

# 芳纶短纤维在全钢载重子午线轮胎填充胶中的应用

石超,徐静,王玉海

(赛轮股份有限公司,山东青岛 266500)

**摘要:**研究芳纶短纤维在全钢载重子午线轮胎填充胶中的应用。结果表明:在全钢载重子午线轮胎填充胶中加入芳纶短纤维,胶料的门尼粘度减小, $t_{90}$ 缩短,生热降低;随着芳纶短纤维用量的增大,胶料的 Payne 效应逐渐减小;成品轮胎的耐久性能达到设计要求。

**关键词:**芳纶短纤维;全钢载重子午线轮胎;填充胶;Payne 效应

**中图分类号:**TQ330.38<sup>+</sup>9;U463.341<sup>+</sup>.3/.6 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2013)07-0416-05

轮胎胎圈区域是轮胎破坏点的高发区域,提高胎圈区域的刚性,可使轮胎在高负荷行驶过程中将应力集中区上移至耐屈挠性能良好的胎侧部位,以避免胎圈脱空和裂口现象。芳纶短纤维因具有特殊的化学结构,可赋予橡胶制品高模量、高硬度、高强度、尺寸稳定及耐磨等优良特性。芳纶短纤维的拉伸强度是聚酰胺和聚酯短纤维的3倍,其弹性模量比聚酯短纤维高10倍以上,比强度和比模数远高于其他短纤维<sup>[1]</sup>,因而在橡胶复合材料中具有优异的性能。

本试验选择的芳纶短纤维是一种混合添加剂(其中60%为芳纶短纤维,30%为微晶蜡,10%为其他造粒物质),既可用于炭黑填充胶,也可用于白炭黑填充胶。在高温混炼过程中,其产生的中间体能够与炭黑等填料发生反应。本工作研究芳纶短纤维在全钢载重子午线轮胎填充胶中的应用,以提高胶料的模量,改善胶料的分散性,保护轮胎胎圈区域,提高轮胎使用寿命。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SMR20,马来西亚产品;芳纶短纤维,短纤维粒子长度为3 mm,芳纶长度为12  $\mu\text{m}$ ,国外某公司产品;炭黑 N375,龙星化工股份有限公司产品。

**作者简介:**石超(1982—),女,山东青岛人,赛轮股份有限公司工程师,硕士,主要从事子午线轮胎配方及新材料的研究开发工作。

### 1.2 试验配方

NR 100,炭黑 N375 68,活性剂 6,MV 芳烃油 3.4,叔丁基酚醛增粘树脂 3,改性酚醛补强树脂 10,防老剂 RD 2.05,固化剂 HMT 1,不溶性硫黄 6033 4.9,促进剂 NS 1.7,芳纶短纤维 变量。

### 1.3 主要设备和仪器

1.0 L 小型密炼机,上海科创有限公司产品;F305 型密炼机,美国法雷尔公司产品;MV2000 型门尼粘度计、MDR2000 型无转子硫化仪和 RPA2000 型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;3366 型万能拉力试验机,美国英斯特朗公司产品;YS-III 型胶料压缩生热试验仪,北京澳玛琦科技发展有限公司产品。

### 1.4 试样制备

#### 1.4.1 小配合试验

小配合试验胶料采用两段混炼工艺在 1.0 L 小型密炼机中进行混炼。一段混炼转子转速为  $55 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,混炼工艺为:生胶 $\xrightarrow{20 \text{ s}}$ 活性剂等小料和 2/3 炭黑 $\xrightarrow{45 \text{ s}}$ 1/3 炭黑和芳纶短纤维 $\rightarrow$ 压压砵 $\xrightarrow[1 \text{ min}]{150 \sim 155 \text{ } ^\circ\text{C}}$ 提压砵 $\xrightarrow{45 \text{ s}}$ 清扫 $\xrightarrow{20 \text{ s}}$ 提压砵 $\rightarrow$ 排胶。二段混炼转子转速为  $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,混炼工艺为:一段混炼胶 $\xrightarrow{30 \text{ s}}$ 硫化剂 $\xrightarrow{45 \text{ s}}$ 提压砵 $\rightarrow$ 清扫 $\xrightarrow{20 \text{ s}}$ 提压砵 $\xrightarrow{15 \text{ s}}$ 排胶。

#### 1.4.2 大配合试验

大配合试验胶料采用两段混炼工艺在 F305

型密炼机中进行混炼。一段混炼转子转速为 55  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,混炼工艺为:生胶→压压砣 $\xrightarrow{10\text{ s}}$ 提压砣→小料和芳纶短纤维→压压砣→炭黑→压压砣 $\xrightarrow[1\text{ min}]{150\sim 155\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 提压砣→芳烃油 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 提压砣→压压砣 $\xrightarrow{160\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 排胶。二段混炼转子转速为 20  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,混炼工艺为:一段混炼胶、硫化剂 $\xrightarrow{25\text{ s}}$ 提压砣→压压砣 $\xrightarrow{40\text{ s}}$ 提压砣→压压砣 $\xrightarrow{20\text{ s}}$ 提压砣→排胶。

1.5 性能测试

1.5.1 硫化特性

胶料的硫化特性采用无转子硫化仪按 GB/T 16584—1996 测试,测试温度 151  $^{\circ}\text{C}$ ,时间 1 h。

1.5.2 物理性能

硫化胶的强伸性能按 GB/T 528—2009 测试;撕裂性能按 GB/T 529—2008 测试。

1.5.3 动态力学性能

动态力学性能采用橡胶加工分析仪测试。混炼胶应变扫描测试条件:温度 100  $^{\circ}\text{C}$ ,频率 0.1 Hz;硫化胶应变扫描测试条件:温度 60  $^{\circ}\text{C}$ ,频率 10 Hz;硫化胶频率扫描测试条件:温度 60  $^{\circ}\text{C}$ ,应变 7%。

2 结果与讨论

2.1 小配合试验

小配合试验结果如表 1 所示。  
从表1可以看出,随着芳纶短纤维用量的增

表 1 小配合试验结果

| 项 目                        | 配方编号           |      |                |      |                |      |                |      |
|----------------------------|----------------|------|----------------|------|----------------|------|----------------|------|
|                            | 1 <sup>#</sup> |      | 2 <sup>#</sup> |      | 3 <sup>#</sup> |      | 4 <sup>#</sup> |      |
| 芳纶短纤维用量/份                  | 0              |      | 1.5            |      | 3              |      | 5              |      |
| 门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]         | 90             |      | 85             |      | 84             |      | 73             |      |
| 硫化仪数据                      |                |      |                |      |                |      |                |      |
| M <sub>L</sub> /(dN·m)     | 3.51           |      | 3.35           |      | 2.97           |      | 2.68           |      |
| M <sub>H</sub> /(dN·m)     | 64.46          |      | 63.98          |      | 65.74          |      | 60.62          |      |
| t <sub>s1</sub> /min       | 0.72           |      | 0.72           |      | 0.66           |      | 0.72           |      |
| t <sub>s2</sub> /min       | 0.98           |      | 0.99           |      | 0.94           |      | 1.01           |      |
| t <sub>10</sub> /min       | 1.38           |      | 1.42           |      | 1.41           |      | 1.44           |      |
| t <sub>30</sub> /min       | 2.05           |      | 2.05           |      | 2.03           |      | 2.04           |      |
| t <sub>90</sub> /min       | 8.47           |      | 8.30           |      | 8.19           |      | 7.87           |      |
| 硫化时间(151 ℃)/min            | 30             | 50   | 30             | 50   | 30             | 50   | 30             | 50   |
| 邵尔 A 型硬度/度                 | 93             | 92   | 94             | 93   | 93             | 93   | 92             | 91   |
| 压延方向试样                     |                |      |                |      |                |      |                |      |
| 20%定伸应力/MPa                | 4.0            | 4.2  | 4.6            | 4.7  | 4.5            | 4.6  | 4.5            | 4.3  |
| 50%定伸应力/MPa                | 5.5            | 5.3  | 6.0            | 6.1  | 6.3            | 6.2  | 6.7            | 6.2  |
| 100%定伸应力/MPa               | 8.4            | 7.8  | 8.8            | 8.8  | 9.5            | 8.7  | 8.2            | 9.0  |
| 200%定伸应力/MPa               | 14.8           | 14.2 | 14.7           | 14.6 | 16.1           | 14.7 | 16.1           | 15.7 |
| 拉伸强度/MPa                   | 17.2           | 18.1 | 17.0           | 16.8 | 17.7           | 16.0 | 16.9           | 17.1 |
| 拉断伸长率/%                    | 243            | 270  | 243            | 244  | 239            | 224  | 216            | 220  |
| 垂直压延方向试样                   |                |      |                |      |                |      |                |      |
| 20%定伸应力/MPa                | 4.2            | 4.2  | 4.0            | 4.2  | 4.0            | 4.2  | 3.8            | 3.7  |
| 50%定伸应力/MPa                | 5.4            | 5.3  | 5.3            | 5.3  | 5.4            | 5.5  | 5.3            | 5.1  |
| 100%定伸应力/MPa               | 7.8            | 7.5  | 7.8            | 7.6  | 7.9            | 7.8  | 8.0            | 7.7  |
| 200%定伸应力/MPa               | 13.6           | 13.0 | 13.6           | 13.1 | 13.8           | 13.4 | 13.7           | 14.4 |
| 拉伸强度/MPa                   | 17.3           | 18.2 | 16.6           | 15.2 | 14.6           | 14.6 | 15.1           | 14.9 |
| 拉断伸长率/%                    | 280            | 278  | 261            | 242  | 218            | 223  | 207            | 208  |
| 相垂直方向性能比 <sup>1)</sup>     | 0.99           | 0.99 | 1.02           | 1.10 | 1.21           | 1.10 | 1.12           | 1.15 |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 66             | 66   | 63             | 60   | 58             | 55   | 58             | 58   |
| 回弹值/%                      | 42             | 42   | 42             | 43   | 43             | 41   | 41             | 40   |

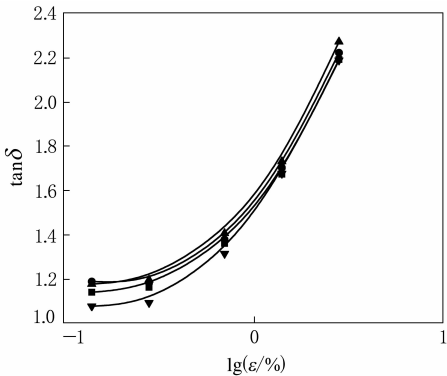
注:1)压延方向与垂直压延方向试样的拉伸强度之比。

大,胶料的门尼粘度降低,加工过程中半成品尺寸稳定性好。由于芳纶短纤维中含有增塑剂,有利于混炼,因此对胶料的门尼粘度有一定影响。加入芳纶短纤维,胶料的  $M_H$  变化不明显。随着芳纶短纤维用量的增大,胶料的  $t_{90}$  逐渐减小, $t_{10}$  变化不大。芳纶短纤维加入混炼胶中,与炭黑发生化学反应,炭黑对硫化剂的表面吸附量减小,参与硫化反应的自由基增多,因此加入芳纶短纤维会影响胶料的  $t_{90}$ 。

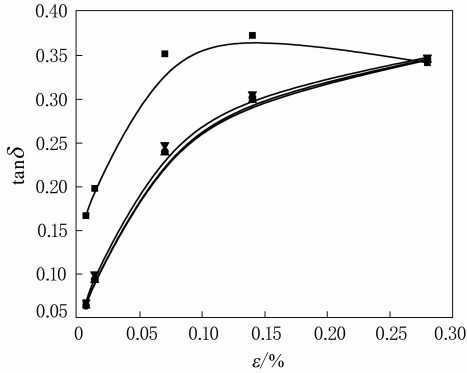
从表 1 还可以看出:加入芳纶短纤维后压延方向的胶料低定伸应力和高定伸应力均呈增大趋势;而垂直压延方向的胶料低定伸应力呈减小趋势,高定伸应力变化不大。压延方向胶料的高定伸有利于提高半成品的尺寸稳定性,使三角胶与钢丝圈更好匹配。加入芳纶短纤维的硫化胶拉伸强度有所下降,特别是垂直压延方向的硫化胶拉伸强度下降较大。压延方向与垂直压延方向试样的拉伸强度之比可以表征芳纶短纤维在胶料中的取向,一般认为,相垂直方向性能比为 1,说明芳纶短纤维的取向效应几乎为零;相垂直方向性能比偏离 1 较大,说明芳纶短纤维的取向效应明显。随着芳纶短纤维用量的增大,芳纶短纤维的取向效应越来越明显,出现各向异性。

小配合试验混炼胶和硫化胶的应变扫描曲线分别如图 1 和 2 所示,图中  $\tan\delta$  为损耗因子, $\epsilon$  为应变。

混炼胶应变扫描的  $\tan\delta$  值可以表征胶料的加工性能。 $\tan\delta$  值越大,则胶料的加工性能越好。从图1可以看出,添加少量芳纶短纤维的2<sup>#</sup>



配方编号:■—1<sup>#</sup>;●—2<sup>#</sup>;▲—3<sup>#</sup>;▼—4<sup>#</sup>。  
图 1 小配合试验混炼胶的应变扫描曲线



注同图 1。

图 2 小配合试验硫化胶的应变扫描曲线

和 3<sup>#</sup> 配方胶料的加工性能与 1<sup>#</sup> 配方胶料保持一致,而 4<sup>#</sup> 配方胶料的加工性能较差。由于芳纶短纤维中含有酯类改性剂,因此对混炼胶有一定的增塑效果,胶料的加工性能较好,但若胶料的门尼粘度偏低,则对加工性能不利,因此 4<sup>#</sup> 配方胶料的加工性能反而最差。

硫化胶应变扫描的  $\tan\delta$  值可以表征轮胎使用过程中胶料的生热。从图 2 可以看出,加入芳纶短纤维的胶料生热明显低于未加芳纶短纤维的胶料。从混炼胶角度分析,Payne 效应低的胶料,生胶与炭黑生成结合胶多,则降低了填料的聚集,减少了分子内耗能,因此损耗减小,宏观表现为胶料的生热降低。

硫化胶的应变扫描复合模量( $G^*$ )及其相关参数如表 2 所示。

表 2 硫化胶的应变扫描  $G^*$  及其相关参数

| 项 目                         | 配方编号           |                |                |                |
|-----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                             | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> |
| $G^*/\text{kPa}$            |                |                |                |                |
| 应变 0.70 %                   | 17 063.97      | 16 713.8       | 16 199.16      | 14 925.06      |
| 应变 1.40 %                   | 15 119.19      | 14 907.18      | 15 199.84      | 13 024.73      |
| 应变 7.00 %                   | 7 237.39       | 6 952.95       | 7 155.16       | 6 483.28       |
| 应变 14.00 %                  | 4 792.05       | 4 626.41       | 4 770.53       | 4 365.96       |
| $\Delta G^{*1})/\text{kPa}$ | 12 271.92      | 12 087.39      | 11 428.63      | 10 559.1       |
| $\Delta G^{*2})/\%$         | 0              | 1.50           | 6.87           | 13.96          |

注:1)低应变与高应变时的  $G^*$  之差;2)试验配方胶料与正常配方胶料相比的  $\Delta G^*$  下降率。测试温度为 60 ℃,频率为 1 Hz。

在不同应变条件下, $\Delta G^*$  可以表征胶料的 Payne 效应。从表 2 可以看出,随着芳纶短纤维用量的增大,胶料的 Payne 效应逐渐减小。这是由于芳纶短纤维与炭黑发生了化学反应,占据了

炭黑表面活性基团,降低了填料与填料之间的相互作用,因此有利于降低胶料的 Payne 效应。

2.2 大配合试验

根据小配合试验结果以及综合考虑配方成本,选用 1.5 份芳纶短纤维进行大配合试验,试验结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出,试验配方胶料和正常配方胶料的强伸性能基本相当。正常配方胶料的相垂直方向性能比接近于 1,说明相垂直方向的强伸性能基本相当;试验配方胶料的相垂直方向性能比较大,说明添加芳纶短纤维的胶料存在一定的取向。

表 3 大配合试验结果

| 项 目                        | 配方编号           |      |      |                |      |      |
|----------------------------|----------------|------|------|----------------|------|------|
|                            | 1 <sup>#</sup> |      |      | 2 <sup>#</sup> |      |      |
| 硫化时间(151℃)/min             | 20             | 30   | 50   | 20             | 30   | 50   |
| 邵尔 A 型硬度/度                 | 90             | 90   | 89   | 86             | 88   | 87   |
| 压延方向试样                     |                |      |      |                |      |      |
| 20%定伸应力/MPa                | 4.3            | 4.1  | 4.2  | 3.9            | 4.0  | 4.0  |
| 50%定伸应力/MPa                | 5.5            | 5.2  | 5.4  | 5.1            | 5.3  | 5.3  |
| 100%定伸应力/MPa               | 8.0            | 7.7  | 8.0  | 7.7            | 7.8  | 7.9  |
| 200%定伸应力/MPa               | 14.6           | 14.3 | 14.4 | 14.1           | 14.1 | 14.2 |
| 拉伸强度/MPa                   | 19.1           | 18.0 | 18.9 | 16.8           | 18.4 | 19.4 |
| 拉断伸长率/%                    | 254            | 271  | 284  | 254            | 288  | 284  |
| 垂直压延方向试样                   |                |      |      |                |      |      |
| 20%定伸应力/MPa                | 3.5            | 3.5  | 3.4  | 3.1            | 3.3  | 3.2  |
| 50%定伸应力/MPa                | 4.4            | 4.4  | 4.3  | 4.2            | 4.4  | 4.1  |
| 100%定伸应力/MPa               | 6.8            | 6.5  | 6.5  | 6.4            | 6.7  | 6.1  |
| 200%定伸应力/MPa               | 13.1           | 12.2 | 12.3 | 12.3           | 12.4 | 11.5 |
| 拉伸强度/MPa                   | 18.5           | 18.1 | 19.0 | 15.3           | 17.1 | 16.1 |
| 拉断伸长率/%                    | 245            | 282  | 280  | 266            | 288  | 291  |
| 相垂直方向性能比 <sup>1)</sup>     | 1.03           | 0.99 | 0.99 | 1.10           | 1.08 | 1.20 |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 59             | 61   | 58   | 54             | 60   | 53   |
| 回弹值/%                      |                | 34   | 35   |                | 38   | 36   |

注:同表 1。

大配合试验混炼胶的应变扫描曲线如图 3 所示,硫化胶热降解前后的频率扫描曲线分别如图 4 和 5 所示。

从图 3 可以看出,试验配方胶料的加工性能不如正常配方胶料。

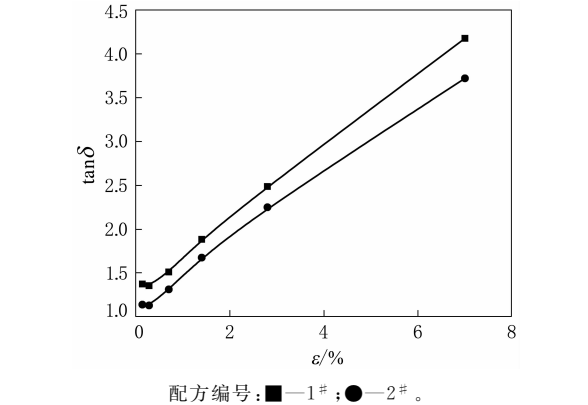


图 3 大配合试验混炼胶的应变扫描曲线

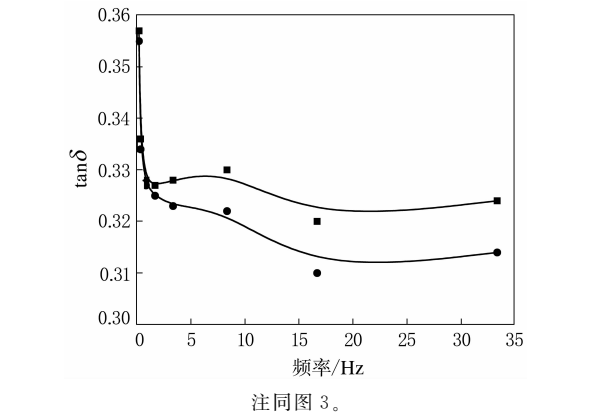
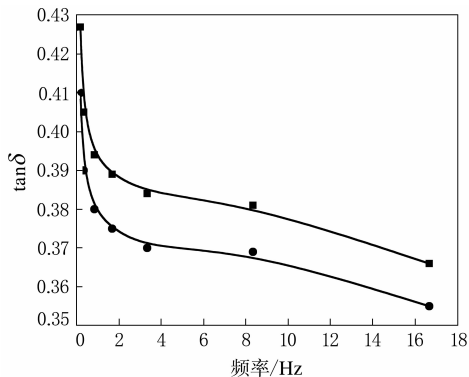


图 4 大配合试验硫化胶的频率扫描曲线

硫化胶频率扫描的 tanδ 值可以模拟轮胎行驶过程中胶料的生热情况。从图 4 可以看出,低频率下试验配方胶料与正常配方胶料的生热基本没有区别,而高频率下试验配方胶料的 tanδ 值远小于正常配方胶料,说明其生热低。从图 5 可以



注同图3。

图5 195 °C × 10 min 热降解后硫化胶的频率扫描曲线

看出,经热降解后试验配方胶料的  $\tan \delta$  值也低于正常配方胶料。

### 2.3 成品性能

采用 2<sup>#</sup> 试验配方胶料生产 12.00R20 S811 全钢载重子午线轮胎,并按企业标准进行胎圈耐

久性试验。试验条件为:试验气压 650 kPa,试验负荷 3 750 kg,试验速度 30 km · h<sup>-1</sup>。试验轮胎的累计行驶时间为 96.32 h,试验结束时轮胎损坏状态为胎肩脱层。试验轮胎胎圈部位未损坏,说明试验配方达到了最初的设计要求。本规格轮胎一般认为行驶 80 h 以上为合格产品,日常产品例查累计行驶时间约为 85 h。

### 3 结论

在全钢载重子午线轮胎填充胶中加入芳纶短纤维,胶料的门尼粘度减小, $t_{90}$  缩短,生热降低,胶料出现各向异性, $\tan \delta$  值减小,Payne 效应降低。

### 参考文献:

- [1] 李汉堂. 短纤维-橡胶复合材料开发及应用[J]. 合成技术及应用, 2006, 21(2): 28-33.

第 17 届中国轮胎技术研讨会论文

## Application of Aramid Short Fibers in Apex of Truck and Bus Radial Tire

SHI Chao, XU Jing, WANG Yu-hai

(Sailun Co., Ltd, Qingdao 266500, China)

**Abstract:** The application of aramid short fibers in the apex of truck and bus radial tire was investigated. The results showed that, by adding aramid short fibers in the apex, the Mooney viscosity of the compound decreased, the  $t_{90}$  was shortened, and the heat build-up decreased. As the addition level of aramid short fibers increased, the Payne effect of the compound decreased gradually. The endurance performance of the finished tire met the design requirements.

**Key words:** aramid short fiber; truck and bus radial tire; apex; Payne effect

### 华轮公司产品亮相 2013 年俄罗斯国际轮胎和橡胶展

中图分类号: F27; TQ336.1 文献标志码: D

2013 年 4 月 21—27 日,广州市华南橡胶轮胎有限公司(以下简称华轮公司)研发中心及海外销售代表团参加了 2013 年俄罗斯国际轮胎和橡胶展,并进行市场考察。

本次展会吸引了来自 17 个国家和地区的 207 家展商,华轮公司携经典镶钉冬季轮胎(花纹

S-1086)参展。该轮胎因具有优异的湿地操控性、耐磨性和耐久性,其花纹成为俄罗斯、欧洲和美洲市场的经典花纹之一。目前华轮公司正积极完善镶钉冬季轮胎的规格系列,针对俄罗斯及其周边市场开发更加适应的产品。

通过本次展会,使中欧客户进一步认识了华轮公司产品,同时,也为华轮公司做好 2013 年的俄罗斯市场开拓打下了坚实的基础。

(广州市华南橡胶轮胎有限公司 刘 宁)