

高效模量增强剂在冬季子午线轮胎胎面胶与胎体胶中的应用

张立¹, 张万青², 魏宣领², 戴圣佳¹, 刘振锋^{1*}

(1. 浙江巍翔科技集团有限公司, 浙江 杭州 310024; 2. 河南环燕轮胎股份有限公司, 河南 浚县 456250)

摘要:研究高效模量增强剂在冬季子午线轮胎胎面胶与胎体胶中的应用。结果表明:添加高效模量增强剂的胎面胶和胎体胶硬度、300%定伸应力和耐热老化性能均明显提高;随着高效模量增强剂用量增大,胎面胶的门尼粘度增大,硬度和300%定伸应力提高,耐磨性能降低,高效模量增强剂用量以4份左右为宜;添加高效模量增强剂的胎体胶门尼粘度减小,粘合性能提高。

关键词:高效模量增强剂;胎面胶;胎体胶;冬季子午线轮胎;耐热老化性能;粘合性能

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ336.1 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)04-25-04

在现代橡胶配方设计中,为了满足轮胎部件特殊的性能要求,通常采用增大补强剂或硫黄用量以及加入补强树脂等措施来获得硬度和定伸应力较大的高模量胶料。在轮胎胶料中如果增大补强剂用量,胶料混炼时间延长且生热升高;如果增大硫黄用量,胶料极易出现喷霜;如果加入补强树脂,胶料混炼时易发生粘辊,分散性较差^[1-2]。因此要制得高模量且物理性能和加工性能良好的胶料实属不易。

高效模量增强剂是一种以特种结构预缩合络合物和活性剂为主要成分的多功能助剂,在胶料硫化过程中发生交联反应,使胶料交联密度提高,从而显著提高胶料模量,改善胶料与骨架材料的粘合性能,降低胶料生热。高效模量增强剂特别适用于制备高模量胶料,如子午线轮胎三角胶、钢丝隔离胶、胎体胶等^[3]。采用高效模量增强剂可以减小补强剂用量,提高轮胎的高速性能和耐久性能。

本工作研究高效模量增强剂在冬季子午线轮胎胎面胶和胎体胶中的应用,探讨高效模量增强剂对胶料性能的影响,为其以后的工业化应用提供借鉴。

作者简介:张立(1973—),男,河南浚县人,浙江巍翔科技集团有限公司工程师,学士,主要从事轮胎配方设计和橡胶助剂的应用与开发。

*通信联系人

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SVR5,越南产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化北京燕山石化公司产品;充油丁苯橡胶(SBR),牌号1712,中国石化齐鲁石化公司产品;炭黑N220,N330,N660,石家庄新兴化碳公司产品;高效模量增强剂,杭州中德化学工业有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

XSM-1型密炼机,威福兴机械(上海)有限公司产品;XK160 mm×320 mm型开炼机,广东省湛江橡胶机械厂产品;45 t平板硫化机,新乡市橡塑机械有限公司产品;GT-7080-S2型门尼粘度测试仪、GT-M2000-A型无转子密闭模硫化试验机和GT-A17000-S型伺服控制电脑系统拉力试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;阿克隆磨耗试验机和ST-CN型热空气老化箱,南通宏达试验仪器有限公司产品。

1.3 配方

1.3.1 胎面胶

生产配方:NR/BR/SBR 35/40/25,炭黑N220/N330 60,防护体系 4.5,硫化体系 2.55,油 9,其他 17,合计 193.05。

试验配方:除添加高效模量增强剂(变量)外,其他组分与用量同生产配方。

1.3.2 胎体胶

生产配方:NR/SBR/BR 70/20/10,炭黑 N330/N660 42,防护体系 2.5,硫化体系 3.2,油 9,其他 20,合计 176.7。

试验配方:除添加3份高效模量增强剂外,其他组分及用量同生产配方。

1.4 试样制备

胶料混炼分两段进行。一段混炼在密炼机中进行,密炼机初始温度为50℃,转子转速为70 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶→小料→炭黑→油→混炼均匀→排胶。二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄、促进剂和高效模量增强剂→混炼均匀→薄通5次→下片。混炼胶停放16 h后返炼,再停放2 h后硫化。

1.5 性能测试

胶料性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化性能

高效模量增强剂的理化性能见表1。从表1可以看出,高效模量增强剂的理化性能符合企业标准要求。根据高效模量增强剂特性和炼胶设备的工艺性能,高效模量增强剂一般在混炼后期与硫黄一起加入。

2.2 高效模量增强剂对胎面胶性能的影响

高效模量增强剂对胎面胶性能的影响见表2。从表2可以看出:与生产配方胶料相比,添加高效模量增强剂的试验配方胶料门尼粘度增大,门尼焦烧

表1 高效模量增强剂的理化性能

项 目	测试值	企业标准
外观	浅黄色粉末	浅黄色至浅棕色粉末
pH值	7.8	7~9
加热减量(105℃×2 h)/%	0.23	≤2.0

表2 高效模量增强剂对胎面胶性能的影响

项 目	试验配方1			试验配方2			试验配方3			生产配方		
高效模量增强剂用量/份	2			4			6			0		
门尼粘度[ML(1+4)100℃]												
初始值	41.8			42.4			43.8			40.2		
最大值	77.0			77.7			78.9			59.2		
门尼焦烧时间(120℃)												
t_5/min	60.06			33.43			34.07			78.40		
t_{35}/min	77.15			61.11			60.30			86.42		
$t_{35}-t_5/\text{min}$	17.09			27.68			26.23			8.02		
硫化仪数据(143℃)												
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.13			1.15			1.16			1.11		
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	7.99			9.05			10.12			6.39		
t_{s1}/min	9.29			7.01			5.39			13.50		
t_{s2}/min	11.46			8.50			7.32			16.42		
t_{10}/min	6.36			5.08			4.41			8.50		
t_{90}/min	20.56			18.21			16.41			27.46		
硫化时间(143℃)	30	40	60	30	40	60	30	40	60	30	40	60
邵尔A型硬度/度	64	64	65	65	67	66	68	69	68	52	60	61
300%定伸应力/MPa	8.6	9.2	8.7	9.9	10.1	10.1	10.4	10.5	10.1	4.7	6.7	6.9
拉伸强度/MPa	19.3	20.3	18.1	19.4	19.2	20.0	19.2	19.8	19.1	17.7	19.1	19.8
拉断伸长率/%	551	547	533	517	496	513	492	510	499	701	605	609
拉断永久变形/%	23	20	20	22	20	20	20	20	17	26	25	24
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	78	79	87	73	77	71	86	80	80	91	92	72
阿克隆磨耗量/cm ³	0.12			0.14			0.17			0.10		
100℃×24 h热空气老化后												
邵尔A型硬度变化/度	+9			+6			+6			+6		
拉伸强度变化率/%	-15			-15			-12			-19		
拉断伸长率变化率/%	-29			-27			-28			-31		

时间 t_5 缩短, $F_{\max}$ 提高,说明高效模量增强剂参与了交联反应,对胶料的硫化网络结构产生了强化补充作用,增大了胶料的交联密度,有利于提高胶料的硬度和定伸应力^[1];试验配方胶料的拉伸强度变化不大,撕裂强度和耐磨性能降低,这是由于撕裂强度和耐磨性能与胶料的交联密度有关,随着交联密度增大,取向结晶和应力局部集中加剧;试验配方胶料热空气老化后性能变化率较小,表明高效模量增强剂可以提高胶料的耐热老化性能,这可能是由于高效模量增强剂参与交联反应后,胶料形成的稳定交联网络经高温老化后仍未发生大的变化,使胶料在热老化后仍保持较好的物理性能。

从表2还可以看出,随着高效模量增强剂用量增大,胶料的门尼粘度增大, $F_{\max}$ 、硬度与300%定伸应力提高,耐磨性能降低,说明高效模量增强剂参与了交联反应,形成了稳定的网络结构,该网络与胶料网络穿插渗透、相互作用,生成补充交联键,从而起到增硬补强的作用^[2],但高效模量增强剂用量太大会影响胶料的耐磨性能。综合来看,高效模量增强剂用量以4份左右为宜。

2.3 高效模量增强剂对胎体胶性能的影响

高效模量增强剂对胎体胶性能的影响见表3。从表3可以看出:与生产配方胶料相比,添加3份高效模量增强剂的试验配方胶料门尼粘度减小,门尼焦烧时间 t_5 缩短,硫化速度加快,以上变化与胎面胶不同,表明高效模量增强剂能改善胎体胶的流动性和加工性能;试验配方胶料的 $F_{\max}$ 增大,硬度、300%定伸应力和H抽出力明显提高,耐热老化性能较好,这也是高效模量增强剂在胶料硫化过程中形成的稳定网络并与硫化胶交联网络构成互穿网络的缘故^[3]。在胎体胶中可以使用高效模量增强剂并减小补强剂用量,从而降低生热。

3 结论

- (1) 添加高效模量增强剂的胎面胶和胎体胶的硬度和300%定伸应力均明显提高,说明高效模量增强剂对这两种胶料都具有良好的补强效果。
- (2) 添加高效模量增强剂的胎面胶和胎体胶的耐热老化性能提高。
- (3) 随着高效模量增强剂用量增大,胎面胶的

表3 高效模量增强剂对胎体胶性能的影响

项 目	试验配方		生产配方	
高效模量增强剂用量/份	3		0	
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]				
初始	29.1		31.8	
最大	64.3		67.1	
门尼焦烧时间(120 ℃)				
t_5 /min	21.22		31.13	
t_{35} /min	26.52		39.27	
$t_{35}-t_5$ /min	5.30		8.14	
硫化仪数据(143 ℃)				
F_1 /(dN·m)	1.96		2.16	
$F_{\max}$ /(dN·m)	22.78		18.14	
t_{s1} /min	2.42		4.380	
t_{s2} /min	3.13		5.41	
t_{10} /min	3.10		5.10	
t_{90} /min	10.36		15.01	
硫化时间(143 ℃)	20	30	20	30
邵尔A型硬度/度	60	62	56	58
300%定伸应力/MPa	9.8	10.2	7.2	7.8
拉伸强度/MPa	19.6	19.1	19.8	19.0
拉断伸长率/%	487	472	568	540
拉断永久变形/%	22	24	24	24
H抽出力/N	143.4		126.9	
100 ℃×24 h热空气老化后				
拉伸强度变化率/%	-29		-33	
拉断伸长率变化率/%	+27		+25	
H抽出力变化率/%	+16		+17	

门尼粘度增大、硬度和300%定伸应力提高,耐磨性能降低,其用量以4份左右为宜。

(4) 添加高效模量增强剂的胎体胶门尼粘度减小,粘合性能提高。

高效模量增强剂适用于NR、SBR、BR和三元乙丙橡胶等胶种,是胎面胶、胎体胶、胎圈胶等的理想模量增强剂,可在轮胎和橡胶制品行业中推广应用。高效模量增强剂呈粉体状,在配料时有粉尘飞扬,建议生产厂家对产品进行剂型改造,以便下游企业实现清洁化生产。

参考文献:

[1] 叶剑雄,高小刚. 新型橡胶增硬剂AT-ZY在胎面配方和三元乙丙配方中的应用[A]. 第十一届橡胶工业新材料技术论坛[C]. 杭州: 中国橡胶工业协会橡胶助剂分会,2011:330-337.

[2] 王宇翔,李花婷,朱嘉,等. 橡胶补强用PFM系列酚醛树脂[J]. 橡胶工业,2001,48(1):25-27.

[3] 王宇翔,罗之祥,徐炳强. 国产间苯二酚甲醚树脂的性能研究[J]. 轮胎工业,2004,24(9):545-546.

收稿日期:2017-09-10

Application of High Efficient Modulus Enhancer in Tread Compound and Carcass Compound of Winter Radial Tire

ZHANG Li¹, ZHANG Wanqing², WEI Xuanling², DAI Shengjia¹, LIU Zhenfeng¹

(1. Zhejiang Weixiang Technology Group Co., Ltd, Hangzhou 310024, China; 2. Henan Huanyan Tire Co., Ltd, Junxian 456250, China)

Abstract: The application of high efficient modulus enhancer in the tread compound and carcass compound of winter radial tire was studied. The results showed that with modulus enhancer, the hardness and modulus at 300% elongation of the vulcanizates for tread and carcass increased, and the heat aging resistance was significantly improved. When the addition level of the modulus enhancer increased, the Mooney viscosity of the tread compound was enlarged, the hardness and modulus at 300% elongation increased, and the wear resistance decreased. The suitable addition level of the high efficient modulus enhancer was about 4 phr. With modulus enhancer, the Mooney viscosity of the carcass compound was reduced, and the adhesion property was improved.

Key words: high efficient modulus enhancer; tread compound; winter radial tire; carcass compound; heat aging resistance; adhesion property

2017年我国天然橡胶进口量 同比增长10.72%

中图分类号:TQ333.2 文献标志码:D

据中国海关统计,2017年我国天然橡胶(不包括胶乳)总进口量为229.92万t,同比增长10.72%。其中,技术分类天然橡胶(TSNR)进口量为168.07万t,占天然橡胶总进口量的73.10%,同比增长1.38%;烟胶片进口量为33.13万t,占天然橡胶总进口量的14.41%,同比增长61.69%;其他初级形状天然橡胶进口量为28.72万t,占天然橡胶总进口量的12.49%,同比增长34.33%。其中,来自泰国的天然橡胶进口量为125.29万t,占天然橡胶总进口量的54.49%,同比增长3.95%;来自印度尼西亚的天然橡胶进口量为44.92万t,占天然橡胶总进口量的19.54%,同比增长61.12%;来自马来西亚的天然橡胶进口量为29.10万t,占天然橡胶总进口量的12.66%,同比增长4.83%;来自缅甸的天然橡胶进口量为10.49万t,占天然橡胶总进口量的4.56%。其中,青岛海关的天然橡胶进口量为132.89万t,占天然橡胶总进口量的57.80%,同比增长4.42%;昆明海关的天然橡胶进口量为19.11万t,占天然橡胶总进口量的8.31%,同比增长62.36%;济南海关的天然橡胶进口量为

14.84万t,占天然橡胶总进口量的6.45%,同比增长271.00%;上海海关的天然橡胶进口量为14.82万t,占天然橡胶总进口量的6.44%,同比增长13.74%;大连海关的天然橡胶进口量为8.32万t,占天然橡胶总进口量的3.62%,同比增长16.69%;南京海关的天然橡胶进口量为8.31万t,占天然橡胶总进口量的3.61%,同比增长1.84%。其中,山东省的天然橡胶进口量为134.49万t,占天然橡胶总进口量的58.49%,同比增长8.11%;云南省的天然橡胶进口量为19.12万t,占天然橡胶总进口量的8.32%,同比增长62.03%;江苏省的天然橡胶进口量为12.65万t,占天然橡胶总进口量的5.50%,同比增长11.55%;上海市的天然橡胶进口量为10.51万t,占天然橡胶总进口量的4.57%,同比增长42.99%;浙江省的天然橡胶进口量为9.96万t,占天然橡胶总进口量的4.33%,同比增长2.26%;福建省的天然橡胶进口量为9.67万t,占天然橡胶总进口量的4.20%,同比增长35.24%。其中,进料加工贸易的天然橡胶进口量为89.88万t,占天然橡胶总进口量的39.09%,同比降低11.15%;保税区仓储转口货物贸易的天然橡胶进口量为55.81万t,占天然橡胶总进口量的24.27%,同比增长26.61%。

(崔小明)