

改性锦纶短纤维在高性能轿车子午线轮胎胎面胶中的应用

成 妹¹, 王志远¹, 李 健¹, 岑 兰²

(1. 万力轮胎股份有限公司, 广东 广州 510940; 2. 广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510006)

摘要:研究改性锦纶短纤维在高性能轿车子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明:改性锦纶短纤维替代部分炭黑后,混炼胶的硫化速度加快,焦烧时间缩短;硫化胶的密度减小,压缩疲劳温升降低,60 ℃的损耗因子($\tan\delta$)减小,撕裂强度增大,但拉伸强度和耐磨性能有所下降,且变化趋势随着改性锦纶短纤维用量的增大而增大。采用6份改性短纤维替代4份炭黑用于胎面胶配方,胶料的温升降低1~2 ℃,60 ℃的 $\tan\delta$ 值减小;成品轮胎的高速和耐久性能均提高,滚动阻力降低。

关键词:改性锦纶短纤维;轿车子午线轮胎;胎面胶;滚动阻力

中图分类号:U463.341⁺.4/.6;TQ330.38⁺3 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2017)03-0166-04

随着汽车工业的迅速发展,滚动阻力小、耗油低、安全耐用的高性能轮胎已成为轮胎发展的主流趋势,轮胎制备技术的升级有助于全球的节能减排和保护环境。国内外许多研究表明,轮胎中加入短纤维,可以有效降低轮胎的滚动阻力、生热性能、噪声和质量^[1]。从而实现轮胎高性能化、低油耗的主要技术路线之一。

目前各大轮胎公司如米其林、固特异、大陆等均推出了系列含短纤维的高性能轮胎,而国内还未见到关于短纤维在轮胎胎面中的工业化应用报道。如何在降低轮胎滚动阻力的同时提升其抗湿滑性能,是目前高性能轮胎的主要技术瓶颈。万力轮胎股份有限公司与广东工业大学在轮胎三角胶中使用预处理短纤维进行了研究,结果表明:对于高负荷、频繁制动和高速行驶的绿色轮胎来说,锦纶短纤维对改善胎圈耐久和操控性能有效^[2]。

本工作研究改性短纤维对轿车轮胎胎面胶性能的影响,以尝试制备高性能轮胎。

1 实验

1.1 主要原材料

丁苯橡胶(SBR),牌号SBR1712(充油量为

27.3%) 和SBR1502, 中华化学工业有限公司产品;白炭黑,无锡确成硅化学股份有限公司产品;炭黑N339,龙星化工股份有限公司产品;硅烷,南京曙光硅烷化工有限公司产品;改性短纤维,广东工业大学提供。

改性锦纶短纤维是采用特殊的工艺对所回收的废旧锦纶短纤维进行细微化处理,再经过丙烯酸腰果油表面接枝粘合改性。改性短纤维的断面直径为150 μm,长径比为100左右。

1.2 试验配方

试验配方具体组分及用量如表1所示。

表1 改性短纤维试验配方 份

组 分	配方编号			
	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]
炭黑N339	60	60	56	52
改性短纤维	0	4	6	12

注:配方其余组分和用量为SSBR1712 116.9,SSBR1502 15,白炭黑 20,操作油和软化剂 8.5,防老剂4020 1.5,硫黄和促进剂(NS和D) 4.4。

1.3 主要设备和仪器

XK-150型开炼机,广东湛江机械制造集团公司产品;BTM-2型1 L密炼机,广州华工百川自控科技有限公司产品;GK270型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;F270型密炼机,美国法雷尔公司产品;复合压出机组,德国KRUPP公司

作者简介:成妹(1984—),女,广东信宜人,万力轮胎股份有限公司工程师,学士,主要从事橡胶材料配方研究工作。

产品;KLDZ-600型平板硫化机,西北橡胶厂机械分厂产品;T-10型拉力试验机,美国孟山都公司产品;MV2000型门尼粘度仪和RPA2000型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;DG1000型炭黑分散仪,瑞典DG公司产品;EPLEXOR 500N型动态力学分析仪(DMA),德国GABO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,加料顺序为:SBR及改性短纤维→压压砣20 s→加2/3炭黑及母炼小料→压压砣70 s→加操作油及1/3炭黑→压压砣50 s→清扫,压压砣→压至140 ℃→出片;二段混炼在开炼机上进行,加料顺序为:一段母炼胶→终炼小料→薄通6次→出片。硫化条件为150 ℃×25 min。

1.5 性能测试

胶料及轮胎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 小配合试验

2.1.1 硫化特性

小配合试验胶料的硫化特性如表2所示。

表2 小配合试验胶料的硫化特性				
项 目	配方编号			
	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	59	60	59	56
门尼焦烧时间(125 ℃)/min				
t_3	18.17	18.00	17.30	16.72
t_{10}	21.08	21.60	20.30	19.63
t_{18}	22.33	23.22	21.67	20.92
硫化仪数据(150 ℃×30 min)				
$M_L/(dN \cdot m)$	0.37	0.36	0.35	0.35
$M_H/(dN \cdot m)$	29.96	29.65	26.10	29.54
t_{10}/min	3.76	3.95	4.28	4.19
t_{25}/min	4.64	4.86	5.22	5.08
t_{50}/min	5.66	5.91	6.26	6.05
t_{90}/min	11.59	11.34	11.32	10.47

从表2可以看出:与0[#]配方相比,1[#]—3[#]配方胶料的焦烧时间呈现明显缩短的趋势,且该变化随着改性短纤维用量的增大而增大;硫化速度提高,且随着改性短纤维用量的增大,硫化速度加快。焦烧时间缩短一方面是改性锦纶短纤维中改性剂对混炼胶有一定的活化作用,提前促使络合物的生成,从而发生了焦烧;另一方面减少炭黑用量对

缩短焦烧时间也有一定的影响。

2.1.2 物理性能

小配合试验胶料的物理性能如表3所示。

项 目	配方编号			
	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]
密度/(Mg·m ⁻³)	1.165	1.164	1.157	1.151
邵尔A型硬度/度	67	67	66	67
100%定伸应力/MPa	3.0	3.7	3.6	4.4
200%定伸应力/MPa	7.4	7.8	7.0	6.8
300%定伸应力/MPa	12.8	13.0	11.6	10.8
拉伸强度/MPa	18.9	18.4	17.6	16.0
拉伸伸长率/%	404	397	409	436
拉伸永久变形/%	15	17	17	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	43	45	46	47
阿克隆磨耗量/cm ³	0.153	0.179	0.229	0.313
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	35.2	35.6	34.4	33.5
回弹值/%	30	29	30	32
炭黑分散等级(E标准X值)	2.7	3.0	1.6	0.9

注:1)试验条件为冲程 5.71 mm,负荷 1 MPa,温度 55 ℃。

从表3可以看出,与0[#]配方相比,2[#]配方胶料的100%定伸应力提高约20%,200%定伸应力下降5%,撕裂强度增大约7%,硬度基本不变,拉伸强度减小,但伸长率变化不大。这是因为短纤维的加入,缠结点增多,有利于与橡胶胶基体的粘合,当在低定伸应力下,缠结结构阻碍橡胶基体分子链间的相对滑移,从而使定伸应力增大^[3];然而随着应变的增大,一方面缠结点被破坏,粘合强度下降,另一方面短纤维的长径比较大,混炼难度增大,分散性变差,所以高定伸应力减小。

从表3还可以看出,加入短纤维后,胶料的压缩生热和密度呈减小趋势,弹性提高,但耐磨性能变差,且这些变化趋势随着短纤维用量的增大而增大。这是因为一方面改性短纤维具有高模量特性,对橡胶抗压缩性能有一定的帮助,阻碍橡胶分子链的运动,降低了热量的产生;另一方面有可能是炭黑用量减少导致压缩变形时生热变低^[4]。而胶料的生热降低、密度减小有利于实现轮胎的轻量化、低滚动阻力。

2.1.3 RPA分析

硫化胶的温度扫描曲线如图1所示。

从图1可以看出,随着温度的升高,硫化胶的损耗因子(tanδ)减小,这是橡胶的一般特性,而0[#]配方胶料曲线异常应该是数据测试误差导致。当

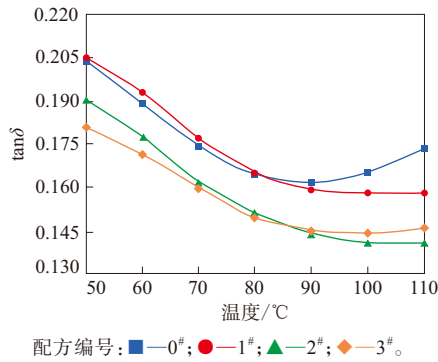


图1 硫化胶tanδ与温度的变化曲线

短纤维部分替代炭黑后,2[#]与3[#]配方胶料的tanδ曲线明显低于0[#]配方胶料,tanδ值更低,这与压缩生热的结果一致,说明短纤维替代炭黑有助于进一步降低胶料在高温下的生热,提高胶料的耐高温性能。同时,2[#]和3[#]配方胶料在60℃下的tanδ值明显减小,通常认为60℃下的tanδ值越小,胶料的滚动阻力越低^[5],从而对生产低滚动阻力轮胎有利。

2.2 大配合试验

2.2.1 物理性能

根据小配合试验结果,选取2[#]试验配方进行大配合试验,并与未加改性短纤维的生产配方进行比较,结果见表4。

从表4可以看出:与生产配方相比,试验配方胶料的拉伸强度、拉断伸长率及永久变形减小,撕裂强度增大,压缩生热和密度下降,耐磨性能降低,其他性能相当,大配合试验结果与小配合基本一致;硫化性能与正常生产配方相当,差别不大。

2.2.2 工艺性能

试验配方胶料在炼胶过程中,混炼周期与生产配方胶料基本一致,终炼出片略为粗糙,但从断面放大照片来看,纤维分散均匀;部件挤出尺寸正常,外观比较粗糙,每米质量偏小;成型外观较粗糙,尺寸稳定,但硫化外观正常。部件外观粗糙方面可通过调整工艺及优化短纤维性能来进一步改善,故2[#]试验配方试制轮胎通过了现场工艺要求。

2.3 成品性能

采用2[#]试验配方胶料小批量试制225/45ZR17轮胎,并进行成品性能测试。

2.3.1 里程试验

取两条试验轮胎分别进行高速性能和低气压耐久性能试验,具体数据见表5。

表4 大配合试验结果

项 目	2 [#] 试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	67	64
起始门尼粘度(125℃)	46.7	38.1
门尼焦烧时间(125℃)/min		
t_3	24.28	23.90
t_{10}	28.65	28.70
t_{18}	30.53	30.70
硫化仪数据(150℃)		
$M_L/(dN \cdot m)$	2.21	1.98
$M_H/(dN \cdot m)$	13.51	13.03
t_{10}/min	5.68	5.28
t_{25}/min	6.68	6.32
t_{50}/min	7.89	7.69
t_{90}/min	12.44	13.15
密度/($Mg \cdot m^{-3}$)	1.163	1.168
邵尔A型硬度/度	67	66
100%定伸应力/MPa	3.4	2.6
200%定伸应力/MPa	7.2	6.9
300%定伸应力/MPa	11.9	12
拉伸强度/MPa	17.0	18.4
拉断伸长率/%	398	460
拉断永久变形/%	18	20
撕裂强度/($kN \cdot m^{-1}$)	45	43
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.293	0.215
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	34.6	35.8
球性回弹值/%	30	29
炭黑分散等级(E标准X值)	3.0	4.8
100℃×48h老化后		
邵尔A型硬度/度	71	70
100%定伸应力/MPa	4.7	3.8
200%定伸应力/MPa	9.4	9.5
300%定伸应力/MPa	14.4	15.0
拉伸强度/MPa	15.8	16.6
拉断伸长率/%	336	355
拉断永久变形/%	16	14

注:同表3。

表5 里程试验结果

项 目	总行驶时间/h	速度级别	标准行驶时间/h	试验结果
高速性能				
试验轮胎	2.12	W	1.33	通过
正常轮胎	1.73	W	1.33	通过
耐久性能				
试验轮胎	69.32	W	68.83	通过
正常轮胎	69.27	W	68.83	通过

从表5可以看出,试验轮胎的高速性能较正常轮胎有明显提升,耐久性能试验通过。这主要是因为试验配方胶料的压缩生热减少、弹性增大,使轮胎内耗损失降低,能在一定程度上提升轮胎高速性能。

2.3.2 滚动阻力

选取225/45ZR17 S-1063成品轮胎按照ISO 28580—2009进行试验,试验轮胎和生产轮胎的滚动阻力因数分别为9.4和9.7。试验轮胎的滚动阻力比正常生产轮胎低,说明改性短纤维的加入降低了胶料生热与密度,降低了滞后损失和轮胎滚动阻力。试验结果与胶料性能检测结果是一致的。

3 结论

胎面胶中添加改性锦纶短纤维并适当调整炭黑用量后,硫化胶的密度和压缩生热降低,60℃的 $\tan\delta$ 值减小,撕裂强度增大,但拉伸强度减小和耐磨性能有所下降,且变化趋势随着改性短纤维用量的增大而增大。采用6份改性短纤维替代4份

炭黑用于胎面胶配方,硫化胶的生热降低,60℃的 $\tan\delta$ 值减小;成品轮胎的高速和耐久性能均提高,滚动阻力降低约3%。

参考文献:

- [1] 侯美连,张德伟,孟光振,等.聚酯短纤维/橡胶复合材料及其在轮胎中的应用概况[J].橡胶科技市场,2011,9(4):13-15.
- [2] 罗吉良,王志远,龚湛林.预处理短纤维在乘用车轮胎三角胶中的应用研究[J].中国橡胶,2015,31(11):42-45.
- [3] 许泗贵,周彦豪,陈福林,等.羧基丁苯胶乳在锦纶短纤维预处理中的应用[J].合成橡胶工业,2004,27(4):225-228.
- [4] 岑兰,龚湛林,王舒婷,等.改性尼龙短纤维在三角胶中的应用研究[J].广东橡胶,2015(3):2-5.
- [5] 颜晋钧,陈宏.胎面胶对轮胎滚动阻力的影响[J].轮胎工业,2007,27(1):11-14.

收稿日期:2016-10-20

Application of Modified Nylon Short Fiber in Tread Compound of High Performance Passenger Car Radial Tire

CHENG Mei¹, WANG Zhiyuan¹, LI Jian¹, CEN Lan²

(1. Wanli Tire Co., Ltd, Guangzhou 510940, China; 2. Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: In this study, application of modified nylon short fiber in the tread compound of high performance passenger car radial tire was investigated. The results showed that, as the carbon black was partly replaced by modified nylon short fiber, the curing rate of the rubber mix increased and scorch time was shortened, density of the vulcanizates decreased, heat build-up and $\tan\delta$ (60℃) decreased, tear strength was increased, but tensile strength and wear resistance decreased, and the change magnitude increased as the addition level of modified nylon short fiber increased. By using 6 phr modified short fibers to replace 4 phr carbon black in the tread compound, the heat build-up decreased by 1~2℃, both high speed performance and endurance performance of the test tire were improved, and rolling resistance was lower.

Key words: modified nylon short fiber; passenger car radial tire; tread compound; rolling resistance

普利司通在阿克隆继续生产赛车轮胎

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2016年12月7日报道:

普利司通美洲公司将继续在俄亥俄州阿克隆制造费尔斯通赛车轮胎至少两年以上。该公司已延长了其先进的技术工厂(ATW)制造设施租赁协议。

普利司通表示,协议延长将在阿克隆保有50

个以上的高技能工作岗位。普利司通美洲轮胎运营公司产品开发副总裁Steve Charles说:“我们要感谢我们市、郡和州的领导人继续支持普利司通在俄亥俄州东北部的投资。”

ATW成立于20世纪80年代初,是普利司通公司在北美洲一个历史最悠久、独特的轮胎生产厂。除了ATW,普利司通在其阿克隆园区拥有约900名员工,包括进行大量研究、设计与开发的美洲技术中心(ATC)。

(赵 敏摘译 吴秀兰校)