

抗疲劳剂PA-600在全钢载重子午线轮胎带束层胶中的应用

陈 慧

(常州市五洲化工有限公司,江苏 常州 570228)

摘要:研究抗疲劳剂PA-600在全钢载重子午线轮胎带束层胶中的应用。结果表明,在全钢载重子午线轮胎带束层胶中加入抗疲劳剂PA-600,炭黑在胶料中的分散性改善,胶料的H抽出力明显增大,成品轮胎带束层与胎面和胎体间的粘合性能和轮胎耐久性能提高,轮胎肩空现象有效减少。

关键词:抗疲劳剂;全钢载重子午线轮胎;带束层;粘合性能;耐久性能

中图分类号:TQ330.38⁺7;TQ336.1⁺1 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)02-35-04

随着交通运输业的发展,路况、车况不断变化,汽车的行驶速度不断提高,轮胎在实际行驶时的变形频率增大,胎体升温较快,导致胶料与帘线的粘合力下降。其中胎肩部位厚度大,轮胎长时间行驶的反复屈挠使得其变形大,导致帘布层间和帘布层与胶层间出现较大面积的脱开而产生肩空。解决上述问题是提高轮胎质量的重要环节,是轮胎制造企业及功能助剂生产厂家必须研究的课题。将带束层牢固地结合为一个整体,使复合带束层体系在变形时正常传递载荷,并均匀分布应力,可有效减少轮胎肩空。

抗疲劳剂PA-600是由有机羧酸盐、粘合型酚醛树脂及间-甲-白粘合体系组成的配位复合物,主要用于钢丝帘布、锦纶帘布、聚酯帘布等胶料中,可有效提高胶料与帘线的粘合力,并能高温下保持结合键稳定,尤其适用于动态条件下使用的轮胎和橡胶制品胶料。本工作研究抗疲劳剂PA-600在全钢载重子午线轮胎带束层胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),广州市汇丰橡胶(集团)有限

作者简介:陈慧(1983—),女,江苏南通人,常州市五洲化工有限公司公司工程师,硕士,主要从事新型化学品在橡胶中的应用技术研究及市场推广工作。

公司产品;丁苯橡胶(SBR),中国石油兰州石化公司产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化北京燕山石化有限公司产品;抗疲劳剂PA-600,常州市五洲化工有限公司产品;炭黑N220和N660,青岛卡博特进出口有限公司产品;白炭黑,无锡确成硅化学股份有限公司产品;氧化锌,质量分数为0.997,上海京华化工厂有限公司产品;硬脂酸,吉林市大宇化工有限公司产品;防老剂4020,江苏圣奥化学科技有限公司产品;防老剂RD,中国石化南京化学工业有限公司产品;防护蜡,德国莱茵化学(青岛)有限公司产品;环保芳烃油,宁波汉圣化工有限公司产品;促进剂NS,山东尚舜化工有限公司产品;硫黄,中国石化安庆石化有限公司产品。

1.2 配方

基本配方:NR 60, BR 20, SBR 20, 氧化锌 4, 硬脂酸 2.5, 环保芳烃油 7, 防老剂4020 1, 防老剂RD 1.5, 防护蜡 1, 硫黄 1.3, 促进剂NS 1.2。

小配合试验配方:在基本配方基础上添加的其余组分及其用量为炭黑N220/N660 50, 白炭黑 15, 抗疲劳剂PA-600 变量。

生产配方:在基本配方基础上添加的其余组分及其用量为炭黑N220/N660 45, 白炭黑 12。

大配合试验配方在生产配方的基础上增加3.5份抗疲劳剂PA-600。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机、50 t四柱平板硫化机,湖州橡胶机械厂产品;橡胶密炼机(1 L),东莞市正工机电设备科技有限公司产品;F370型密炼机,大连橡胶塑料机械有限公司产品;BE-MY-7100型硫化仪,江都市新真威试验机械有限责任公司产品;disperGRADER⁺炭黑分散度仪,美国阿尔法科技有限公司产品;LX-A型橡胶邵氏硬度计,江都市腾达试验仪器厂产品;WGJ-2500B II型电子拉力机,广西师范大学秀峰电器厂产品;HX-267型阿克隆磨耗试验机,扬州华辉检测仪器有限公司产品;XY-4F型四辊压延机,新乡市橡胶机械有限公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验:胶料采用两段混炼工艺,一段混炼在1 L密炼机中进行,将生胶与防老剂4020、防老剂RD、氧化锌、白炭黑及炭黑等混炼均匀,二段混炼在开炼机上进行,将一段混炼胶与促进剂、硫黄和抗疲劳剂PA-600混炼均匀。

大配合试验:采用三段混炼工艺,一段和二段混炼在F370型密炼机中进行,一段混炼将生胶与防老剂4020、防老剂RD、氧化锌、白炭黑及炭黑等混炼均匀;二段混炼将一段混炼胶与促进剂和抗疲劳剂混炼均匀;终炼在开炼机上进行,将二段混炼胶与硫黄混炼均匀。

1.5 性能测试

胶料性能按相应国家、行业或企业标准测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

抗疲劳剂PA-600的理化分析结果见表1。

表1 抗疲劳剂PL-600的理化分析结果

项 目	测定值	指标
外观	白色粉末	白色至乳黄色粉末
加热减量(70 ℃×2 h)/%	1.5	≤3.0
沉实体积/(mL·g ⁻¹)	2.5	2.0~3.0

由表1可见,抗疲劳剂PL-600的各项理化性能符合指标要求。

2.2 小配合试验

为了研究抗疲劳剂PA-600对胶料性能的影响,进行了小配合试验,结果见表2。

表2 小配合试验结果

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	68	66	67
门尼焦烧时间(125 ℃)			
t_5 /min	18.35	19.22	19.21
t_{35} /min	22.13	23.16	23.12
硫化仪数据(151 ℃)			
F_1 /(dN·m)	2.90	2.88	2.88
F_{max} /(dN·m)	14.01	13.89	14.01
t_{10} /min	4.55	4.86	4.78
t_{50} /min	7.33	7.87	7.66
t_{90} /min	12.56	13.01	12.58
硫化胶性能(151 ℃×30 min)			
邵尔A型硬度/度	70	70	70
100%定伸应力/MPa	4.5	4.6	4.6
300%定伸应力/MPa	13.8	14.1	14.6
拉伸强度/MPa	24.6	24.5	24.8
拉断伸长率/%	513	506	506
拉断永久变形/%	22	22	21
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	155	156	158
回弹值/%	33	33	33
阿克隆磨耗量/cm ³	0.45	0.43	0.43
H抽出力/N	154.5	172.5	187.8
100 ℃×72 h老化后			
100%定伸应力/MPa	4.85	5.01	5.08
300%定伸应力/MPa	18.36	18.74	18.66
拉伸强度/MPa	20.3	20.1	20.3
拉断伸长率/%	326	318	320

注:1[#]—3[#]配方抗疲劳剂PA-600用量分别为0,2和3.5份。

由表2可见,3[#]配方胶料的300%定伸应力、拉伸强度和H抽出力均大于1[#]和2[#]配方胶料,其他性能基本持平。由此可见,添加3.5份抗疲劳剂PA-600可有效提高H抽出力,因此大配合试验配方以生产配方为基础,添加3.5份抗疲劳剂PA-600。

2.3 大配合试验

2.3.1 物理性能

大配合试验胶料混炼时无粘辊和脱辊现象,胶片表面光亮,混炼胶快检结果见表3。大配合试验结果见表4。

由表3可见:试验配方胶料的塑性值与生产配方胶料基本一致;试验配方胶料的X值(炭黑在混

表3 混炼胶快检结果

项 目	试验配方	生产配方
塑性值	0.44	0.45
炭黑分散性		
X值	6.55	6.48
Y值	9.46	9.28

表4 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 °C]	67	68
门尼焦烧时间(125 °C)		
t_5/min	19.20	18.55
t_{35}/min	23.02	22.58
硫化仪数据(151 °C)		
$F_1/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2.86	2.88
$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	13.98	14.55
t_{10}/min	4.86	4.68
t_{50}/min	7.88	7.68
t_{90}/min	13.10	12.87
硫化胶性能(151 °C×30 min)		
邵尔A型硬度/度	70	70
100%定伸应力/MPa	4.6	4.9
300%定伸应力/MPa	14.0	14.3
拉伸强度/MPa	24.5	24.9
拉断伸长率/%	499	506
拉断永久变形/%	22	22
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	161	156
回弹值/%	33	33
阿克隆磨耗量/cm ³	0.43	0.43
H抽出力/N	188.6	159.5
100 °C×72 h老化后		
100%定伸应力/MPa	5.89	4.66
300%定伸应力/MPa	18.74	18.32
拉伸强度/MPa	20.8	20.3
拉断伸长率/%	318	326

炼胶中的分散度和Y值(炭黑中超大颗粒的分布指数)值均大于生产配方胶料,说明试验配方胶料的炭黑分散性较好。

由表4可见,试验配方胶料的拉断伸长率略小,撕裂强度和H抽出力明显增大,其他性能与生产配方胶料相当。

2.3.2 工艺性能

试验配方胶料在压延时开炼机供胶温度和压延机辊间堆积胶温度均为95 °C,压延速度为38 m·min⁻¹。帘布压延时无胶料焦烧和帘布破边现象,压延帘布表面光滑平整;帘布贴合的自粘性与互粘性均较好,成型时帘布筒套入容易,无帘布过

粘问题。

2.4 成品试验

采用试验配方生产试制了400条横向花纹加强型10.00R20 16PR轮胎,成品轮胎粘合强度测定结果见表5,耐久性能试验结果见表6。

表5 成品轮胎的粘合强度 kN·m⁻¹

项 目	试验配方	生产配方
胎体帘布层间		
第8-9层	14.8	12.5
第9-10层	14.0	11.8
胎体-带束层	14.6	12.6
带束层-胎面	15.9	13.4
胎体-胎侧	12.8	10.5

表6 成品轮胎的耐久性能试验结果

项 目	试验轮胎		生产轮胎	
	1 [#]	2 [#]	1 [#]	2 [#]
标准充气压力/kPa	810	810	810	810
额定负荷/kN	30	30	30	30
试验速度/(km·h ⁻¹)	50	50	50	50
行驶时间/h	85.22	87.68	75.26	74.23
行驶里程/km	4 305.6	4 536.2	3 889.3	3 845.2
轮胎损坏情况	肩空	肩空	肩空	肩空

由表5和6可见,试验轮胎的粘合性能优于生产轮胎,耐久性能提高。

将本次试制的其余轮胎进行不定点实际里程试验,以观察实际使用效果。到目前为止已使用一年多,尚未出现异常情况。

3 结论

在全钢载重子午线轮胎带束层胶中加入抗疲劳剂PA-600,炭黑在胶料中的分散性改善,胶料的H抽出力明显增大,成品轮胎带束层与胎面和胎体间的粘合强度和轮胎耐久性能提高,轮胎肩空现象有效减少。

收稿日期:2017-07-08

Application of Anti-fatigue Agent PA-600 in Belt Ply Compound of TBR Tire

CHEN Hui

(Changzhou Wuzhou Chemical Co., Ltd, Changzhou 570228, China)

Abstract: The application of anti-fatigue agent PA-600 in the belt ply compound of TBR tire was studied. The results showed that with the addition of anti-fatigue agent PA-600, the carbon black dispersion

of compound was improved, the pull out force increased significantly. The adhesion between the belt ply and tread and the adhesion between the belt ply and carcass were improved, the durability of the finished tire was better, and the delamination defect in tire shoulder was effectively reduced.

Key words: anti-fatigue agent; TBR tire; belt ply; adhesion property; durability

美国环保局与炭黑企业达成诉讼和解

中图分类号:TQ330.38⁺3 文献标志码:D

日前,美国环保局和司法部与3家美国炭黑生产商欧励隆工程炭公司、Sid·理查德森炭黑能源公司和哥伦比亚化学公司(隶属于博拉炭黑公司)就违反《清洁空气法案》诉讼达成了和解,从而使这桩可以追溯至2007年的调查案尘埃落定。

据美国环保局与3家炭黑企业达成的协议要求,这3家公司共斥资逾3亿美元安装和运行最先进的污染控制设施,以减少有害空气污染物的排放。不仅如此,每家公司还将支付民事罚款,并实施旨在改善所在社区环境质量的环保治理项目。

欧励隆在声明中表示,6年内将投资1.1亿~1.4亿美元升级其污染控制技术及设施,进一步减少其位于美国路易斯安那州艾芬豪(Ivanhoe)、俄亥俄州贝尔普里(Belpre)、得克萨斯州博格(Borger)和奥兰治(Orange)的6个炭黑工厂的二氧化硫、氮氧化物和颗粒物排放量。此外,公司还将支付80万美元的民事罚款,并实施总投资55万美元的环保治理项目。这些举措将使欧励隆每年减排1万t二氧化硫和1 663 t氮氧化物。

欧励隆表示,公司于2011年向赢创工业集团购买的4个炭黑工厂涉及了该诉讼案。欧励隆与赢创的收购协议中约定赢创对2011年7月29日前这4家炭黑厂因违反《清洁空气法案》的各种行为导致的损失提供部分赔偿。欧励隆表示,经过多年的调研、审查和分析,该和解方案是涉案各方均能接受的最佳结果,该案终于划上句号,公司可以开始下一步的行动,确保其美国工厂可持续地为客户提供炭黑。

和解方案要求哥伦比亚化学公司/博拉炭黑公司在未来4年投资约9 500万美元,在其位于堪萨斯州希科克(Hickock)和路易斯安那州北本德(North Bend)的工厂安装先进的污染控制设备和连续排放监测系统。博拉炭黑公司还将支付65万

美元的民事罚款,并实施投资37.5万美元的环保治理项目。通过这些举措,公司可每年减排5 880 t二氧化硫和465 t氮氧化物。

博拉炭黑公司表示,作为全球领先的炭黑生产商之一,公司一直秉持可持续经营和追求卓越的理念,设法减轻公司运营可能对环境造成的任何潜在影响。博拉炭黑虽然否认有任何违反环保法规的行为,但作为对环境持续承诺的一部分,公司同意执行该和解方案,以确保持续可靠地为客户提供产品。

Sid·理查德森公司将耗资1亿多美元升级其路易斯安那州艾迪斯(Addis)的炭黑工厂以及得克萨斯州大斯普林(Big Spring)和博格的炭黑工厂。另外,公司还将支付99.9万美元的民事罚款,并支付49万美元实施环保治理项目。这些举措将使该公司每年减排10 198 t二氧化硫和984 t氮氧化物。

美国环保局从2007年开始对美国炭黑生产设施进行新污染源审查,并从2011年开始发布与二氧化硫和氮氧化物排放相关的违规通告。卡博特公司于2013年率先与美国环保局达成和解协议,同意支付97.5万美元的民事罚款,斥资逾8 400万美元控制其在美国的3个炭黑工厂(分别位于路易斯安那州富兰克林、维尔普拉特及得克萨斯州潘帕)的污染物排放,并投资45万美元实施环保治理项目。这是美国环保局执法迫使美国炭黑生产商遵守《清洁空气法案》新污染源审查规定的首例。

2015年,美国的大陆炭公司(现为中国台湾的中国合成橡胶公司控股)与美国环保局达成和解协议,投资约9 800万美元以减少其设在俄克拉荷马州、阿拉巴马州和得克萨斯州的多个炭黑工厂的废气排放,并支付65万美元的民事罚款,另外投资55万美元用于环保治理项目。

至此,美国境内的5家炭黑生产商全部与美国环保局达成了和解协议,这桩历时近十载、引人瞩目的炭黑行业环保调查案终于落幕。

(朱永康)