速度 120 km · h⁻¹。当轮胎行驶 34 h 后不改变试验条件继续试验,当累计行驶时间为 74 h 时停止试验,试验轮胎和生产轮胎均未损坏。

3 结论

在轿车子午线轮胎下三角胶中加入补强树脂 PFM-C,并适当调整炭黑及硫化体系用量,胶料的门尼粘度明显降低,门尼焦烧时间缩短,硫化速度加快,炭黑分散性提高,能够满足现行混炼、挤出、成型及硫化等工艺要求,硫化胶的硬度、拉伸强度和拉断伸长率增大,成品轮胎的高速和耐久性能达到国家标准要求。

致谢:本工作得到了炼胶事业部张永科总工程师及实验检测中心人员的大力支持,在此表示感谢!

收稿日期:2014-05-22

Application of Reinforcing Resin PFM-C in Apex Compound of Passenger Car Radial Tire

LI Zhen-yan, ZHANG Jun-wei, LI Dong, WANG Ting-hua, LIU Xiao-qing, XIONG Guo-hua
(Sichuan Haida Rubber Group Co., Ltd, Jianyang 641402, China)

Abstract: The application of reinforcing resin PFM-C in the apex compound of passenger car radial

tire was investigated. The results showed that, by using reinforcing resin PFM-C and properly adjusting the addition levels of carbon black and curing additives in the compound, the Mooney viscosity of the compound decreased, the Mooney scorch time was shortened, the curing rate increased, the dispersion of carbon black was improved and the processability of the compound was good. The hardness, tensile strength and elongation at break of the vulcanizate increased. The high speed performance and endurance of the finished tire met the requirements of national standards.

Key words: reinforcing resin; passenger car radial tire; apex compound

固特异用稻米废弃物制白炭黑 中图分类号: TQ336.1; TQ330.38⁺3 文献标志码: D 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2014 年 9 月 22 日报道: 一度主要被当作垃圾进行填埋的稻壳废弃物现在被固特异轮胎和橡胶公司用于节油轮胎的生产。固特异称此举将使得稻壳不仅能用来燃烧发电,还可利用燃烧稻壳得到的灰烬作为环境友好型白炭黑来源用于其轮胎生产。 该公司位于美国俄亥俄州阿克隆的创新研究中心,在过去的两年里一直对从稻壳灰中得到的白炭黑进行相关测试,发现其对轮胎性能的影响与传统来源白炭黑相当。固特异正与潜在供应商进行谈判以购买稻壳灰白炭黑用于其轮胎生产。 “采用稻壳灰为固特异提供了另一种可选择的白炭黑,同时也有助于减少将大量稻壳灰当作垃圾进行填埋产生的浪费。”临时首席技术主管 Joseph Zekoski 称。 据联合国粮食和农业组织统计,全球每年共产出 7 亿多吨稻米,处理稻壳是项环境挑战。因此稻壳经常被燃烧发电,以减少掩埋废弃物数量。 白炭黑与橡胶混炼后用于胎面胶可提高橡胶的强度并有助于减小滚动阻力,从而提高燃油经济性。此外还可以对轮胎的湿路面牵引性能产生正面影响。 “固特异的创新成果多聚焦在轮胎更环保——在原材料、性能和制造工艺各环节,”Zekoski 称,“例如,我们持续探索提高轮胎燃油效率的途径。” “我们通过如 Air Maintenance 等技术的创新致力于帮助消费者使他们的轮胎处于最佳运行状态。我们希望包括大豆油在内的可再生资源可以替代轮胎中的石油基原材料。” (马 晓摘译 许炳才校)	Tire Rack 比较 4 款夏季轮胎 中图分类号: TQ336.1; U463.341 文献标志码: D 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2014 年 8 月 22 日报道: Tire Rack 有限公司对比了 4 款高性能 245/40R18 97Y 夏季轮胎,发布了如下的轮胎测试结果。 (1)韩泰 Ventus V12 evo2 轮胎。 * 优点:敏捷的操控性能。 * 待改进:进一步提高湿牵引性能。 * 结论:对喜欢运动型轮胎的驾驶者而言是一款非常好的轮胎。 (2)倍耐力 P Zero Nero GT 轮胎。 * 优点:不错的操纵性和非常好的干路面牵引性能。 * 待改进:湿牵引性能待小幅提高。 * 结论:一款非常好的全地形轮胎。 (3)普利司通 Potenza S-04 Pole Position 轮胎。 * 优点:优异的操纵平衡性和恰当的路面表现。 * 待改进:极限抓着性能待小幅提高。 * 结论:一款各方面均很出色的轮胎。 (4)大陆 ExtremeContact DW 轮胎。 * 优点:引人注目的湿牵引性能和良好的路面表现。 * 待改进:更精确的操控响应。 * 结论:要求综合性能可靠的用户的主要选择。 Tire Rack 称,测试结果表明这 4 款轮胎表现均很出色,几乎所有聚焦不同性能轮胎的驾驶者均能在其中找到适合他们的轮胎。 (马 晓摘译 许炳才校)
---	---