

用芳纶短纤维降低载重轮胎胎面胶的滞后损失

R. Datta,M. Peters
(帝人芳纶公司)

中图分类号:TQ330.1⁺5;U463.341⁺.3;TQ342⁺.723 文献标识码:B 文章编号:1006-8171(2004)11-0680-04

用纤维补强的弹性体可以兼有橡胶的弹性与补强纤维的强度和刚性,用长纤维增强弹性体已为人熟知,但是这种复合物主要限于用于轮胎特定部位(如胎体、带束层或冠带层)、胶带和胶管。形状复杂的胶料(如轮胎胎面胶、基部胶)无法用长纤维增强弹性体制造。采用橡胶工业常用的挤出和传递模压工艺,用巧妙设计的芳纶短纤维可以制备复杂的胎面部件。本文的目的是评价短纤维(切断和浸渍切断的)对典型胎面胶的影响,重点是滞后损失、生热和胎面耐磨性能方面的改善。

1 实验

胶料用促进剂 NS 和硫黄硫化。在密炼机一

段混炼中加入氧化锌、硬脂酸、炭黑、芳烃油和防老剂。在非生产段将聚-间亚苯基异邻苯二酰胺(MPIA)、聚-对亚苯基邻苯四酰胺(PPTA)或共聚-对亚苯基/3,4'-氧二亚苯基邻苯四酰胺(co-PPTA)加入密炼机中。表 1 示出了所用纤维的物理性能对比。表 2 和 3 示出了研究的配方。

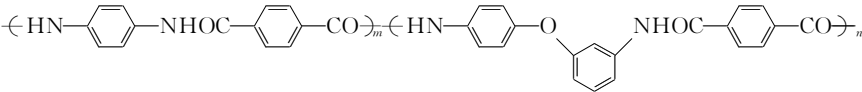
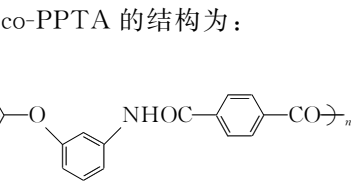
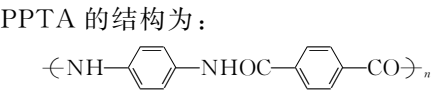


表 1 不同芳纶纤维的物理性能

纤维品种	杨氏模量/GPa	断裂强度/MPa	断裂伸长率/%
MPIA	8~10	600~700	35~45
PPTA	24~25	2 400~3 000	3~4
co-PPTA	20~21	3 000~3 250	5~7

表 2 含不同补强短纤维胶料的配方 份

组 分	配方编号				
	1	2	3	4	5
MPIA 切断短纤维(3 mm)	0	3	0	0	0
MPIA 浸渍切断短纤维(3 mm)	0	0	3	0	0
co-PPTA 切断短纤维(3 mm)	0	0	0	3	0
co-PPTA 浸渍切断短纤维(3 mm)	0	0	0	0	3

注:配方其它组分为 NR(SMR CV) 80,BR(Buna CB10) 20,TOR8012 2.5,炭黑 N375 40,炭黑 N660 5,芳烃油 8,氧化锌 4,硬脂酸 2,防老剂 6PPD 2,促进剂 TBBS 0.7,硫黄 2.3。

表 3 炭黑减量优化胶料配方 份

组 分	配方编号				
	6	7	8	9	10
炭黑 N375	40	36	36	36	36
MPIA 切断短纤维(3 mm)	0	1	0	0	0
MPIA 浸渍切断短纤维(3 mm)	0	0	1	0	0
co-PPTA 切断短纤维(3 mm)	0	0	0	1	0
co-PPTA 浸渍切断短纤维(3 mm)	0	0	0	0	1

注:配方其它组分为 NR(SMR CV) 80,BR(Buna CB10) 20,TOR8012 2.5,炭黑 N660 5,芳烃油 8,氧化锌 4,硬脂酸 2,防老剂 6PPD 2,促进剂 TBBS 0.7,硫黄 2.3。

1.1 密炼和硫化

使用密炼机按常规标准方法制备上述配方的母炼胶。将所需量的纤维加入密炼机里的混炼胶中,用足够的时间和转矩使纤维分散于基质中。在两辊开炼机上添加硫化剂,胶料保持同一方向

压炼,以便使纤维获得最佳取向度。然后割取样品胶片,用模压法在 160 ℃下硫化 90 min。

1.2 性能测试

分别用门尼粘度计和无转子硫化仪测定胶料的加工性能和硫化性能。

用万能试验机按 ISO 37 测定硫化胶的应力-应变性能。其它物理试验方法如下:硬度 ISO 48;撕裂强度(圆弧形试验,1 mm 割口) ISO 34:1994;DIN 磨耗量 DIN 53516。

使用至损疲劳试验机测量在 3.5×10^5 kJ·m⁻³ 的恒能量变形下的至损疲劳性能。在粘度分析仪上进行动态力学试验,试验温度为 60 ℃,频率 15 Hz,DSA 为 1%。通过用 Ellis 和 Welding 报道的方法在甲苯中平衡溶胀来阐述硫化胶的结构。将获得的 V_r 值转换成门尼里夫林常数(CI),最后用文献报道的方法测定单硫键、双硫键和多硫键的比例。

2 结果与讨论

2.1 MPIA 和 co-PPTA 的影响

如所预料的那样,添加 MPIA 或 co-PPTA (切断或浸渍切断短纤维)提高了硫化仪的最大转矩,而无损于焦烧性能、硫化时间或门尼粘度。表 4 汇总了加工性能和硫化仪数据。图 1 示出了 MPIA 和 co-PPTA 短纤维对硫化胶影响的典型硫化仪曲线。

项 目	配方编号				
	1	2	3	4	5
门尼粘度(100 ℃)	47	48	46	48	48
硫化仪数据(160 ℃)					
$M_L/(N \cdot m)$	0.19	0.19	0.18	0.20	0.20
$M_H/(N \cdot m)$	1.54	1.64	1.67	1.69	1.71
t_{s2}/min	3.2	3.5	3.4	3.6	3.5
t_{90}/min	7.0	7.3	7.2	7.4	7.3

在典型载重轮胎胎面胶配方中添加短纤维提高了硬度和定伸应力,而对拉伸和撕裂性能没有明显影响。有关数据示于表 5 和图 2。如图 2 所示,添加短纤维对磨耗有一些正面影响。

观察到对生热性能有显著影响。MPIA 和 co-PPTA 都改善了动态屈挠过程中的生热性能,表 6 示出了具体数据。

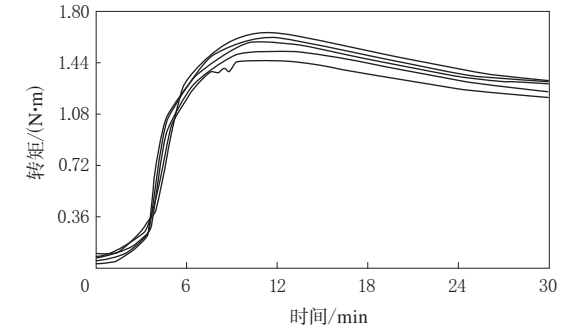


图 1 胶料在 160 ℃下的硫化曲线
最下边一条曲线为参比配方,其余均加短纤维(原文如此)。

项 目	配方编号				
	1	2	3	4	5
IRHD 硬度/度	64	70	70	68	68
50%定伸应力/MPa	1.1	3.4	4.2	3.8	4.2
100%定伸应力/MPa	2.0	3.9	4.4	4.1	4.4
拉伸强度/MPa	24.5	23.0	23.2	23.2	23.7
拉断伸长率/%	570	520	500	510	495

注:硫化条件为 160 ℃× t_{90} 。

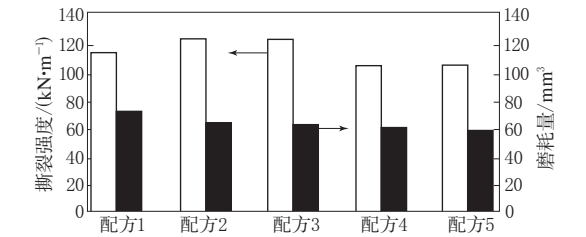


图 2 不同短纤维对撕裂强度和耐磨性能的影响

表 6 100 ℃下固特里奇生热					
项 目	配方编号				
	1	2	3	4	5
温升/℃	82	57	49	56	53
永久变形/%	31	24	17	24	19

注:负荷 11 kg,冲程 4.45 mm,时间 2 h。

2.2 用芳纶短纤维部分替代炭黑优化定伸应力/硬度

通常,减小炭黑用量既降低硬度,又降低定伸应力,而且低于某临界用量会对磨耗和强度性能产生负面影响。如前所述,添加芳纶短纤维既提高定伸应力,又提高硬度,因而对磨耗性能产生了积极影响。定伸应力和硬度不同使得难以对这些

体系进行对比,因此目的是用短纤维部分替代炭黑,使硬度和定伸应力保持不变,从而能够有效地比较动态性能。

优化所得配方示于表 3(配方 6~10)。根据对优化模型的研究,选择短纤维用量为 1 份。

如所预料的那样,用 1 份切断或浸渍切断短纤维(MPIA 或 co-PPTA)代替 4 份炭黑,转矩、焦烧和硫化时间实际上保持不变,门尼粘度实际上也保持不变。有关数据见表 7。

项 目	配方编号				
	6	7	8	9	10
门尼粘度(100 ℃)	46	45	46	45	46
硫化仪数据(160 ℃)					
$M_L/(N \cdot m)$	0.18	0.18	0.18	0.17	0.18
$M_H/(N \cdot m)$	1.55	1.45	1.45	1.44	1.45
t_{s2}/min	3.2	3.5	3.7	3.6	3.7
t_{90}/min	7.0	7.3	7.5	7.4	7.4

硫化胶的物理性能示于表 8。从表 8 可以看出,用短纤维部分替代炭黑,硬度以及应力-应变性能都没有变化。这与前面所述的结果一致。对于撕裂和耐磨性能,短纤维有一定程度的积极影响,这些影响示于图 3。

使用芳纶短纤维最宝贵的特点是对反映生热和粘弹性能的滞后损失的影响。有关数据分别示于表 9 和 10。值得强调的是,使用 co-PPTA 浸渍切断短纤维, $\tan\delta$ 下降幅度大于 20%。可以预料,这将大大降低载重轮胎的滚动阻力。

在改进胎面胶配方中使用 1 份 co-PPTA 浸渍切断短纤维(配方 10),还提高了割口增长试验的耐屈挠疲劳性能和恒能量下的疲劳性能。图 4 和 5 清楚地证明了 co-PPTA 短纤维的这方面优点。

根据割口增长和至损疲劳寿命的改善,在国内仪器上测量了样品(配方 6 和添加 co-PPTA 浸

表 8 硫化胶物理性能

项 目	配方编号				
	6	7	8	9	10
IRHD 硬度/度	65	65	64	65	65
50%定伸应力/MPa	1.2	1.5	1.5	1.5	1.8
100%定伸应力/MPa	2.1	2.5	2.7	2.5	2.5
拉伸强度/MPa	25.5	25.0	24.2	26.0	25.0
拉断伸长率/%	570	580	580	590	590

注:硫化条件为 160 ℃ × t_{90} 。

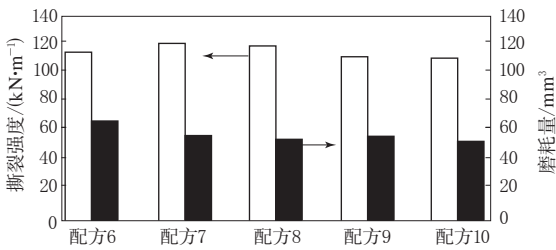


图 3 短纤维部分替代炭黑对撕裂和耐磨性能的影响

渍切断短纤维的配方 10) 的抗崩花掉块性能,见图 6。图 6 示出的效果是显著的。加入 1 份 co-PPTA 浸渍切断短纤维后,除了等级差别为 2 : 4 以外,至破坏时间从 14 d 延长到 18 d。最后,阐述了硫化胶结构,从而使硫化胶性能与网络结构相关起来。表 11 示出了有关数据。从表 11 可以清楚看出,芳纶短纤维能促进网络发展,从而在相同硫化时间内使一部分多硫键转化为单硫键。这表明芳纶短纤维,如 MPIA 和 co-PPTA 能够参与硫化过程,从而为提高硫化胶性能铺平了道路。

表 9 100 ℃ 下固特里奇生热

项 目	配方编号				
	6	7	8	9	10
温升/℃	80	66	64	62	57
永久变形/%	30	22	21	20	17

注:同表 6。

表 10 粘弹性能

项 目	配方编号				
	6	7	8	9	10
弹性模量 E' /MPa	7.52	7.70	7.38	7.44	7.01
粘性模量 E'' /MPa	1.03	1.01	0.91	0.88	0.74
$\tan\delta$	0.137	0.132	0.123	0.119	0.105
损耗柔量/MPa ⁻¹	0.018 2	0.017 1	0.016 6	0.015 9	0.014 9

注:温度 60 ℃,应变 1%,频率 15 Hz。

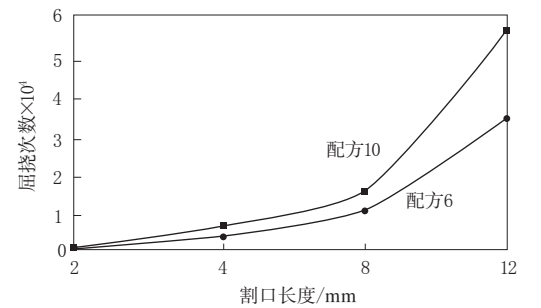


图 4 德墨西亚屈挠/割口增长
横坐标不等距,原文如此——译注。

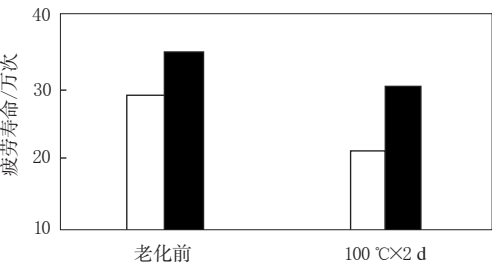


图 5 恒能量下至损疲劳寿命
□—配方 6; ■—配方 10。

3 结论

在胶料中添加少量 MPIA 和 co-PPTA 短纤维可使胶料改性,适用于改善胶料的屈挠疲劳性

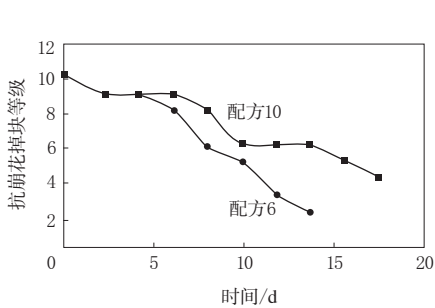


图 6 耐崩花掉块性能(测试温度 70 °C ,
老化条件 100 °C × 2 d)

表 11 交联键类型分布 10⁵ mol · g⁻¹

项 目	配方编号				
	6	7	8	9	10
总计	5.20	5.22	5.30	5.33	5.40
多硫键	4.15	3.81	3.22	3.77	3.10
双硫键	0.88	0.92	1.01	0.95	1.10
单硫键	0.17	0.49	1.07	0.61	1.20

能、耐磨性能、滞后损失和生热。胶料改性方法包括在配方中添加短纤维、减小炭黑用量。上述变化导致滚动阻力明显下降,从而对节省燃油做出了重大贡献。

(涂学忠摘译)

译自美国“Rubber World”,229[2],30~33(2003)

玲珑公司采用氮气硫化工艺生产
半钢子午线轮胎

中图分类号:T336.1;TQ330.6+7 文献标识码:D
山东玲珑橡胶有限公司采用氮气硫化工艺批量生产的半钢子午线轮胎已通过实验室机床高速和耐久性试验,现已正常生产。

山东玲珑橡胶有限公司氮气硫化工艺的要点是:蒸汽预热、充氮气硫化和氮气回收。按现在采用氮气硫化工艺生产的轮胎产量计,实施氮气硫化工艺后,公司每年因胶囊使用寿命延长(每条胶囊平均可多使用 170 次)和蒸汽用量减小降低的生产成本分别为 37 万和 300 万元,因耗电量减小节约的电费 80 万元;同时因硫化周期缩短,每台硫化机可多生产轮胎 3 000 多条,多盈利 24 万元。

(山东玲珑橡胶有限公司
刘纯宝 王 玉供稿)

墨西哥取消中国自行车轮胎反倾销税

中图分类号:TQ336.1 文献标识码:D

墨西哥经济部决定,从 2004 年 9 月 23 日起将取消对从中国进口的自行车轮胎和内胎征收的反倾销税。

这项决定说,由于墨西哥国内自行车生产商没有书面提出要求对中国的这类产品征收反倾销关税进行有效性审核,因此,取消针对中国产自行车轮胎和内胎的反倾销税。

今年 8 月墨西哥全国自行车生产商协会和其它一些自行车生产厂家提出申请,要求墨经济部对从中国进口的自行车进行反倾销调查。早在 1994 年 9 月,墨经济部对从中国进口的自行车以及自行车轮胎和内胎进行过反倾销调查,并作出最终裁决,对中国产自行车以及自行车轮胎和内胎分别征收 144%和 279%的反倾销关税。

(摘自《中国化工报》,2004-09-20)