

# 新型加工助剂HPP在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用

李剑波, 李云峰, 王才朋, 郭庆飞, 张琳

(国家橡胶助剂工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

**摘要:** 研究新型加工助剂HPP在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明: 在胎面胶中加入加工助剂HPP, 胶料的门尼粘度减小, 门尼焦烧时间和 $t_{90}$ 延长, 填料分散性提高, 加工性能改善, 硫化胶的撕裂强度增大, 耐磨性能提高, 压缩生热降低; 成品轮胎的耐久性能提高。

**关键词:** 加工助剂; 半钢子午线轮胎; 胎面胶; 分散性

**中图分类号:** TQ330.38<sup>+</sup>7; U463.341<sup>+</sup>.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8171(2015)11-0671-04

胎面胶含有溶聚丁苯橡胶(SSBR)和顺丁橡胶(BR)并添加高活性白炭黑及硅烷偶联剂的半钢子午线轮胎称之为“绿色轮胎”或“蓝色轮胎”, 这种轮胎具有抓着力强、抗湿滑性能好、滚动阻力低及耐磨性能极佳的特点, 正受到广泛的青睐和使用。但是, 添加高活性白炭黑的胶料挤出和模压都十分困难, 而且在没有加工助剂的情况下白炭黑的分散性极差, 不但给生产带来很大的麻烦, 同时也会严重影响轮胎的使用寿命。因此, 研究开发与之相应的加工助剂十分必要。优异的加工助剂能够解决高粘度橡胶材料的成型或模压工艺, 以及短时间、低能耗、高产出的问题。

新型加工助剂HPP采用特定碳链分布的脂肪酸和高纯度的氧化锌制备而成, 在橡胶加工过程中通过包封断裂产生的自由基或橡胶分子的极性链端或改变橡胶分子侧链端的极性, 减少橡胶分子链的再结聚, 提高橡胶分子链的运动能力, 最终改善胶料的流动性, 也可提高胶料的抗硫化返原性和耐热性能<sup>[1]</sup>。研究表明, 在固定剪切场的混合体系中, 偶联剂只能部分改性白炭黑<sup>[2]</sup>, 因此人们不断寻求各种方法以进一步提高白炭黑在胶料中的分散性。添加少量的分散剂, 在适合的混炼工艺条件下, 锌皂类加工助剂与硅烷偶联剂在白炭黑胎面胶中具有协同作用<sup>[3]</sup>, 促进白炭黑和炭黑在

胶料中的分散性, 同时提高胶料的挤出致密性, 改善挤出半成品尺寸稳定性等。

本工作研究新型加工助剂HPP在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

SSBR(牌号HP355)和BR(牌号9000), 中国石化齐鲁石化橡胶厂产品; 白炭黑175GR, 寿光市宝特化工有限公司产品; 炭黑N110, 江西黑猫炭黑有限公司产品; 氧化锌, 纯度为99.7%, 美锌(常熟)金属有限公司产品; 橡胶防护蜡H3841和新型加工助剂HPP, 山东阳谷华泰化工股份有限公司产品。

### 1.2 配方

生产配方: SSBR 103, BR 25, 白炭黑 60, 炭黑N110 20, 氧化锌 3, 硬脂酸 1, 硅烷偶联剂NXT 7.5, 防老剂4020/RD 2/1.2, 橡胶防护蜡H3841 1, 硫黄 1.5, 促进剂CZ/DPT 1.7/2, 其他 3。

试验配方中加入3份加工助剂HPP, 其余均同生产配方。

### 1.3 主要设备和仪器

BR1600型密炼机, 美国法雷尔公司产品; GK255N型和GK400N型密炼机, 德国克虏伯公司产品; XK-160型开炼机, 广东湛江机械厂产品; 140 t 平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; MH-74

**作者简介:** 李剑波(1975—), 男, 广西桂林人, 国家橡胶助剂工程技术研究中心工程师, 学士, 从事橡胶助剂研发和应用工作。

型阿克隆磨耗试验机,上海非金属试验机厂产品;MDR2000型硫化仪和MV型门尼粘度计,美国阿尔法科技有限公司产品;INSTRON 3365型电子拉力试验机,美国英斯特朗公司产品;YS-III型压缩生热试验机,北京澳玛奇科技发展有限公司产品;GT-7017-NM型热老化试验箱,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品。

#### 1.4 试样制备

小配合试验胶料采用三段混炼工艺,一段混炼在BR1600型密炼机中进行,混炼工艺为:生胶→炭黑、1/2白炭黑、1/2硅烷偶联剂、氧化锌、硬脂酸、加工助剂HPP→1/2白炭黑、1/2硅烷偶联剂、防老剂、橡胶防护蜡→清扫,压压砣→混炼→排胶(温度低于130℃),室温下放置24h;二段混炼在BR1600型密炼机中进行,混炼工艺为:一段混炼胶→排胶(温度低于130℃),室温下放置24h;三段混炼在开炼机上进行,加料顺序为:二段混炼胶、促进剂、硫黄→排胶(温度低于110℃)。

大配合试验胶料采用三段混炼工艺,一段混炼在GK400N型密炼机中进行,转子转速为40 r·min<sup>-1</sup>,压砣压力为18 MPa,混炼工艺为:生胶→提压砣→硬脂酸、1/2白炭黑、1/2硅烷偶联剂、加工助剂HPP→提压砣/压压砣→1/2白炭黑、1/2硅烷偶联剂→提压砣/压压砣,排胶(温度低于145℃);二段混炼在GK400N型密炼机中进行,转子转速为45 r·min<sup>-1</sup>,压砣压力为18 MPa,混炼工艺为:一段混炼胶→提压砣→防老剂、橡胶防护蜡等小料→提压砣/压压砣→排胶(温度低于145℃);三段混炼在GK255N型密炼机中进行,转子转速为25 r·min<sup>-1</sup>,压砣压力为18 MPa,混炼工艺为:二段混炼胶、促进剂、硫黄→提压砣/压压砣→排胶(温度低于110℃)。各段混炼胶的停放时间均为24h。

#### 1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 理化分析

加工助剂HPP的理化分析结果如表1所示。

从表1可以看出,加工助剂HPP的各项理化性能均符合企业标准要求。

### 2.2 小配合试验

小配合试验结果如表2所示。

表1 加工助剂HPP的理化分析结果

项 目	实测值	指标 <sup>1)</sup>
熔点/℃	99.2	97.0~105.0
灰分质量分数	0.137	0.12~0.14
密度/(g·mL <sup>-1</sup> )	1.07	~1.08

注:1)Q/1500SYH—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℃]	34			42		
挤出量/mm <sup>3</sup>	1 856			1 345		
挤出速度/(mm <sup>3</sup> ·s <sup>-1</sup> )	125.1			99.4		
门尼焦烧时间(127℃)/min						
$t_5$	18.75			17.52		
$t_{35}$	22.16			21.73		
硫化仪数据(150℃)						
$M_L$ /(dN·m)	0.88			0.90		
$M_H$ /(dN·m)	6.68			6.64		
$t_{10}$ /min	5.42			5.13		
$t_{90}$ /min	20.20			19.74		
硫化时间(150℃)/min	20	30	40	20	30	40
邵尔A型硬度/度	67	66	67	67	68	67
300%定伸应力/MPa	12.6	12.8	12.7	12.5	12.7	12.6
拉伸强度/MPa	24.9	25.2	25.0	24.7	25.4	24.8
拉断伸长率/%	477	492	489	463	475	480
拉断永久变形/%	21	20	21	22	23	20
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	130			115		
阿克隆磨耗量/cm <sup>3</sup>	0.018 4			0.062 5		
固特里奇试验 <sup>1)</sup>						
温升/℃	21.3			23.5		
永久变形/%	0.9			0.9		
10万次疲劳试验后						
300%定伸应力/MPa	12.9			12.8		
拉伸强度/MPa	23.4			23.5		
拉断伸长率/%	415			420		
100℃×48h老化后						
邵尔A型硬度/度	68	68	69	69	68	69
300%定伸应力/MPa	13.5	13.3	13.6	13.1	13.6	13.4
拉伸强度/MPa	19.2	19.6	19.5	19.4	19.3	19.0
拉断伸长率/%	322	331	327	316	320	318
拉断永久变形/%	12	9	11	10	12	10
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	80			68		

注:1)试验条件为冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa,温度 55℃,压缩频率 30 Hz。

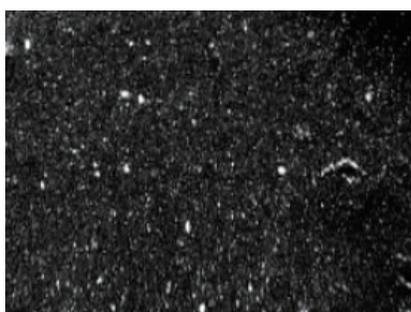
从表2可以看出,与生产配方胶料相比,试验配方胶料的门尼粘度减小,门尼焦烧时间和 $t_{90}$ 延长,硫化胶的撕裂强度增大,阿克隆磨耗量减小,压缩生热降低,其他物理性能相差不大,说明加工助剂HPP能提高胶料的加工安全性,但对硫化胶的物理性能无不良影响。

胶料中炭黑分散度测试照片如图1所示。

从图1可以看出,加工助剂HPP可以有效地改善填料的分散性。



(a) 试验配方



(b) 生产配方

图1 胶料中炭黑分散度测试照片

## 2.3 大配合试验

为进一步验证加工助剂HPP在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用效果,又进行了大配合试验,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,说明加工助剂HPP可用于生产半钢子午线轮胎,不但可以降低能耗,节约生产成本,而且还能提升轮胎品质。

## 2.4 工艺性能

采用试验配方和生产配方胶料分别挤出一批胎面进行试验,挤出工艺参数和尺寸检测结果如表4所示。

从表4可以看出,与生产配方胶料相比,试验配方胶料能耗低,挤出胎面断面气孔少且密实,致密性明显提高,胎面尺寸基本一致,说明加工助剂HPP能够提高胶料的工艺性能。

## 2.5 成品试验

采用试验配方胎面试制一批185/60R14 82H半钢子午线轮胎,并按国家标准进行耐久性试验。试验条件为:行驶速度  $120 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ ,充气

表3 大配合试验结果

项 目	试验配方			生产配方		
门尼焦烧时间(127 °C)/min						
$t_5$	17.41			16.53		
$t_{35}$	20.75			19.82		
硫化仪数据(150 °C)						
$M_L$ /(dN·m)	0.91			0.93		
$M_H$ /(dN·m)	6.90			6.84		
$t_{10}$ /min	5.06			4.86		
$t_{90}$ /min	19.83			19.66		
硫化时间(150 °C)/min	20	30	40	20	30	40
邵尔A型硬度/度	67	67	68	67	66	66
300%定伸应力/MPa	13.0	12.6	12.6	12.9	13.3	12.8
拉伸强度/MPa	24.3	25.5	25.2	24.5	25.0	24.8
拉断伸长率/%	469	487	484	475	477	488
拉断永久变形/%	23	25	22	25	22	26
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	133			118		
阿克隆磨耗量/cm <sup>3</sup>	0.021 5			0.040 3		
固特里奇试验 <sup>1)</sup>						
温升/°C	20.2			22.4		
永久变形/%	0.9			0.9		
10万次疲劳试验后						
300%定伸应力/MPa	13.0			12.7		
拉伸强度/MPa	23.6			23.5		
拉断伸长率/%	420			412		
100 °C×48 h老化后						
邵尔A型硬度/度	67	69	67	68	68	69
300%定伸应力/MPa	13.7	13.5	13.8	13.6	13.4	13.9
拉伸强度/MPa	19.4	19.3	19.7	19.2	19.5	19.3
拉断伸长率/%	332	341	325	310	334	322
拉断永久变形/%	13	14	8	16	14	10
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	85			71		

注:同表2。

表4 胎面胶挤出工艺参数及几何尺寸检测结果

项 目	试验配方	生产配方
挤出温度/°C	106~110	115~119
挤出速度/(m·min <sup>-1</sup> )	9~11	6~9
主机电流/A	380~405	420~438
胎面长度/mm	3165	3165
胎面宽度/mm	283	283
胎面厚度/mm	22.8	23.7
胎面质量/kg	16.42	16.31
胎面断面气孔状况	少量微孔	气孔较大且多

压力 0.18 MPa,3个阶段的负荷 404,428,475 kg,达到国家标准要求(34 h)后轮胎停放2 h,然后在负荷为475 kg、压力为0.14 MPa和速度为120 km·h<sup>-1</sup>的条件下继续测试,直至轮胎损坏为止。

试验轮胎和生产轮胎的累计行驶时间分别为100.12和94.45 h,试验结束时轮胎状况均为肩空。可以看出,试验轮胎的耐久性能优于生产

轮胎,这是由于在胎面胶中添加了新型加工助剂HPP,改善了炭黑和白炭黑的分散性,使得补强材料与橡胶的结合更好,降低了胶料的疲劳生热,从而提高了轮胎的耐久性能。

### 3 结论

在半钢子午线轮胎胎面胶中加入新型加工助剂HPP,能够降低胶料的门尼粘度,改善炭黑和白炭黑的分散性,提高胶料的加工工艺性能及硫化胶的撕裂强度和耐磨性能,降低压缩生热,提高成

品轮胎的耐久性能。

### 参考文献:

- [1] 刘燕生,高云雪. 不饱和脂肪酸皂类加工助剂在橡胶中的应用研究[A]. 第十一届全国轮胎技术研讨会论文集[C]. 北京:《橡胶工业》《轮胎工业》编辑部,2000:194-198.
- [2] 李彬,刘述梅,袁俊轩,等. 分散剂和偶联剂对白炭黑填充的硅橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2011,58(7):415-418.
- [3] Stone C R, Menting K H, Hensel M. 采用特殊加工助剂改善绿色轮胎胎面胶性能[J]. 涂学忠,译. 轮胎工业,2001,21(4):220-229.

收稿日期:2015-06-04

## Application of New Processing Agent HPP in Tread Compound of Steel-belted Radial Tire

LI Jian-bo, LI Yun-feng, WANG Cai-peng, GUO Qing-fei, ZHANG Lin

(National Engineering Technology Research Center for Rubber Chemical, Yanggu 252300, China)

**Abstract:** The application of new processing agent HPP in the tread compound of steel-belted radial tire was investigated. The results showed that, by adding processing agent HPP in the tread compound, the Mooney viscosity of the compound decreased, Mooney scorch time and  $t_{90}$  were extended, filler dispersion and processability were improved, tear strength of the vulcanizates increased, wear resistance was improved, and compression heat build-up decreased. The endurance performance of finished tire was improved.

**Key words:** processing agent; steel-belted radial tire; tread compound; dispersion

### 锦湖将成为2016款道奇蝰蛇原配胎

中图分类号:U463.3411 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2015年7月21日报道:

锦湖轮胎股份有限公司是2016款道奇蝰蛇ACR的独家供应商。专门设计的锦湖最新超高性能夏季产品V720 Ecsta将配备第5代蝰蛇ACR车型。

锦湖表示, Ecsta V720(蝰蛇版)轮胎已进行跑道测试,由于专门为道奇蝰蛇ACR设计的独特胎面胶和花纹,其单圈时间比其他竞争产品短1.5 s。轮胎规格为V720 295/55R19(前轮)和355/30R19(后轮),接地面积大,可提供稳定的转弯性能。

该公司称,该Ecsta V720(蝰蛇版)轮胎为实现驾驶稳定性加强外胎肩花纹块,并配备不对称胎

面花纹以提高稳定性和操控性。优化的轮胎为具有狂热驾驶习惯的蝰蛇车主增加信心,他们需要最大限度地发挥其高速、强劲旅行和越野性能。

锦湖称, Ecsta V720(蝰蛇版)轮胎通过独特的胎侧设计展示蛇皮花纹ACR标志。

2016款道奇蝰蛇加入了配备锦湖轮胎的菲亚特-克莱斯勒阵容,包括克莱斯勒200、吉普大切诺基和道奇酷威。2016款道奇蝰蛇ACR的生产是2015年在底特律提出的。

“锦湖为道奇蝰蛇ACR提供原配胎是一个壮举,因为这意味着我们的技术实力已经在全世界高性能汽车市场得到了认可。”锦湖轮胎高级副总裁Hyun Ho Kim说,“该Ecsta V720轮胎对于我们的意义十分重大,它建立在我们多年来在本土和国外的强劲赛车运动中积累的技术之上。”

(孙斯文摘译 吴秀兰校)