

环氧化天然橡胶在全钢子午线轮胎带束层中的应用研究

徐晓鹏^{1,2}, 张炫辉^{1,2}, 朱大为²

(1. 浙江大学 高分子科学与工程学系, 浙江 杭州 310027; 2. 中策橡胶集团有限公司, 浙江 杭州 310018)

摘要: 研究不同用量的环氧化天然橡胶(ENR)对全钢子午线轮胎带束层胶料性能的影响。结果表明,随着ENR用量增大,胶料流动性能变差,焦烧时间延长,硫化速度减慢;胶料的硬度与300%定伸应力都有明显提升,但拉伸强度与拉伸伸长率都有一定程度降低,而撕裂强度基本不变;胶料与钢丝粘合力先增强后减弱。热氧老化研究显示加入ENR的胶料性能保持率明显较高。ENR与天然橡胶相容性较差,会使胶料滚动阻力增大,当ENR用量为10份时,胶料的综合性能最佳。

关键词: 环氧化天然橡胶;带束层;粘合力;热氧老化

中图分类号: U463.341⁺.6; TQ332.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8171(2018)04-0217-04

随着汽车制造业和交通运输业的迅速发展,汽车性能有了长足的进步,因此对轮胎的性能也有了更高的要求。其中全钢子午线轮胎应用条件苛刻,载质量大,常在路面状况较差情况下使用,轮胎易被划伤,产生裂口,空气、水和灰尘等杂质就会侵蚀裂口,加上轮胎在行驶状态下产生的滞后生热,裂口会逐渐扩展,破坏了橡胶与钢丝的粘结,加剧了轮胎的粘合破坏,大大缩短了轮胎的使用寿命^[1]。带束层是指在子午线轮胎胎面基部下,沿中心线圆周方向箍紧胎体的材料层,它是由骨架材料覆胶后裁剪而成。带束层除了缓和冲击作用外,主要起箍紧胎体的作用,对于子午线轮胎来说,它还是主要的受力部件,子午线轮胎带束层承受由内压引起的初始应力的60~75%^[2]。因此,全钢子午线轮胎带束层中钢丝与橡胶的粘合作用对轮胎性能及使用寿命有很大的影响。

环氧化天然橡胶(ENR)是天然橡胶(NR)经过环氧化反应,橡胶分子链上的部分双键被氧化而制成。ENR一方面保持了NR基本结构和性能,能和NR、丁苯橡胶和顺丁橡胶等常用橡胶产生部分相容和共硫化;另一方面环氧键赋予ENR极性

和反应性,可以与白炭黑等无机填料产生强的相互作用力;同时ENR的粘合性能与NR相比也有明显提高^[3]。本工作利用ENR的这些优点,研究其对全钢子午线轮胎带束层性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 20[#]标准胶,泰国产品;ENR-50,环氧度为50%;炭黑N375,龙星化工股份有限公司产品;白炭黑175FFG,确成硅化学股份有限公司产品;不溶性硫黄OT20,山东尚舜化工有限公司产品;粘合剂RA-65,宜兴市荣茂化工有限公司产品。

1.2 配方

基本配方:NR 变量,ENR 变量,炭黑 40,白炭黑 15,氧化锌 8,粘合剂 5,防老剂 3.5,硫黄 5,促进剂NS 1.2。

其中1[#]—4[#]配方NR用量分别为100,90,80,70份,ENR用量分别为0,10,20,30份。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型两辊开炼机,无锡市第一橡塑机械设厂产品;ML-3L型加压式密炼机,佰弘机械(上海)有限公司产品;XLB-D型平板硫化机,湖州宏侨橡胶机械有限公司产品;M200E型橡胶门尼粘度仪,北京友深电子仪器有限公司产品;MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有

作者简介: 徐晓鹏(1987—),男,浙江富阳人,中策橡胶集团有限公司工程师,在职博士研究生,主要从事全钢子午线轮胎配方研发工作。

限公司产品;GT-TCS-2000型电子万能拉力试验机,高铁测试仪器有限公司产品;CMT4104型万能拉力试验机,上海捷沪仪器仪表有限公司产品;EPLEXOR 500N型动态粘弹谱分析仪(DMA),德国GABO公司产品。

1.4 试样制备

将NR、ENR、炭黑、白炭黑、防老剂、氧化锌和癸酸钴按一定比例投入密炼机中混炼制成母胶,130℃排胶,停放24 h后待用。然后在开炼机上进行加硫,在母胶中加入一定量不溶性硫黄、间苯二酚、亚甲基给予体粘合剂RA-65、促进剂NS和防焦剂CTP后,打6次薄通后出片,后在平板硫化机上硫化成型,硫化温度151℃。

1.5 性能测试

硫化特性。采用M200E型橡胶门尼粘度仪和MDR2000型无转子硫化仪进行测试,测试温度为151℃。

物理性能。拉伸性能和撕裂强度分别按GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》和GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定》进行测试,撕裂强度测试采用直角形试样。

粘合性能。按GB/T 2942—2009《硫化橡胶与纤维帘线静态粘合强度的测定H抽出法》进行测试,帘线埋入宽度为10 mm,试样厚度为10 mm。

DMA测试。采用DMA进行试验,温度为50~80℃,升温速为2℃·min⁻¹,频率为10 Hz。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

ENR用量对胶料硫化特性的影响见表1。

表1 ENR用量对胶料硫化特性的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	62	65	65	69
F_L /(dN·m)	2.77	3.37	3.52	3.72
F_{max} /(dN·m)	35.54	36.52	32.35	36.12
t_{10} /min	3.65	4.10	4.41	4.79
t_{90} /min	16.12	17.28	17.40	18.18
t_{100} /min	28.93	32.01	32.31	34.83
R_{97} /min	41.17	45.82	47.95	52.48

注: R_{97} 是硫化曲线到达最高点后下降3%的数据。

从表1可以看出,随着ENR用量的增大, F_L 逐渐增大而 F_{max} 变化不大。这说明加入ENR会使胶料流动性能变差,这是由于加入了环氧基团后,橡胶分子极性加大,相互作用增大,胶料粘性增强,从而使流动性能变差,这从胶料的门尼粘度数据也可以看出^[4]。 t_{10} 随着ENR用量增大而增大,说明ENR会使胶料的焦烧时间延后; t_{90} 和 t_{100} 两个数据随着ENR用量增大而增大,表明ENR总体会使胶料的硫化速度减慢。这可能是ENR的硫化交联包括两部分反应,一是ENR中环氧基团开环反应生成C—O—C交联键,二是与NR一样的碳链上的双键与硫黄反应生成C—S_x—C交联键^[5]。而在相同条件下,双键与硫黄的反应更快,所以ENR的硫化速度比NR慢,总体使胶料的硫化速度减慢。最后 R_{97} 数据表明ENR的加入使胶料的抗硫化返原性能加强,这是由于硫化环氧天然橡胶中含有的C—O—C交联键键能相对C—S_x—C交联键更高,不容易被破坏。

2.2 物理性能

ENR用量对硫化胶物理性能的影响见表2。

表2 ENR用量对硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
硫化胶性能(151℃×30 min)				
邵尔A型硬度/度	75	82	78	80
300%定伸应力/MPa	16.9	20.4	20.2	21.9
拉伸强度/MPa	25.5	23.7	22.4	22.5
拉断伸长率/%	372	356	334	343
拉断永久变形/%	18	14	12	13
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	109	112	104	109

从表2可以看出,随着ENR的加入,硫化胶的硬度与300%定伸应力都有明显提升,但拉伸强度与拉断伸长率都有一定程度降低,而撕裂强度基本不变。

分析原因:一方面由于ENR具有极性环氧基团,橡胶分子与填料之间作用力增强,硫化胶的强度应该有一定增大;另一方面,ENR随着环氧化度增大,其拉伸结晶性能会下降^[6],本研究使用的ENR的环氧化度为50%,拉伸结晶性能相对NR下降较多,所以综合两方面因素,硫化胶的拉伸强度略有下降,而撕裂强度变化不大。

将试样放入100℃的恒温老化箱中老化48 h

后再进行物理性能测试,其结果如表3所示。

表3 热氧老化对硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
拉伸强度/MPa	14.9	14.7	13.7	13.8
老化拉伸性能保持率/%	58.4	62.0	61.2	61.3

相对于表2老化前的结果,老化后各配方硫化胶拉伸强度都有大幅下降,这是由橡胶分子链受热氧老化,分子链断裂引起的。从表3还可以看出,加入了ENR的硫化胶老化后的性能保持率比没有加ENR的硫化胶更好,这是因为硫化环氧化天然橡胶中含有的C—O—C交联键,键能相对C—S_x—C交联键更高,不容易被热氧老化,结果与表1中抗硫化返原测试一致。但随着ENR用量增大,耐热氧老化性能变化不大。从老化前后物理性能结果分析看出,ENR用量在10份比较合适。

2.3 粘合性能

胶料的粘合性能是影响带束层性能的一个关键因素,老化前后ENR用量对硫化胶粘合性能的影响如表4所示。

表4 老化前后ENR用量对硫化胶粘合性能的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
粘合/N	743	757	734	634
附胶率/%	73.9	79.9	76.6	67.2
100℃×48h老化后				
粘合/N	500	623	624	488
附胶率/%	46.9	58.9	55.2	49.4
粘合性能保持率/%	67.3	82.3	85.0	76.9

从表4可以看出,加入ENR后,胶料粘合性能增强。橡胶与钢丝之间粘合界面非常复杂,这里粘性增强可能是由于硫化时间延长引起的。橡胶与钢丝之间的粘合力主要来自它们之间在硫化时生成的Cu_x—S—S_y—NR键以及硫化铜层,这个粘结层的厚度是粘合作用的关键。虽然ENR极性较强,增大了与钢丝之间的作用力,但这个作用力对粘合力贡献很小。加入了ENR后,胶料的硫化时间延长,使得粘合界面反应时间延长,界面中可以形成更多的交联键,橡胶与钢丝之间的粘结力增强。

从表4还可看出,随着ENR用量增大胶料粘合性能反而下降,这是因为ENR用量增大导致界面

交联密度过大,限制胶料中物质扩散,使进入界面的硫黄减少,生成的Cu_x—S—S_y—NR键减少,才使得橡胶与钢丝之间的粘合力减弱^[7]。在100℃下老化48h后,胶料与钢丝之间的粘合力降低,主要是由于两者之间生成的硫化铜层过多,破坏了粘结界面。加入了ENR的胶料粘合力降低程度明显减小,这可能是由于ENR极性较大,在粘合界面附近限制较大集团转移,与粘合促进剂形成了一层保护膜,提高了粘合界面的稳定性。

2.4 动态力学性能

对不同ENR含量的胶料进行动态力学分析,其结果如图1所示。损耗因子(tanδ)是损耗模量与储能模量之比,在一定程度上能反应材料动态条件下的能量损耗情况,一般地,硫化胶60℃下的tanδ可以在实验室测试中表征轮胎的滚动阻力,60℃下较小的tanδ表示轮胎的滚动阻力更低。

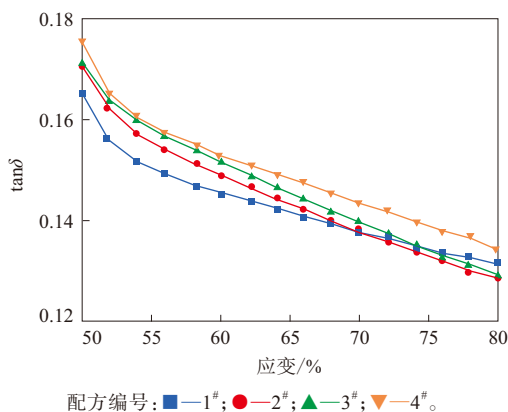


图1 ENR用量对硫化胶动态力学性能的影响

从图1可以看出,未添加ENR的硫化胶tanδ相对最小,随着ENR用量增大,tanδ也越来越大。这说明增大ENR用量会增大轮胎的滚动阻力。tanδ的增大与ENR的阻尼特性相关,这是由于随着ENR环氧度的增大,ENR的玻璃化温度向高温区域移动。与基体中的NR极性相差较大,导致了相分离以及对动态性能造成影响。两相间界面粘合力越小,在动态变形中的能量损失越大,tanδ越高。

3 结论

(1) 随着ENR用量的增大, F_L 逐渐增大而 F_{max} 变化不大,胶料流动性能变差。 t_{10} 随着ENR用量增大而增大,胶料的焦烧时间延后; t_{90} 和 t_{100} 两个数

据随着ENR用量增大而增大,胶料的硫化速度减慢。 R_{97} 数据表明ENR的加入使胶料的抗硫化返原性能加强。

(2) 随着ENR的加入,硫化胶的硬度和300%定伸应力都有明显提升,但拉伸强度与拉伸伸长率都有一定程度降低,而撕裂强度基本不变。老化后,含有ENR的胶料性能保持率明显较高。

(3) 加入ENR后,胶料极性增强,与钢丝的粘合性能增强,但是ENR用量较大时会出现相容性问题导致粘合性能下降。老化后,含有ENR的胶料粘合性能保持率优势明显。

(4) ENR极性较大,与NR相容性较差,会增大轮胎的滚动阻力。

参考文献:

- [1] 蒲启君. 骨架材料与橡胶的粘合技术及其新进展[J]. 橡胶工业, 2005, 50(3): 175-179.
- [2] 白涛. 全钢载重子午线轮胎胎体钢丝帘线粘合胶配方优化设计[J]. 轮胎工业, 2008, 28(6): 346-349.
- [3] 牛凯晶, 杨静娜, 耿晓燕, 等. 环氧化天然橡胶及其应用研究进展[J]. 橡胶工业, 2015, 62(1): 57-61.
- [4] 于晓波, 董彬, 刘畅, 等. 环氧化天然橡胶和偶联剂Si69对芳纶帘线与天然橡胶粘合性能的影响[J]. 橡胶工业, 2015, 62(5): 298-300.
- [5] 李斌, 姚薇. 环氧化橡胶的应用研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2015, 38(3): 238-243.
- [6] 燕鹏华, 李树毅, 梁滔, 等. 环氧化天然橡胶的研究及应用进展[J]. 弹性体, 2013, 23(5): 81-86.
- [7] 王颖悟, 陈琪, 辛振祥, 等. 环氧天然橡胶对钢丝与橡胶粘合性能的影响[J]. 世界橡胶工业, 2013, 增刊: 130-134.

收稿日期: 2017-11-03

Application of Epoxidized Natural Rubber in Belt Ply of All-steel Radial Tire

XU Xiaopeng^{1,2}, ZHANG Xuanhui^{1,2}, ZHU Dawei²

(1. Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Zhongce Rubber Group Co., Ltd, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The effect of the amount of epoxidized natural rubber (ENR) on the properties of belt compound in all-steel radial tire was investigated. The results showed that, with the increase of ENR amount, the flowability of the compound decreased, scorch time was prolonged, curing rate was slowed down, Mooney viscosity, hardness, modulus at 300% elongation of the compound increased, and tensile strength and elongation at break decreased, while the tear strength was basically unchanged. The adhesion between the compound and wire was strengthened first and then weakened with the increase of ENR amount. Thermo-oxidative aging studies had shown significantly higher property retention of the compound with ENR. The compatibility of ENR and NR was poor which caused the increase of the rolling resistance of the compound. When the amount of ENR was 10 phr, the best overall performance of the compound was obtained.

Key words: ENR; belt ply; adhesion force; thermo-oxidative aging

Achilles Radial赞助2018年DRIFT方程式 锦标赛车队

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) 2018年1月22日报道:

Achilles Radial公司的北美分部成为2018年DRIFT方程式锦标赛的主要赞助商。这将是该品牌参与这个系列赛的第7个赛季。

公司营销总监Cheralyn Hale表示: “DRIFT方

程式锦标赛自2012年以来一直是我们全球赛车运动的一个重要组成部分,很高兴能够重回这个系列赛事。”

Achilles 2018团队由返回品牌大使和令人兴奋的新秀组成。Achilles 2018 DRIFT方程式车队组成如下: Kristaps Bluss, Matt Coffman, Michael Essa, Taylor Hull, Dean Kearney, Dirk Stratton, Forrest Wang和Jerry Yang。

(吴淑华摘译 李静萍校)