

轿车子午线轮胎胎面胶配方的研究

李贞延,张俊伟,李 冬,王廷华,刘晓庆,熊国华

(四川海大橡胶集团有限公司,四川 简阳 641402)

摘要:研究轿车子午线轮胎胎面胶的配方。结果表明:在胎面胶配方中采用溶聚丁苯橡胶/天然橡胶并用胶和炭黑 N375/白炭黑补强体系,并适当调整硫化体系,胶料的焦烧时间缩短,硫化胶的 300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度减小,回弹值增大,压缩生热降低;成品轮胎的耐久和高速性能均达到国家标准要求,滚动阻力系数达到欧盟轮胎标签法规的 C 级要求。

关键词:轿车子午线轮胎;胎面胶;滚动阻力

中图分类号:U463.341⁺.4/.6 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2013)12-0734-04

轿车子午线轮胎设计的重点是安全性,其次是耐磨性、舒适性、抗湿滑性能和滚动阻力等。随着欧盟轮胎标签法规的实施,要求轿车轮胎必须具有低滚动阻力。本工作通过调整轿车子午线轮胎胎面胶配方中的生胶体系、补强体系和硫化体系,在保证胶料满足轮胎基本性能要求的同时,大幅度地降低滚动阻力。现将试验有关情况介绍如下。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),20#标准胶,马来西亚产品;充油丁苯橡胶(SBR,牌号 1723)和顺丁橡胶(BR,牌号 0150),中华化学工业有限公司产品;充油溶聚丁苯橡胶(SSBR),牌号 RC2564S,中国石油天然气股份有限公司独山子石化分公司产品;炭黑 N375,中橡集团炭黑工业研究设计院产品;白炭黑 955,无锡恒亨白炭黑有限责任公司产品;活性氧化锌,四川资阳花瑞实业有限公司产品;硅烷偶联剂,牌号 JH69C,荆州市江汉精细化工有限公司产品;促进剂 CZ,NS 和 D,山东省单县化工有限公司产品;不溶性硫黄,牌号 IS-6005,四川晨辉化工有限公司产品。

作者简介:李贞延(1969—),男,河南南阳人,四川海大橡胶集团有限公司高级工程师,在读硕士,主要从事企业管理、项目管理和技术管理工作。

1.2 配方

生产配方:SBR 50,NR 30,BR 20,炭黑 N375 56,活性氧化锌 4,硬脂酸 2.5,防老剂 4020/RD 2/1.5,防护蜡 1,SL1068 树脂 3,不溶性硫黄 1.3,促进剂 NS 1.2,其他 12。

试验配方:SSBR 70,NR 30,炭黑 N375 42,白炭黑 33,活性氧化锌 4,硬脂酸 2.5,防老剂 4020/RD 2/1.5,防护蜡 1,硅烷偶联剂 3,SL1068 树脂 3,不溶性硫黄 1.5,促进剂 CZ 1.7,促进剂 D 0.5,其他 12。

1.3 主要设备和仪器

XK-160 型开炼机,广东湛江橡胶机械厂产品;GK400N 型和 GK255N 型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;0.5 MN 平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品;UM-2050 型门尼粘度仪、UR-2010 型无转子硫化仪、UT-2060 型电子拉力试验机和 UD-3500 型炭黑分散度仪,中国台湾优肯科技股份有限公司产品;Y3000E 型压缩生热试验机,北京友深电子仪器有限公司产品;DMA/SDTA861e 型动态热力学分析仪,瑞士 Mettler-Toledo 公司产品; $\Phi 200\text{ mm} \times \Phi 150\text{ mm} \times \Phi 120\text{ mm}$ 三复合挤出联动生产线,桂林华工百川科技有限公司产品;轮胎耐久性试验机,天津车轮试验中心产品。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验

胶料在开炼机上分两段混炼,前后辊速比为

1.0 : 1.1。一段混炼加料顺序为:生胶→活性氧化锌、硬脂酸、防老剂等→炭黑、白炭黑,一段混炼胶下片冷却停放 4 h 后进行二段混炼;二段混炼加料顺序为:一段混炼胶→促进剂、硫黄,二段混炼胶下片(胶片厚度为 2.0~2.5 mm)冷却停放 8 h 后在平板硫化机上硫化。

1.4.2 大配合试验

胶料采取时间、温度与能量联合控制的自动混炼工艺,分三段混炼。一段混炼在 GK400N 型密炼机中进行,转子转速为 50 r · min⁻¹,加料顺序为:生胶、白炭黑、硅烷偶联剂、硬脂酸、3/4 炭黑等→压压砣→提压砣,保持 1.2~1.5 min→压压砣→提压砣→排胶[(145±5)℃];二段混炼在 GK400N 型密炼机中进行,转子转速为 40 r · min⁻¹,加料顺序为:一段混炼胶→活性氧化锌、防老剂、1/4 炭黑→排胶[(140±5)℃];三段混炼在 GK255N 型密炼机中进行,转子转速为 30 r · min⁻¹,加料顺序为:二段混炼胶→促进剂、硫黄→排胶[(100±5)℃]。终炼胶经 XK-660 型开炼机接料、包辊下片,在另一台 XK-660 型开炼机上来回捣胶 3 次后开始连续出片(胶片厚度为 8~10 mm)。各段间的胶料停放时间不少于 4 h,胶料储存于 18~40℃的室内环境中。

1.5 性能测试

胶料及轮胎成品性能均按相应的国家或行业标准进行测试;轮胎滚动阻力系数按 ISO 28580:2009《汽车轮胎滚动阻力测试方法——单点测试及试验结果的相关性》进行测试。

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:与生产配方相比,试验配方胶料的焦烧时间缩短,硫化速度减慢,硫化胶的 300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度减小,回弹值和阿克隆磨耗量增大,压缩生热降低,表明其滞后损失较小,有利于轮胎的高速耐久性能,提高了轮胎高速行驶的安全性;试验配方胶料在 0℃下的 tanδ 值较大,表明其湿抓着性能良好,60℃下的 tanδ 值较小,表明其滚动阻力较低,符合绿色环保轮胎胎面胶的性能要求。

表 1 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 ℃]	67			63		
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	23. 6			28. 3		
硫化仪数据(160 ℃)						
$M_L/(dN \cdot m)$	0. 66			0. 60		
$M_H/(dN \cdot m)$	3. 35			3. 62		
t_{10}/min	1. 64			1. 85		
t_{90}/min	8. 23			8. 15		
$t_{90}-t_{10}/min$	6. 59			6. 30		
硫化时间(160 ℃)/min	15	20	25	15	20	25
密度/(Mg $\cdot$ m ⁻³)	1. 19			1. 15		
邵尔 A 型硬度/度	66	67	66	68	68	67
300%定伸应力/MPa	11. 2	11. 3	10. 9	11. 8	12. 0	12. 1
拉伸强度/MPa	17. 8	17. 9	17. 6	19. 2	19. 1	19. 3
拉断伸长率/%	468	480	472	446	453	447
拉断永久变形/%	18	17	17	15	14	13
撕裂强度/(kN $\cdot$ m ⁻¹)	66			72		
回弹值/%	45			38		
压缩生热 ¹⁾ /℃	20. 4			26. 5		
阿克隆磨耗量/cm ³	0. 163			0. 152		
炭黑分散等级/级	7. 1			7. 4		
损耗因子(tanδ)						
0 ℃	0. 823			0. 676		
60 ℃	0. 135			0. 280		
100 ℃ $\times$ 48 h 老化后						
邵尔 A 型硬度/度	72	71	71	72	73	73
300%定伸应力/MPa	15. 8	15. 7	15. 8	16. 5	16. 6	16. 6
拉伸强度/MPa	16. 5	16. 4	16. 6	17. 3	17. 6	17. 2
拉断伸长率/%	375	380	364	338	345	336
拉断永久变形/%	7	6	6	7	6	7
撕裂强度/(kN $\cdot$ m ⁻¹)	43			52		
回弹值/%	34			30		
压缩生热 ¹⁾ /℃	22. 6			30. 4		
阿克隆磨耗量/cm ³	0. 186			0. 235		

注:1)冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa,频率 30 Hz,温度 55℃。

2.2 大配合试验

大配合试验结果如表 2 所示。
从表 2 可以看出:与生产配方相比,试验配方胶料的 t₉₀缩短,阿克隆磨耗量减小,这可能与混炼温度较高、胶料硅烷化反应较充分有关,其他性能测试结果与小配合试验结果基本一致。

2.3 工艺性能

2.3.1 混炼和挤出

与生产配方相比,试验配方胶料在混炼过程中生热较高,成团性较好,压出胶片表面平整,断面密实无气孔、无分散不良的药粉颗粒存在。在挤出过程中,试验配方胶料挤出胎面尺寸稳定,收

表 2 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 ℃]	68			65		
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	25. 4			27. 6		
硫化仪数据(160 ℃)						
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0. 67			0. 65		
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	3. 30			3. 47		
t_{10}/min	1. 86			1. 91		
t_{90}/min	8. 01			8. 16		
$t_{90}-t_{10}/\text{min}$	6. 15			6. 25		
硫化时间(160 ℃)/min	15	20	25	15	20	25
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1. 19			1. 15		
邵尔 A 型硬度/度	67	66	68	69	69	69
300%定伸应力/MPa	11. 3	11. 2	11. 3	12. 2	12. 3	12. 0
拉伸强度/MPa	17. 5	17. 6	17. 4	19. 4	19. 3	19. 2
拉断伸长率/%	475	480	468	455	460	455
拉断永久变形/%	15	15	18	16	17	16
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	68			73		
回弹值/%	48			42		
压缩生热 ¹⁾ /℃	18. 9			25. 5		
阿克隆磨耗量/ cm^3	0. 155			0. 158		
炭黑分散等级/级	6. 8			7. 0		
tanδ						
0 ℃	0. 818			0. 702		
60 ℃	0. 132			0. 267		
100 ℃×48 h 老化后						
邵尔 A 型硬度/度	73	71	71	72	72	72
300%定伸应力/MPa	15. 5	15. 7	15. 7	16. 4	16. 5	16. 5
拉伸强度/MPa	16. 3	16. 3	16. 4	17. 2	17. 4	17. 5
拉断伸长率/%	383	375	369	346	360	345
拉断永久变形/%	8	6	6	6	6	5
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	45			50		
回弹值/%	35			30		
压缩生热 ¹⁾ /℃	22. 3			28. 7		
阿克隆磨耗量/ cm^3	0. 187			0. 234		

注:同表 1。

缩率小,有利于提高轮胎动平衡及均匀性的合格率,半成品表面平整,外观乌黑,粘性好,断面无气孔。不合格半成品返回掺用也未出现焦烧现象。

2.3.2 成型和硫化

试验配方与生产配方胶料同时在车间使用,成型和硫化工艺执行正常,硫化后成品轮胎均未出现花纹圆角缺陷及其他质量问题。

2.4 成品性能

分别采用试验配方和生产配方胶料制造 225/65R17 102H 轿车子午线轮胎,并进行成品性能测试。

2.4.1 耐久和高速性能

按 GB/T 4502—1998《轿车轮胎耐久性试验

方法 转鼓法》进行耐久性试验,试验条件为:充气压力 180 kPa,额定负荷 850 kg,试验速度 120 km·h⁻¹。当轮胎行驶 34 h 后不改变试验条件继续试验,当累计行驶时间为 55 h 时停止试验,试验轮胎和生产轮胎均未出现损坏。

按 GB/T 4502—2009《轿车轮胎性能室内试验方法》进行高速性能试验,试验条件为:充气压力 280 kPa,试验负荷 680 kg,初始速度 170 km·h⁻¹,每行驶 10 min 试验速度增加 10 km·h⁻¹,直到轮胎损坏为止。试验轮胎达到最高速度 240 km·h⁻¹时行驶时间为 5 min;生产轮胎达到最高速度 230 km·h⁻¹时行驶时间为 3 min,试验结束时两种轮胎均出现胎肩起鼓。

2.4.2 滚动阻力

将试验轮胎和生产轮胎送往国外进行滚动阻力试验,试验轮胎的滚动阻力系数为 8.4 N·kN⁻¹,达到欧盟轮胎标签法规的 C 级要求;生产轮胎的滚动阻力系数为 10.3 N·kN⁻¹,达到欧盟轮胎标签法规的 E 级要求。

3 结论

(1)通过对轿车子午线轮胎胎面胶配方中的生胶体系、填充体系和硫化体系进行调整,胶料的焦烧时间缩短,硫化胶的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度减小,回弹值增大,压缩生热降低。

(2)试验配方胶料能够满足现行混炼、挤出、成型及硫化等工艺要求,挤出的胎面尺寸稳定、收缩率小,因此需要修锉原有胎面口型板或使用胎面新口型板,以保证生产出几何尺寸合格的半成品。

(3)采用试验配方胶料制造的 225/65R17 102H 轿车子午线轮胎的耐久和高速性能均达到国家标准要求,滚动阻力系数明显减小,达到欧盟轮胎标签法规的 C 级要求,符合绿色环保轮胎的发展趋势,为公司快速递增的产品出口贸易提供了技术保障。

致谢:在论文的整理过程中得到了四川海大橡胶集团有限公司总工程师张勋民的指导,在此表示感谢!

Study on Tread Compound Formulation of Passenger Car Radial Tire

LI Zhen-yan, ZHANG Jun-wei, LI Dong, WANG Ting-hua, LIU Xiao-qing, XIONG Guo-hua

(Sichuan Haida Rubber Group Co., Ltd., Jianyang 641402, China)

Abstract: The tread compound formulation of passenger car radial tire was investigated. The results showed that, by using solution polymerized styrene-butadiene rubber/natural rubber blend and carbon black N375/silica reinforcing system, and modifying curing system properly in the tread compound, the scorch time of the compound was reduced, the stress at 300% strain, tensile strength and tear strength of the vulcanizates decreased, the resilience increased, and the compression heat build-up decreased. The endurance and high speed performance of finished tire met the requirements of national standards, and the rolling resistance coefficient met the requirement of EU standards for C label.

Key words: passenger car radial tire; tread compound; rolling resistance

第 13 届全国橡胶工业新材料技术论坛暨 2013 年橡胶助剂专业委员会会员大会 在天津召开

中图分类号: TQ330.38 文献标志码: D

由中国橡胶工业协会(简称中橡协)橡胶助剂专业委员会主办、科迈化工股份有限公司承办的第 13 届全国橡胶工业新材料技术论坛暨 2013 年橡胶助剂专业委员会会员大会于 2013 年 10 月 18—20 日在天津召开。来自全国橡胶助剂生产企业、轮胎和橡胶制品生产企业、相关原材料和设备制造企业以及高等院校、科研院所、媒体等的 110 名代表出席了会议。

据介绍, 2012 年 45 家会员企业完成橡胶助剂产量 82.05 万 t, 实现销售收入 146.6 亿元, 同比增长 3.6%; 2013 年 1—8 月完成橡胶助剂产量 56.4 万 t, 实现销售收入 99.38 亿元, 同比增长 1.5%。近两年我国橡胶助剂行业集中度不断提高, 在技术创新和调整产品结构方面取得新进展, 行业内企业之间的联系沟通有所加强。今后将加快清洁化生产的步伐, 实现由大到强的转变; 加强行业自律, 推进行业健康、稳定发展; 打造中国橡胶助剂的国际品牌。

中橡协、橡胶助剂专业委员会名誉理事长许春华做了“绿色低碳智能化成就行业持续发展”的报告。她指出, 我国已进入世界橡胶助剂强国行列, 产品牌号基本齐全, 产量超过全球 60%, 出口

超过 30%; 产品结构调整, 有毒有害产品的代替取得显著成效; 产品剂型创新, 不断满足下游行业发展需求; 清洁生产技术、环保治理取得重要突破, 部分技术达到国际领先水平。建议开发满足绿色轮胎需求的新型橡胶助剂, 如白炭黑分散剂, 耐水解硅烷偶联剂, 纳米化、复配、高效多功能助剂等。以促进剂 M 的清洁生产工艺为中心, 带动助剂行业绿色化发展, 提高橡胶助剂生产自动化、智能化水平, 提高生产效率, 确保生产稳定性。

中橡协轮胎分会秘书长蔡为民介绍了我国轮胎工业现状和热点问题。2013 年 1—8 月轮胎产量增长, 销售收入下降; 轮胎行业经济效益增幅回落; 轮胎企业开工率基本正常; 轮胎市场及原材料行情不稳定。轮胎工业走强国之路, 应坚持技术创新, 推动绿色轮胎产业发展, 起草修订《轮胎行业准入条件》等。

近年来高热稳定性不溶性硫黄的研发成为我国橡胶助剂行业的一大热点、亮点, 技术创新蓬勃开展。本次会议特别邀请不溶性硫黄的生产企业和使用单位的有关专家, 就不溶性硫黄的生产工艺和应用情况进行了广泛交流, 对代表们所提的问题进行了详细解答, 会场气氛十分活跃。

本次会议达到了上下游产业之间交流技术和信息、增进了解和友谊, 共同为我国橡胶助剂行业发展做出更大贡献的目的。

(本刊编辑部 储 氏)