

抗疲劳剂PAPI在补气保用轮胎支撑胶中的应用

张宁, 郑涛*, 龙飞飞, 姜杰, 徐岩

(山东丰源轮胎制造股份有限公司, 山东枣庄 277300)

摘要:研究抗疲劳剂PAPI的性质及其在补气保用轮胎支撑胶中的应用。抗疲劳剂PAPI含有多官能团马来酰亚胺化合物,其多苯环结构有助于炭黑的分散,并可通过Alder-Ene反应直接参与橡胶的硫化交联,重构交联网络。试验结果表明:将抗疲劳剂PAPI应用于支撑胶,混炼胶的门尼粘度降低,焦烧时间延长;硫化胶的拉伸强度和拉伸伸长率提高,压缩疲劳温升降低,耐屈挠性能大幅提高;可提高补气保用轮胎的安全性。

关键词:抗疲劳剂;补气保用轮胎;支撑胶;硫化特性;物理性能;耐屈挠性能;压缩疲劳温升

中图分类号: TQ336.1; TQ330.38⁺7

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2020)05-0295-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2020.05.0295



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

轮胎对汽车的安全性至关重要,一旦爆胎或被扎破漏气,很容易导致交通事故。轮胎在完全漏气时缩小变形,汽车失去平衡偏向一侧,驾驶者会失去操控能力,即便是在较低的行驶速度下,也有可能发生事故^[1]。补气保用轮胎顾名思义是在漏气的情况下,仍然能以正常速度(例如80 km·h⁻¹)安全行驶一段距离(约80 km)。我公司开发的自体支撑式补气保用轮胎胎侧部位使用支撑胶,以保证在补气情况下轮胎轮廓的稳定性。

抗疲劳剂PAPI含有多官能团马来酰亚胺化合物,有助于炭黑分散,可直接参与橡胶的硫化交联,重构交联网络,抑制硫化返原。

本工作研究抗疲劳剂PAPI的性质及其在补气保用轮胎支撑胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), TSR20, 马来西亚产品; 钕系顺丁橡胶(BR), 牌号CB24, 朗盛化学(中国)有限公司产品; 炭黑N550, 江西黑猫炭黑股份有限公司产品; 氧化锌, 安丘恒山锌业有限公司产品; 工艺油V700, 上海麒祥化工科技有限公司产品; 增粘树脂SL-T421, 华奇(中国)化工有限公司产品;

抗硫化返原剂PK900和防焦剂CTP, 山东阳谷华泰化工股份有限公司产品; 防老剂4020、促进剂TiBTD和促进剂TBBS, 山东尚舜化工有限公司产品; 不溶性硫黄IS-7020, 朝阳明宇化工有限公司产品; 抗疲劳剂PAPI, 太冢材料科技(上海)有限公司产品。

1.2 配方

原始配方(1[#]配方): NR 70, BR 30, 炭黑N550 80, 氧化锌 8, 硬脂酸 2, 工艺油V700 2, 抗硫化返原剂PK900 0.5, 增粘树脂SL-T421 2, 防老剂和促进剂 5.8, 不溶性硫黄IS-7020和防焦剂CTP 3.1。

试验配方(2[#], 3[#], 4[#]配方)分别以0.5, 1和2份抗疲劳剂PAPI替代0.5份抗硫化返原剂PK900, 其他同原始配方; 5[#]试验配方在原始配方基础上添加1份抗疲劳剂PAPI。

1.3 主要设备和仪器

XM370型密炼机、XKR-660型全自动开炼机、屈挠试验机和炭黑分散度仪, 软控股份有限公司产品; X(S)M-1.5X型密炼机、XK-160型开炼机和XLB-400-400型四立柱平板硫化机, 青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品; MV3000型门尼粘度计, 德国Montech公司产品; RPA2000橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; Z3130型硬度计, 德国Zwick公司产品; 3365型拉力试验机, 美国英斯特朗公司产品。

作者简介: 张宁(1990—), 女, 山东枣庄人, 山东丰源轮胎制造股份有限公司助理工程师, 学士, 主要从事轮胎配方研究工作。

*通信联系人(973833799@qq.com)

1.4 混炼工艺

小配合试验胶料分两段混炼,一段混炼在密炼机中进行,转子转速为 $65\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,填充系数为70%,混炼工艺为:生胶→混炼预热30 s→加树脂、硬脂酸等小料混炼15 s→加炭黑混炼到温度为 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ →加油等助剂混炼到温度为 $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ →清扫后混炼到温度 $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时排胶→下片后停放6 h。二段混炼在开炼机中进行,混炼工艺为:通过打卷和打三角包方式捣胶至胶料均匀包辊→加硫黄、促进剂、氧化锌、抗疲劳剂PAPI等→左右3/4各割胶3次→调整辊距薄通10次,下片待用。

大配合试验采用SSM低温一步法炼胶工艺,生胶、炭黑、树脂、硫黄、促进剂、氧化锌等在密炼机中初步混炼,胶料排放到全自动开炼机上压制成片后分流给4组全自动开炼机,胶料在每组开炼机上实现自动混炼,全过程为补充混炼、冷却、收取^[2-5]。

1.5 性能测试

胶料和成品性能均按照相应国家标准或企业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 抗疲劳剂PAPI反应机理

2.1.1 抗疲劳剂PAPI简介

抗疲劳剂PAPI是一种橡胶高耐久改性剂,其分子结构式见图1。抗疲劳剂PAPI软化点不高于 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$,不挥发同时具备易分散等特点。抗疲劳剂PAPI分子结构上的多个苯环调整了炭黑与橡胶的作用方式,可以与炭黑偶联,提高炭黑的分散性,降低胶料的生热。同时抗疲劳剂PAPI通过Alder-Ene反应,可直接参与橡胶的硫化交联,重构交联网络,抑制硫化返原,提高胶料热氧老化后的物理性能,抑制裂纹生长,改善耐疲劳性能。

2.1.2 抗疲劳剂PAPI与抗硫化返原剂PK900的对比

抗硫化返原剂PK900适用于硫黄硫化橡胶,如

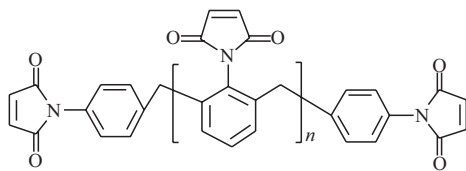


图1 抗疲劳剂PAPI的分子结构式

NR、丁苯橡胶和BR等,能明显改善过硫情况。抗硫化返原剂PK900以热稳定性的碳-碳交联键补偿返原而损失的硫黄硫化交联键,保持交联密度,从而保持硫化胶的物理性能,提高耐热老化性能,降低动态生热。抗硫化返原剂PK900为侧甲基供电子,双键活性弱、不参与硫化,仅进行Diels-Alder反应。

与抗硫化返原剂PK900相比,抗疲劳剂PAPI的活性官能团更多,活性更强,同时可通过Alder-Ene反应直接参与橡胶的硫化交联,重构交联网络。抗疲劳剂PAPI与抗硫化返原剂PK900的性质对比见表1。

表1 抗疲劳剂PAPI与抗硫化返原剂PK900的性质对比

项 目	抗疲劳剂PAPI	抗硫化返原剂PK900
外观形态	淡黄色粉末	灰白色粉末
初熔点/ $^{\circ}\text{C}$	67.7	82.5
$105\text{ }^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$ 加热减量/%	0.48	0.17
相对分子质量	≥ 390	324
灰分质量分数	0.004 29	0.000 37

2.2 小配合试验

小配合试验胶料硫化特性和硫化胶物理性能对比分别见表2和3。

由表2和3可见:4[#]和5[#]配方胶料的耐屈挠龟裂和耐老化性能均优于3[#]配方胶料,但是4[#]配方胶料的门尼焦烧时间较原始配方胶料缩短3 min以上,且门尼粘度较高,加工性能变差;3[#],4[#]和5[#]配方胶料的 F_{max} 减小、 t_{90} 延长。综合考虑选择3[#]和5[#]配方进行车间大配合试验。

2.3 大配合试验

大配合试验胶料硫化特性和硫化胶物理性能对比分别见表4和5。

表2 小配合试验胶料硫化特性对比

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100 $^{\circ}\text{C}$]	95	94	102	110	100
门尼焦烧时间 t_5 (130 $^{\circ}\text{C}$)/min	11.0	11.8	11.4	7.8	10.4
硫化仪数据(150 $^{\circ}\text{C}$)					
F_1 /(dN·m)	3.9	3.7	3.8	4.0	3.5
F_{max} /(dN·m)	42.8	43.2	39.8	36.8	37.1
t_{s2} /min	2.8	2.9	3.4	2.7	3.3
t_{10} /min	3.1	3.3	4.0	2.9	3.6
t_{50} /min	4.0	4.2	5.7	4.2	4.6
t_{90} /min	6.8	6.9	11.0	9.0	10.0

表3 小配合试验硫化胶物理性能对比					
项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
密度/(Mg·m ⁻³)	1.171	1.165	1.164	1.164	1.163
邵尔A型硬度/度	80	80	81	80	76
10%定伸应力/MPa	1.21	1.29	1.31	1.22	1.15
50%定伸应力/MPa	3.99	4.01	4.73	4.53	3.53
100%定伸应力/MPa	9.60	9.30	10.90	10.30	8.24
拉伸强度/MPa	18.12	18.11	19.25	18.48	18.95
拉断伸长率/%	139	137	183	177	210
拉断永久变形/%	0	2	4	4	4
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	40	35	42	38	43
回弹值/%	66	65	61	63	69
炭黑分散等级	7	8	8	7	8
屈挠龟裂次数	224	31	5 543	6 062	5 949
压缩疲劳性能 ¹⁾					
升温/℃	28.5	32.0	31.2	31.7	24.9
永久变形/%	1.49	2.23	4.38	5.81	2.59
100℃×72 h老化后					
邵尔A型硬度/度	85	85	86	85	81
10%定伸应力/MPa	1.70	1.83	1.90	1.87	1.47
50%定伸应力/MPa	6.10	6.18	8.05	7.64	4.97
100%定伸应力/MPa					10.56
拉伸强度/MPa	13.07	11.01	13.66	15.30	13.72
拉断伸长率/%	92	81	79	96	120
拉断永久变形/%	0	0	0	2	

注:1) 试验条件为冲程 4.45 mm, 负荷 2 MPa, 温度 55℃。硫化条件为150℃×60 min。

表4 大配合试验胶料硫化特性对比			
项 目	配方编号		
	1 [#]	3 [#]	5 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	95	80	86
门尼焦烧时间 t_5 (130℃)/min	8.6	16.6	11.4
硫化仪数据(150℃)			
F_L /(dN·m)	3.2	2.4	2.9
F_{max} /(dN·m)	39.7	31.5	33.1
t_{s2} /min	2.9	5.0	3.3
t_{10} /min	3.2	5.6	3.6
t_{50} /min	4.2	7.6	4.6
t_{90} /min	8.2	13.1	7.9

由表4可见:试验配方胶料的门尼粘度较原始配方胶料有所减小、焦烧时间延长,提升了胶料的加工安全性,有利于胶料正常生产;5[#]配方胶料的 t_{10} 、 t_{50} 、 t_{90} 数据与原始配方胶料较接近,交联密度较高,加工性能满足生产工艺要求。

由表5可见,试验配方硫化胶的硬度略减小,拉伸强度和拉断伸长率均有提升,压缩疲劳温升降低,耐屈挠性能提升,其中3[#]配方硫化胶的耐屈挠性能提升幅度较大,但耐老化性能降低。

表5 大配合试验硫化胶物理性能对比			
项 目	配方编号		
	1 [#]	3 [#]	5 [#]
密度/(Mg·m ⁻³)	1.177	1.180	1.162
邵尔A型硬度/度	79	77	75
10%定伸应力/MPa	1.30	1.01	1.14
50%定伸应力/MPa	3.68	3.45	3.53
100%定伸应力/MPa	8.21	7.89	8.24
200%定伸应力/MPa		17.45	17.88
拉伸强度/MPa	13.41	18.58	18.99
拉断伸长率/%	146	218	215
拉断永久变形/%	4	8	4
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	36	35	43
回弹值/%	60	61	70
炭黑分散等级	8	8	8
屈挠龟裂次数	398 ¹⁾	25 884 ²⁾	13 349 ¹⁾
压缩疲劳性能 ³⁾			
升温/℃	34.7	29.3	23.9
永久变形/%	3.02	6.55	2.69
100℃×72 h老化后			
邵尔A型硬度/度	84	82	79
10%定伸应力/MPa	1.94	1.94	1.37
50%定伸应力/MPa	6.03	6.86	4.97
100%定伸应力/MPa			11.55
拉伸强度/MPa	9.62	12.15	14.72
拉断伸长率/%	75	86	123
拉断永久变形/%	0	0	

注:1) 断裂;2) 6级裂口;3) 试验条件为冲程 4.45 mm, 负荷 2 MPa, 温度 55℃。硫化条件为150℃×30 min。

2.4 成品性能

采用原始配方及3[#]和5[#]配方支撑胶生产235/45R18 98W FRD866补气保用轮胎,并进行成品性能测试。

2.4.1 耐久性能

成品轮胎耐久性试验按企业标准QB/NP01—2017《轿车轮胎性能室内试验方法》进行,轮胎充气压力为340 kPa,试验结果见表6。

由表6可见,1[#]、3[#]、5[#]配方支撑胶轮胎的耐久性试验累计行驶时间分别为50,69,80 h。试验配方成品轮胎耐久性能达到国家标准要求。

2.4.2 高速性能

成品轮胎高速性能按企业标准QB/GP04—2017《轿车子午线轮胎高速性能试验方法》测试,轮胎充气压力为360 kPa,试验结果如表7所示。

由表7可见,1[#]、3[#]、5[#]配方支撑胶轮胎的高速性能测试累计行驶时间分别为90,99,115 min。试验配方成品轮胎高速性能超过国家标准要求。

表6 成品轮胎耐久性试验结果

试验阶段	负荷率/%	速度/ (km·h ⁻¹)	行驶时间/h		
			1 [#] 配方	3 [#] 配方	5 [#] 配方
1	85	120	4	4	4
2	90	120	6	6	6
3	100	120	24	24	24
4	100	120	1.5	1.5	1.5
5	100	120	4	4	4
6	110	120	2	2	2
7	110	120	2	2	2
8	120	120	0.5	0.5	0.5
9	120	120	6	25	36

表7 成品轮胎高速性能试验结果

试验阶段	负荷率/%	速度/ (km·h ⁻¹)	行驶时间/min		
			1 [#] 配方	3 [#] 配方	5 [#] 配方
1	68	0~230	10	10	10
2	68	230	10	10	10
3	68	240	10	10	10
4	68	250	10	10	10
5	68	260	20	20	20
6	68	270	10	10	10
7	68	270	10	10	10
8	68	280	10	10	10
9	68	290		9	10
10	68	300			10
11	68	310			5

2.4.3 零气压耐久性能

成品轮胎零气压耐久性能按企业标准QB/NP03—2017《自体支撑型缺气保用轮胎耐久性

能试验方法》测试,轮胎充气压力为零,速度为80 km·h⁻¹,负荷率为65%。1[#],3[#],5[#]配方支撑胶轮胎的零气压耐久性能试验累计行驶时间分别为60,73,165 min。试验配方成品轮胎零气压耐久性能达到标准要求。

3 结论

研究抗疲劳剂PAPI在缺气保用轮胎支撑胶中的应用,结果表明抗疲劳剂PAPI可大幅提升支撑胶的耐屈挠性能,保证了缺气保用轮胎的安全驾驶性能,同时支撑胶硬度的减小可提升驾乘舒适性。

参考文献:

- [1] 马研研,郑涛,孔东东,等. 225/45ZRF18 95W FRD866跑气保用轮胎的设计[C]. “万力杯”第20届中国轮胎技术研讨会论文集. 苏州:中国化工学会橡胶专业委员会,2018:150-152.
- [2] 李再琴,刘强,马三妮,等. 低温一次法混炼工艺在高结构炭黑胎面胶生产中的应用[J]. 轮胎工业,2018,38(1):52-54.
- [3] 李民军,郑涛.SSM法和传统炼胶工艺生产的胎面胶料性能对比[J]. 世界橡胶工业,2016,43(5):5-8.
- [4] 严亮,田军涛,赵敏,等. 低温一次法炼胶工艺的研究开发和应用进展[J]. 橡胶工业,2018,65(7):831-834.
- [5] 李民军,郑涛.SSM法和传统炼胶工艺生产的胎侧胶料性能对比[J]. 世界橡胶工业,2016,43(5):1-4.

收稿日期:2019-11-20

Application of Anti-fatigue Additive PAPI in Support Compound for Run-flat Tire

ZHANG Ning,ZHENG Tao, LONG Feifei,JIANG Jie,XU Yan

(Shandong Fengyuan Tire Manufacturing Co., Ltd,Zaozhuang 277300,China)

Abstract: The quality of anti-fatigue additive PAPI and its application in the support compound of run-flat tire were investigated. PAPI contained polyfunctional maleimide compound having multiple benzene ring structure which could facilitate the dispersion of carbon black and participate in the cross-linking reaction of rubber vulcanization through Alder-Ene reaction. The results showed that, by using PAPI in the support compound, the Mooney viscosity of the compound was reduced, the scorch time was prolonged, the tensile strength and elongation at break of the vulcanizate were improved, the compression fatigue temperature rise was reduced, the flexing resistance was improved greatly, and the safety of run-flat tire was improved.

Key words: anti-fatigue additive; run-flat tire; support compound; curing characteristics; physical property; flexing resistance; compression fatigue temperature rise