

预处理短纤维在轿车子午线轮胎三角胶中的应用

罗吉良¹, 王志远¹, 龚湛林²

(1. 广州市华南橡胶轮胎有限公司, 广东 广州 511400; 2. 广东工业大学, 广东 广州 511400)

摘要:研究预处理短纤维在轿车轮胎三角胶中的应用。结果表明:以预处理尼龙短纤维部分替代炭黑 N660 用于三角胶中,胶料的门尼粘度和硫化速度下降,硫化胶的 100%定伸应力和回弹值增大,拉伸强度、拉断伸长率和 60 ℃下的损耗因子(tanδ)减小,压缩疲劳温升降低;以预处理短纤维部分替代补强树脂用于三角胶中,硫化胶的硬度、拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度和 60 ℃下的 tanδ 减小,100%定伸应力增大,耐高温性能提高。

关键词:轿车子午线轮胎;三角胶;预处理短纤维

中图分类号:U463.341⁺.4/.6;TQ330.38⁺7 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2015)02-0105-04

随着欧盟标签法规的推出,轮胎各级客户对轮胎性能的要求越来越高,轮胎行业针对这些要求从材料配方和结构等方面进行了大量研究。具体表现在轮胎用胶料需提高模量,降低密度、生热和 60 ℃下损耗因子(tanδ),从而实现轮胎的轻量化和低油耗。

短纤维具有高模量、低生热、抗蠕变、密度小等特点,与目前轮胎轻量化、低生热、低滚动阻力的要求保持一致,国内外已有短纤维应用于轮胎工业化的报道^[1-2]。国产 DN66 系列尼龙短纤维在胶管和胶带等制品中也有广泛应用,但在轮胎中的应用报道鲜见。

本工作研究预处理短纤维在轿车子午线轮胎三角胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

丁苯橡胶(SBR),牌号 SBR1502,申华化学工业有限公司产品;天然橡胶(NR),SMR20,马来西亚产品;炭黑 N660,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;预处理短纤维,广东工业大学提供;补强树脂,牌号 SP6701,华奇化工有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表 1 所示。

作者简介:罗吉良(1968—),男,广东大埔县人,广州市华南橡胶轮胎有限公司工程师,学士,从事轮胎制造工艺、技术和质量管理工作。

组 分		表 1 试验配方						份
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	
炭黑 N660		90	84	78	72	90	90	
补强树脂		6	6	6	6	3	0	
预处理短纤维		0	7	14	21	15	30	

注:配方其余组分和用量为 SBR 80,NR 20,氧化锌 6,硬脂酸 1.5,防老剂 RD 1.2,操作油 5,硫黄 3,促进剂 H 1.2,其他促进剂 1.5。

1.3 主要设备和仪器

1 L 密炼机,广州华工百川科技股份有限公司产品;M2000 型门尼粘度计和 RPA2000 型橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品;橡胶应力-应变试验机,英国英斯特朗公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 预处理短纤维

采用特殊工艺对短纤维进行微细化处理,然后采用一种壳类提取物作为分散剂和粘合剂,对微细化短纤维进行预处理。预处理短纤维的断面直径为 150 μm 左右,长径比为 100 左右。

1.4.2 SBR/NR 硫化胶

胶料采用两段混炼工艺进行混炼,一段混炼在密炼机中进行,混炼工艺为:生胶、短纤维^{30 s}→氧化锌等小料^{30 s}→2/3 炭黑^{60 s}→剩余炭黑^{50 s}→操作油^{50 s}→清理压砣^{40 s}→排胶。二段混炼在开炼机上进行,加料顺序为:一段混炼胶→硫化剂和促进剂→混匀出片。

胶料在平板硫化机上硫化,温度为 150 ℃。

1.5 性能测试

各项性能均按相应国家和企业标准测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

不同配方胶料的硫化特性如表 2 所示。

表 2 不同配方胶料的硫化特性

项 目	试验配方					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	78	78	73	68	80	80
门尼焦烧时间(125 ℃)/min						
t_3	11.0	11.3	12.5	13.3	10.9	10.8
t_{10}	12.1	12.5	13.8	14.6	11.9	12.0
t_{18}	12.6	13.0	14.2	15.0	12.3	12.4
硫化仪数据(150 ℃×20 min)						
$M_L/(dN \cdot m)$	2.2	2.2	2.2	2.0	2.5	2.5
$M_H/(dN \cdot m)$	30.1	28.4	28.0	27.6	30.5	28.9
t_{10}/min	2.4	2.7	2.6	2.9	2.4	2.4
t_{25}/min	3.0	3.3	3.2	3.6	3.0	2.9
t_{90}/min	9.2	10.1	9.4	10.3	8.4	7.5

从表 2 可以看出,预处理短纤维部分替代炭黑后,胶料的门尼粘度和 M_H 降低,焦烧时间和硫化时间延长,且这些变化趋势随着预处理短纤维用量的增大而提高(3# 配方胶料硫化时间除外)。分析认为:一方面预处理短纤维与生胶间没有物理吸附作用,不能形成凝胶;另一方面,预处理短纤维中改性剂对混炼胶有一定的增塑作用,还有轻微延迟硫化的作用。

从表 2 还可以看出,预处理短纤维部分替代补强树脂后,胶料的焦烧时间和硫化时间缩短,门尼粘度和 M_L 增大。补强树脂用量减小,有助于加快硫化速度,但同时焦烧时间也缩短,门尼粘度增大,尽管预处理短纤维的改性剂有一定增塑作用,但增大其用量又会增大门尼粘度。以上变化趋势是这两方面因素综合作用的结果。

2.2 物理性能

不同配方硫化胶的物理性能如表 3 所示。

从表 3 可以看出,采用 7 份预处理短纤维替代 6 份炭黑(2# 配方),硫化胶的邵尔 A 型硬度减小 1 度,100%定伸应力提高约 10%,60 ℃ 下的 $\tan\delta$ 降低约 10%,压缩疲劳温升降低 2~3 ℃,密度降

表 3 不同配方硫化胶的物理性能

项 目	试验配方					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
硫化条件 150 ℃×15 min						
邵尔 A 型硬度/度	89	88	88	88	87	87
100%定伸应力/MPa	8.1	8.9	9.1	9.1	10.7	11.1
拉伸强度/MPa	13.7	13.1	12.0	10.5	12.9	11.6
拉断伸长率/%	209	192	193	171	154	120
拉断永久变形/%	11	13	17	20	14	18
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	33	37	34	36	32	29
硫化条件 150 ℃×25 min						
密度/(Mg·m ⁻³)	1.22	1.20	1.19	1.18	1.20	1.19
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	55	52	49	47	49	46
回弹值/%	36	38	40	40	36	38
60 ℃ 下的 $\tan\delta$ ²⁾	0.27	0.24	0.23	0.22	0.22	0.19

注:1)冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa,温度 55 ℃;2)应变 7%,频率 16 Hz。

低约 1.5%,回弹值提高 1.5%,拉伸强度和拉断伸长率降低。这些变化趋势随着预处理短纤维用量的增大而增大。对于三角胶而言,这些性能的改善,特别是密度和压缩疲劳温升的明显下降,对绿色轮胎轻量化发展具有积极影响。

从表 3 还可以看出,预处理短纤维部分替代补强树脂后,除撕裂强度外,硫化胶的各项性能变化趋势与部分替代炭黑一致,且成本更低。

2.3 动态力学性能

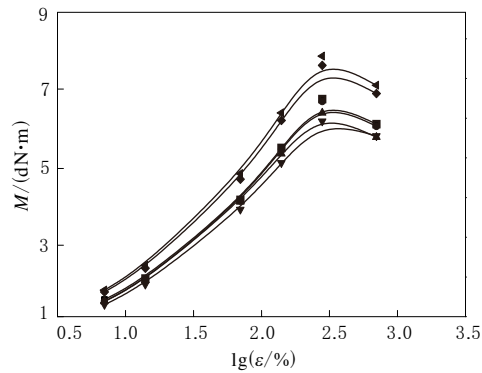
2.3.1 混炼胶

不同配方混炼胶的 RPA 扫描曲线见图 1。

从图 1(a)可以看出,随着应变的增大,胶料的转矩(M)增大;当应变达到 300%左右时,转矩呈下降趋势。这是因为在该应变下胶料出现打滑现象。因此,胶料的混炼速率不宜过高,否则容易出现打滑现象。

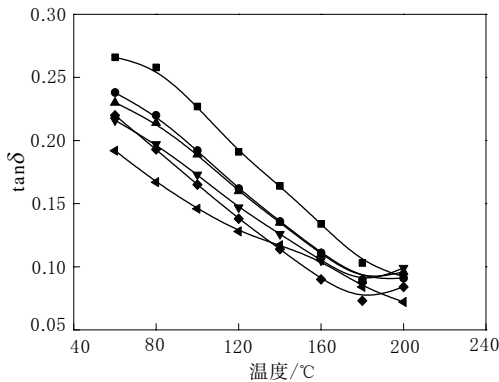
从图 1(a)还可以看出,加入预处理短纤维后,胶料的转矩呈下降趋势,当预处理短纤维用量达到 21 份时,胶料的转矩明显下降,这与胶料门尼粘度和 M_L 值的变化趋势一致,由于硫化胶硬度相当,可以认为预处理短纤维用量达到一定值时,有机改性剂起较明显的增塑作用,混炼胶转矩下降有助于降低胶料的混炼能耗,因此混炼时可适当提高预处理短纤维替代炭黑后的混炼容量。

从图 1(a)还可以看出:预处理短纤维替代部分补强树脂后,胶料的转矩增大,且随着替代量的增大而增大,这是因为减小补强树脂用量和增大

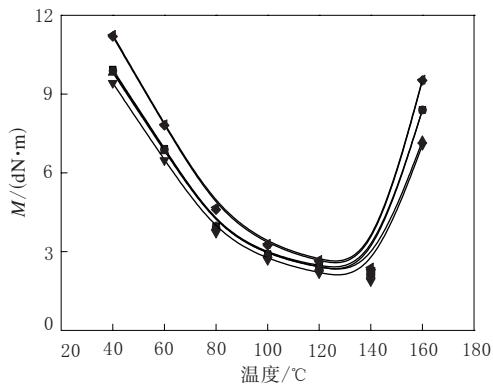


试验温度 100 °C, 频率 0.1 Hz。

(a) M -应变(ε)曲线



(a) $\tan\delta$ -温度曲线



应变 7%, 频率 16 Hz。

(b) M -温度曲线

配方编号: ■—1#; ●—2#; ▲—3#; ▼—4#; ◆—5#; ◀—6#。

图 1 不同配方混炼胶的 RPA 扫描曲线

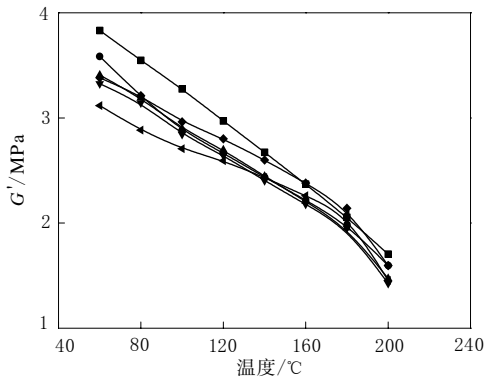
短纤维用量均有助于提高转矩;转矩增大,意味着混炼温升和能耗增大,因此可适当减小预处理短纤维替代补强树脂后的混炼容量。

从图 1(b)可以看出,随着温度的升高,混炼胶的转矩下降,130 $^{\circ}\text{C}$ 时又开始上升,转矩上升说明胶料在该温度附近开始交联。因此终炼胶的加工温度不宜超过 120 $^{\circ}\text{C}$ 。另外,不同用量预处理短纤维替代炭黑和补强树脂后,混炼胶转矩随温度升高与剪切应变增大所产生的变化趋势一致。

2.3.2 硫化胶

不同配方硫化胶的 RPA 扫描曲线见图 2。

从图 2(a)可以看出,随着温度升高,硫化胶 $\tan\delta$ 均减小。这是橡胶的一般特性。当预处理短纤维替代炭黑后,硫化胶的 $\tan\delta$ 减小。这与压缩生热结果保持一致,但当温度超过 180 $^{\circ}\text{C}$ 后, $\tan\delta$ 又呈增大趋势,且替代用量越大,其增大趋势越明显。这说明预处理短纤维有助于降低胶料温度低



(b) 剪切储能模量(G')-温度曲线

注同图 1,其余注同图 1(b)。

图 2 不同配方硫化胶的 RPA 扫描曲线

于 180 $^{\circ}\text{C}$ 时的动态生热。当预处理短纤维替代补强树脂后,硫化胶的 $\tan\delta$ 随着温度升高的变化趋势与替代炭黑的变化趋势保持一致,但 180 $^{\circ}\text{C}$ 下的生热更低,这说明预处理短纤维替代补强树脂有助于进一步降低胶料在低于 180 $^{\circ}\text{C}$ 时的生热。

从图 2(b)可以看出,随着温度的升高,硫化胶的模量均下降。这也是橡胶的一般特性。当预处理短纤维替代炭黑后,硫化胶的模量降低,且随着替代量的增大下降趋势增大;随着温度的升高,模量的差异变小;当温度高于 180 $^{\circ}\text{C}$ 时,添加预处理短纤维硫化胶的模量下降幅度又加大。说明预处理短纤维有助于改善硫化胶在温度低于 180 $^{\circ}\text{C}$ 下的耐高温性能,这对轮胎性能具有重要影响,特别是使用温度较高的三角胶部位,良好的耐高温和低生热性能既保证胎圈部位的较好耐久性,又保证轮胎行驶良好的操控稳定性,还有助于降低轮胎的滚动阻力。

从图2(b)还可以看出,预处理短纤维替代补

强树脂后,硫化胶的模量变化趋势与替代炭黑保持一致。尽管在低温下硫化胶的模量较小,但耐高温性能更好,且硫化胶生热更低。因此可以认为,对于高负荷、经常制动和高速行驶的轮胎来说,三角胶应用预处理短纤维改善胎圈耐久和操控性能是非常合适的。

分析认为,预处理短纤维在温度低于 180 ℃ 时的模量保持较好,而温度高于 180 ℃ 时,预处理短纤维开始软化,由于补强树脂的软化点较预处理短纤维低,因此预处理短纤维替代补强树脂后,硫化胶的耐高温性能提高。

3 结论

(1)采用预处理短纤维部分替代炭黑 N660,胶料的门尼粘度减小,硫化时间延长;硫化胶的硬

度保持不变,定伸应力、撕裂强度和回弹值增大;密度、压缩疲劳温升、60 ℃ 下的 $\tan\delta$ 明显降低;温度低于 180 ℃ 时的模量保持较好。

(2)采用预处理短纤维部分替代补强树脂,胶料的门尼粘度增大,硫化速度变快,硫化胶的硬度降低,定伸应力和耐高温性能提高,60 ℃ 下的 $\tan\delta$ 和密度减小,但拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度也有所降低。

参考文献:

- [1] Schwarz D L. Trends in Tire Design and the Impact on Reinforcing Fillers in Radial Car Tires[J]. Rubber World, 2007, 236(6): 40-45.
- [2] 蒋鹏程,陈福林,曹有名,等. 绿色轮胎胎面胶配方研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2009, 32(4): 332-338.

收稿日期: 2014-09-29

Application of Pretreated Short Fiber in Bead Filler of Passenger Car Radial Tire

LUO Ji-liang¹, WANG Zhi-yuan¹, GONG Zhan-lin²

(1. South China Tire and Rubber Co. Ltd, Guangzhou 511400, China; 2. Guangdong University of Technology, Guangzhou 511400, China)

Abstract: The application of pretreated short fiber in the bead filler of passenger car radial tire was investigated. The results showed that, by using pretreated short fiber to replace part of carbon black N660, the Mooney viscosity and curing speed of the compound decreased, the modulus at 100% elongation and resilience of the vulcanizates increased, the tensile strength, elongation at break and $\tan\delta$ at 60 ℃ decreased, and the compression fatigue temperature rising was reduced. By using pretreated short fiber to replace part of reinforcing resin, the hardness, tensile strength, elongation at break, tear strength and $\tan\delta$ at 60 ℃ of the vulcanizates decreased, the modulus at 100% elongation increased, and the high temperature resistance was improved.

Key words: passenger car radial tire; bead filler; pretreated short fiber

一种具有胎圈结构改进的轮胎及其制造方法

中图分类号: TQ336.1⁺1 文献标志码: D

由广州市华南橡胶轮胎有限公司和广州丰力橡胶轮胎有限公司申请的专利(公开号 CN 103317973A, 公开日期 2013-09-25)“一种具有胎圈结构改进的轮胎及其制造方法”, 提供了一种具有胎圈结构改进的轮胎及其制造方法: 在成型机上制作圆筒形组合件; 在圆筒形组合件上依次

贴合两层加强层和胎体层, 或加强层、胎体层和加强层; 将由支撑胶和钢丝圈组成的胎圈芯扣在胎体层上; 在胎体层上贴合胎肩垫胶; 将在成型机带束鼓上贴好的冠部组件套在胎体层的正中央; 充气、定型、反包、压合并制得胎坯; 对胎坯进行硫化制得成品轮胎。该轮胎的胎圈结构得到改进, 轮胎的承载性能、抗疲劳性能和使用寿命显著提高。

(本刊编辑部 赵敏)