

防肩空剂 ST 在全钢载重子午线轮胎胎肩垫胶中的应用

魏静勋,何顺雄,方晓波,罗吉良
(广州市华南橡胶轮胎有限公司,广东 广州 511400)

摘要:研究防肩空剂 ST 在全钢载重子午线轮胎胎肩垫胶中的应用。结果表明:在胎肩垫胶中采用防肩空剂 ST 等量替代白炭黑/偶联剂 Si69 体系,胶料的硫化特性和硫化胶的物理性能变化不大,压缩生热降低;成品轮胎的耐久性能提高,实际行驶里程增加,肩空发生率降低。

关键词:防肩空剂;全钢载重子午线轮胎;胎肩垫胶;压缩生热

中图分类号:TQ330.38⁺7;U463.341⁺.3/.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2015)09-0552-05

子午线轮胎主要的受力部位是胎冠和胎圈。胎冠由于高刚度的带束层而承受轮胎的载荷,但胎肩部位是高刚度带束层和柔软胎侧的过渡区,在轮胎行驶过程中变形较大,由于 2[#] 和 3[#] 带束层的剪切变形以及轮胎各部位之间、原材料分子间的相对运动、摩擦,使轮胎产生和积累了大量的热量,特别是轮胎的最厚部位(胎肩)更难以散热而导致胎肩处不断升温。随着轮胎的行驶,这种热量的积蓄越来越多,温度越来越高,严重地破坏了硫化橡胶,在热氧的作用下使交联键发生断裂,橡胶的交联密度急剧下降,最终导致胎肩处脱层而报废,这就是通常所说的“肩空”。肩空是载重轮胎常见的损坏现象之一,也是轮胎设计者重点研究的问题之一。由于载重子午线轮胎的结构特点,胎肩垫胶位于 2[#] 带束层端点的下部,变形大,又要吸收 2[#] 和 3[#] 带束层之间的剪切变形,因此要求胎肩垫胶生热低、耐热性能好。在胎肩垫胶的配方设计中,通常生胶采用全天然橡胶(NR),填料采用炭黑或炭黑/白炭黑并用,但轮胎肩空的发生率仍然很高。

防肩空剂 ST 是由白炭黑、硅烷偶联剂和几种稀土化合物组成的复合物,具有低生热、高补强、耐高温、耐老化、耐屈挠等优点,对解决轮胎肩

空问题针对性强、抵御面宽,效果显著,是一种性能优良的多功能橡胶助剂。本工作主要研究防肩空剂 ST 在全钢载重子午线轮胎胎肩垫胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,SMR20,马来西亚产品;炭黑 N330,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;白炭黑,无锡确成硅化学有限公司产品;间接法氧化锌,大连氧化锌有限公司产品;硬脂酸,益海(东莞)精细化工有限公司产品;偶联剂 Si69(造粒,Si69 质量分数为 0.50),南京曙光硅烷化工有限公司产品;硫黄粉,无锡华盛橡胶材料科技股份有限公司产品;促进剂 NS,山东尚舜化工有限公司产品;防肩空剂 ST,山东宏泰达化工有限公司产品。

1.2 配方

生产配方和试验配方如表 1 所示。

表 1 生产配方和试验配方								份
组 分	配方编号							
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	
炭黑 N330	27	22	17	12	27	42	32	
白炭黑	15	15	15	15	0	0	0	
偶联剂 Si69	3	3	3	3	0	0	0	
防肩空剂 ST	0	5	10	15	15	0	10	

作者简介:魏静勋(1966—),女,辽宁沈阳人,广州市华南橡胶轮胎有限公司工程师,学士,主要从事材料配方开发、轮胎基础技术研究工作。

注:其余组分及用量为 NR 100,氧化锌 8,硬脂酸 2,其他 13.6;1[#] 配方为生产配方。

1.3 主要设备和仪器

XK-160 型开炼机, 广东湛江机械厂产品; 1 L 密炼机, 广州华工百川科技股份有限公司产品; F370 型密炼机, 美国法雷尔公司产品; GK270 型密炼机, 益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品; M2000 型门尼粘度计和 RPA2000 型橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; 橡胶应力-应变拉伸试验机, 美国英斯特朗公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 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, 卸料门温度为 100 ℃, 混炼工艺为: 生胶、氧化锌、硬脂酸、防老剂^{30 s}→白炭黑、偶联剂、防肩空剂^{40 s}→炭黑^{60 s}→清扫压砣^{145 ℃}→排胶; 二段混炼在开炼机上进行, 辊温为 (70±5) ℃, 混炼工艺为: 一段混炼胶包辊^{30 s}→硫黄、促进剂、防焦剂→左右割刀 3 次, 每次割 2/3→辊距约为 1 mm→薄通 5 次→辊距约为 1.8 mm, 下片。

1.4.2 大配合试验

胶料采用四段混炼工艺, 一~三段混炼在 F370 型密炼机中进行, 四段混炼在 GK270 型密炼机中进行。一段混炼转子转速为 40~50 r·min⁻¹, 混炼工艺为: 生胶、氧化锌、硬脂酸、防老剂、偶联剂、防肩空剂^{30 s}→炭黑、白炭黑^{130 ℃}→清扫压砣^{60 s}→排胶 (155 ℃); 二段混炼转子转速为 40~50 r·min⁻¹, 混炼工艺为: 一段混炼胶^{30 s}→炭黑^{130 ℃}→清扫压砣^{60 s}→排胶 (150 ℃); 三段混炼转子转速为 40 r·min⁻¹, 混炼工艺为: 二段混炼胶^{30 s}→清扫压砣^{60 s}→排胶 (150 ℃); 四段混炼转子转速为 20 r·min⁻¹, 混炼工艺为: 三段混炼胶、硫黄、促进剂、防焦剂^{30 s}→清扫压砣^{30 s}→清扫压砣^{30 s}→排胶 (110 ℃)。

1.5 性能测试

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 理化分析

防肩空剂 ST 的理化分析结果如表 2 所示。

表 2 防肩空剂 ST 的理化分析结果

项 目	实测值	企业标准
外观	淡红色粉末	淡红色或粉红色粉末
加热减量(105 ℃)/%	2.1	≤3.0
pH 值	6.7	7.0±1.5
DBP 吸油值/(cm ³ ·g ⁻¹)	1.6	1~2.5
300%定伸应力/MPa	8.9	≥6.5
拉伸强度/MPa	23.1	≥20.0
拉伸伸长率/%	525	≥450

注: 物理性能检测配方为 NR(RSS3[#]) 100, 炭黑 N660 35, 氧化锌 6, 硬脂酸 2.5, 防肩空剂 ST 11, 防老剂 RD 1.5, 防老剂 4010NA 1.3, 芳烃油 4, 普通硫黄 2, 促进剂 NS 1.3, 总计 164.6; 硫化条件为 150 ℃×20 min。

从表 2 可以看出, 防肩空剂 ST 的各项理化性能均符合企业内控标准要求。

2.2 小配合试验

小配合试验结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出: 当白炭黑和偶联剂 Si69 用量不变时, 调整炭黑 N330 与防肩空剂 ST 的用量比, 即随着炭黑 N330 用量的减小、防肩空剂 ST 用量的增大, 硫化胶的邵尔 A 型硬度和 300%定伸应力呈减小趋势, 拉伸强度增大, 回弹值呈增大趋势, 压缩温升逐渐减小; 经热氧老化后, 当炭黑 N330/防肩空剂 ST 用量比为 12/15 时, 4[#] 硫化胶的拉伸强度最大, 为 26.2 MPa, 高于 1[#] 配方硫化胶。

当采用防肩空剂 ST 替代白炭黑和偶联剂 Si69 时, 5[#] 配方硫化胶的物理性能与 1[#] 配方硫化胶相近, 但压缩温升略低 0.4 ℃; 经热氧老化后, 5[#] 配方硫化胶的拉伸强度较 1[#] 配方硫化胶降低 1.7 MPa。

当取消白炭黑和偶联剂 Si69 且不使用防肩空剂 ST 时, 6[#] 配方硫化胶的 300%定伸应力和拉伸强度均比 1[#] 配方硫化胶略有增大, 但压缩温升高出 3.4 ℃; 经热氧老化后, 6[#] 配方硫化胶的拉伸强度较 1[#] 配方硫化胶降低 2.8 MPa。

当采用 10 份防肩空剂 ST 等量替代炭黑 N330 时, 7[#] 配方硫化胶的 300%定伸应力较 6[#] 配方硫化胶略低, 拉伸强度略高, 压缩温升降低 3.1 ℃; 经热氧老化后, 7[#] 配方硫化胶的拉伸强度与 6[#] 配方硫化胶相比变化不大, 压缩温升降低 2.7 ℃。

表 3 小配合试验结果

项 目	配方编号						
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	67.3	74.4	74.3	71.1	62.7	59.4	62.7
门尼焦烧时间(125℃)/min							
t_3	19.45	20.78	21.62	24.37	18.92	15.13	18.33
t_{10}	21.43	23.25	25.60	28.55	21.35	16.68	20.40
t_{18}	22.23	24.18	26.72	30.03	22.18	17.27	21.15
硫化仪数据(150℃)							
$M_L/(dN\cdot m)$	1.98	2.19	2.13	2.08	1.87	1.77	1.83
$M_H/(dN\cdot m)$	13.83	13.51	13.18	12.85	13.27	13.77	13.49
t_{10}/min	3.98	4.13	4.42	5.18	3.73	3.05	3.55
t_{25}/min	4.63	4.80	5.23	6.18	4.27	3.48	4.02
t_{50}/min	5.45	5.77	6.32	7.42	4.98	4.08	4.75
t_{90}/min	8.77	10.02	11.03	12.43	8.03	6.72	8.10
密度/(Mg·m ⁻³)	1.103	1.104	1.110	1.112	1.102	1.091	1.097
邵尔 A 型硬度(25℃)/度	58	58	56	55	58	62	59
100%定伸应力/MPa	2.1	2.1	1.8	1.7	2.1	2.4	2.3
200%定伸应力/MPa	5.5	5.5	4.6	4.0	5.3	6.2	6.0
300%定伸应力/MPa	10.9	10.6	9.2	7.9	10.3	11.9	11.3
拉伸强度/MPa	26.8	29.6	29.7	29.6	28.4	27.0	28.7
拉断伸长率/%	533	596	611	627	570	517	547
拉断永久变形/%	17	20	22	24	19	17	18
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	87	73	69	57	55	56	57
回弹值/%	62	62	63	64	64	61	64
压缩温升 ¹⁾ /℃	15.8	14.9	14.3	14.0	15.4	19.2	16.1
炭黑分散度 ²⁾							
X 值	5.1	5.6	4.7	5.2	5.0	6.1	5.6
Y 值	9.2	9.5	9.1	9.2	9.1	9.6	9.5
100℃×48 h 老化后							
邵尔 A 型硬度(25℃)/度	63	62	60	60	62	66	63
拉伸强度/MPa	23.8	24.1	24.2	26.2	22.1	21.0	22.2
拉断伸长率/%	459	472	491	535	420	397	401
拉断永久变形/%	19	19	22	25	17	18	12
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	47	46	51	46	47	42	40
回弹值/%	64	64	66	65	65	60	65
压缩温升 ¹⁾ /℃	14.8	14.7	14.4	14.3	14.6	18.2	15.5

注:1)试验条件为冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa,温度 55℃;2)X 值表征炭黑的分散度,Y 值表征炭黑大粒子的分散度,X 和 Y 值越大,炭黑分散性越好。硫化条件为 150℃×30 min。

由此可见,采用防肩空剂 ST 等量替代炭黑 N330,可在保持 300%定伸应力和拉伸强度相近的前提下显著降低压缩生热;防肩空剂 ST 的作用与白炭黑/偶联剂 Si69 补强体系非常接近,但更加有利于降低胶料的压缩生热。

2.3 大配合试验

根据小配合试验结果,选用 15 份防肩空剂 ST 等量替代白炭黑并取消偶联剂 Si69(即 5# 配方)进行大配合试验,试验结果如表 4 所示。

从表 4 可以看出:与 1# 配方胶料相比,5# 配方胶料的硫化特性相差不大;硫化胶的 300%定

伸应力略有减小,拉伸强度保持不变,压缩温升降低 0.4℃;经热氧老化后,5# 配方硫化胶的拉伸强度减小 1.7 MPa,压缩温升降低 0.2℃。

2.4 工艺性能

挤出、成型和硫化均按正常生产工艺进行,无其他异常。

2.5 成品试验

采用 5# 配方胶料生产 12R22.5 全钢载重子午线轮胎,并进行成品性能试验。

2.5.1 耐久性试验

按 Q/GHL 49—2011 进行耐久性试验,试验

表 4 大配合试验结果

项 目	配方编号		项 目	配方编号	
	1#	5#		1#	5#
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	56.3	57.1	拉断伸长率/%	523	567
门尼焦烧时间(125℃)/min			拉断永久变形/%	22	24
t_3	23.95	23.33	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	53	59
t_{10}	28.47	28.67	回弹值/%	58	58
t_{18}	30.22	30.53	压缩温升 ¹⁾ /℃	16.6	16.2
硫化仪数据(150℃)			炭黑分散度 ²⁾		
M_L /(dN·m)	1.69	1.75	X 值	3.2	5.8
M_H /(dN·m)	14.03	12.86	Y 值	7.4	9.4
t_{10} /min	5.20	5.40	100℃×48 h 老化后		
t_{25} /min	6.18	6.33	邵尔 A 型硬度(25℃)/度	63	62
t_{90} /min	12.15	10.92	拉伸强度/MPa	24.6	22.9
密度/(Mg·m ⁻³)	1.104	1.110	拉断伸长率/%	412	409
邵尔 A 型硬度(25℃)/度	59	58	拉断永久变形/%	17	12
100%定伸应力/MPa	2.4	2.3	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	43	41
200%定伸应力/MPa	6.7	6.2	回弹值/%	56	58
300%定伸应力/MPa	12.9	11.8	压缩温升 ¹⁾ /℃	15.2	15.0
拉伸强度/MPa	29.2	29.4			

注:同表 3。

结果如表 5 所示。

从表 5 可以看出,试验轮胎的累计行驶时间比生产轮胎延长约 14 h,这在一定程度上说明加入防肩空剂 ST 能延缓肩空的发生。

表 5 成品轮胎的耐久性试验结果

项 目	试验轮胎	生产轮胎
累计行驶时间/h	113.53	99.65
累计行驶里程/km	8 521.3	7 481.5
破坏形式	2# 和 3# 带束离层	2# 和 3# 带束离层
破坏面积	1/5 周	1/3 周

2.5.2 实际道路里程试验

试验轮胎和生产轮胎的实际行驶里程分别为

32 万和 23 万 km,轮胎损坏形式均为胎面磨光,可以看出试验轮胎的实际行驶里程比生产轮胎增加 39%,说明防肩空剂 ST 在预防轮胎肩空的同时可以显著增加轮胎的实际行驶里程。

3 结论

在全钢载重子午线轮胎胎肩垫胶中采用防肩空剂 ST 等量替代白炭黑/偶联剂 Si69 体系,胶料的硫化特性和硫化胶的物理性能变化不大,压缩生热降低,成品轮胎的耐久性能提高,实际行驶里程增加,肩空发生率降低。

收稿日期:2015-03-22

Application of Additive ST in Shoulder Compound of Truck and Bus Radial Tire

WEI Jing-xun, HE Shun-xiong, FANG Xiao-bo, LUO Ji-liang
(Guangzhou South China Rubber & Tire Co., Ltd, Guangzhou 511400, China)

Abstract: The application of additive ST in the shoulder compound of truck and bus radial tire in order to reduce shoulder separation issue was studied. The results showed that, by using additive ST to replace equal amount of coupling agent Si69 modified silica in the shoulder compound, the curing behavior of the compound and physical properties of the vulcanizates changed little, and the compression heat build-up decreased. As a result, the endurance performance of the finished tire was improved, tire

mileage increased, and the defect rate of shoulder separation decreased.

Key words: shoulder compound additive; truck and bus radial tire; shoulder pad; compression heat build-up

固特异 ATV 和 UTV 轮胎回归

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2015年6月17日报道:

蒂坦轮胎公司正在恢复固特异 ATV (All Terrain Vehicle) 和 UTV (Utility Terrain Vehicle) 轮胎产品的生产。蒂坦位于美国伊利诺伊州自由港的轮胎生产企业目前可生产近 70 种规格和型号的轮胎产品。

固特异 ATV 和 UTV 轮胎全线产品自 2009 年就不再供应。蒂坦和固特异轮胎橡胶公司在 2014 年 8 月达成恢复生产的协议。

“有越来越多的消费者期望高品质、美国制造的轮胎,可满足更多的两驱或四驱 ATV 和 UTV 应用需求。”蒂坦国际消费者销售专家 Holly O' Neill 说,“具有‘行业独家’设计,例如我们的 EMT (Extended Mobility Technology) 跑气保用技术以及一系列独特的胎面花纹设计,我们坚信固特异 ATV 系列产品能很好地满足市场需要,对该产品重新生产我们感到很高兴。”

蒂坦称,近 70 款重新供应的固特异轮胎包含 6 个系列,旨在覆盖全部 ATV 和 UTV 应用——从多用途休闲到严苛环境下使用的轮胎。6 个系列介绍如下。

(1) Tracker——设计了 5 种不同的高适用性胎面花纹,用于雪地、泥地和多用途场合。其中 Mudrunner 轮胎如图 1 所示。产品涵盖 AT22×10-9 到 AT27×12-12 的所有规格。



图 1 Mudrunner 轮胎

(2) Rawhide——有自洁性和深胎面花纹,以获得泥地、粘土、沙地和沼泽等挑战条件下的高牵引力和通过性能。规格涵盖 21×11.00-8 NHS 到 26×11-12。Rawhide 轮胎如图 2 所示。



图 2 Rawhide 轮胎

(3) ATT——为诉求在牵引、转向响应和驾乘舒适性领域具有优异性能的两轮和四轮驱动 ATV 而设计。规格涵盖 AT25×11-9 到 25×10-12。

(4) Wrangler Sport——旨在提供牵引、转向和驾乘舒适性完美结合的休闲和野外运动轮胎。规格涵盖 AT22×8-10 到 24×11.00-10。

(5) Runamuck——为在极端湿地、沼泽和沙地条件下提供卓越通过性能而设计。Runamuck 有优异自洁性,规格有 22×10.00-8 NHS。

(6) Compass Terra——坚固的胎体设计以抵御最差道路和乡间小路的磨损和刺扎。该轮胎规格有 AT21×11-8。

蒂坦称, Tracker P, Tracker Mudrunner, Tracker WS 和 Rawhide ATT 系列采用了固特异的 EMT 技术。采用该技术的轮胎有延伸到中心线的坚固的胎侧加强层,在没有空气压力支撑下提供卓越的抗刺扎性能和刚性结构。

蒂坦称,独特的专利设计允许轮胎在跑气情况下以 40 km·h⁻¹ (25 英里·h⁻¹) 行驶 80 km (50 英里)。取得专利的胎圈结构可防止轮胎在跑气情况下从轮辋滑脱,确保驾驶者可以行驶至 80 km 以外。

(孙斯文摘译 吴秀兰校)