

高抗撕裂改性剂EN-01在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用

李志涛, 林国阵

(厦门力达威化工科技有限公司, 福建 厦门 361021)

摘要: 研究高抗撕裂改性剂EN-01在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用效果。结果表明: 在全钢载重子午线轮胎胎面胶中加入高耐撕裂改性剂EN-01, 并适当增大硫黄用量, 虽然在混炼过程中胶料门尼粘度偏高, 但可在保持拉伸性能、低生热和耐磨性能相当的前提下, 有效提高轮胎的抗撕裂和抗切割性能, 在路况较差时有明显的使用优势。

关键词: 全钢载重子午线轮胎; 胎面胶; 改性剂EN-01; 抗撕裂性能; 抗切割性能

中图分类号: TQ330.38⁺7; U463.341⁺.6

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2022)02-0103-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2022.02.0103



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

当路面状况较差时, 全钢载重子午线轮胎在载荷的作用下, 轮胎表面受到尖锐物品的撞击或刺扎, 易导致胶料产生裂纹^[1-3]。同时, 轮胎在行驶过程中会产生大量热量, 速度越高生热越大。产生的热量会导致轮胎温度升高, 加速胶料裂纹的扩展, 最终导致轮胎发生崩花掉块和异常磨损等问题; 温度升高也会使胶料强度降低, 严重时可能导致轮胎爆破, 造成不可挽回的损失^[4-7]。提高轮胎胶料的抗撕裂性能有利于抑制裂纹的产生和扩展, 但市场上大部分的抗撕裂树脂在轮胎中使用时会加速轮胎的生热, 增大了轮胎的行驶风险^[8-10]。

高抗撕裂改性剂EN-01是一种提升橡胶抗撕裂和抗切割性能的助剂, 外观为白色或淡粉色固体粉末, 熔点为213~215℃, 无气味。其在轮胎中使用, 可以有效提高轮胎的抗撕裂性能, 同时不影响生热性能。

本工作主要探讨高抗撕裂改性剂EN-01在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用效果。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), STR20, 泰国进口产品; 炭黑

作者简介: 李志涛(1984—), 男, 山东菏泽人, 厦门力达威化工科技有限公司工程师, 学士, 主要从事轮胎配方研发和设计工作。

E-mail: 66872011@qq.com

BL201, 山东贝斯特化工有限公司产品; 高抗撕裂改性剂EN-01, 大冢材料科技(上海)有限公司产品; DCPD树脂, 彤程新材料集团股份有限公司产品; 硫黄, 无锡华盛橡胶新材料科技股份有限公司产品。

1.2 配方

高抗撕裂改性剂EN-01在全钢载重子午线轮胎胎面胶配方中进行应用试验, 试验配方如表1所示, 其中1[#]配方为空白对照组。

表1 试验配方

组 分	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
高抗撕裂改性剂EN-01	0	0	0.6	0.6
DCPD树脂	0	2	0	0
硫黄	1.3	1.3	1.3	1.4

注: 配方中其他组分和用量为NR 90, 顺丁橡胶 10, 炭黑 BL201 52, 其他 12.87。

1.3 主要设备和仪器

XSK-150型开炼机, 庄河橡胶机械有限公司产品; KD-1-5型1.61 L密炼机, 利拿机械工业股份有限公司产品; BB270型和BB430型密炼机, 日本神户制钢有限公司产品; MV2000型门尼粘度计、MDR2000型硫化仪和RPA2000橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; AI-2000M型拉力试验机和阿克隆磨耗仪, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; RCC-I型抗切割性能试验

机,北京万汇一方科技发展有限公司产品;GC-YLSN-1112型轮胎耐久性试验机,青岛高校测控技术有限公司产品;GOODRICH型压缩生热试验仪,德国DOLI公司产品;401A型热空气老化箱,江都市新真威试验机械有限责任公司产品。

1.4 混炼工艺

1.4.1 小配合试验

小配合试验胶料采用两段混炼工艺,转子转速为 $40\sim 100\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,一段混炼在1.61 L密炼机中进行,混炼工艺为:生胶→压压砣1 min→炭黑→压压砣1 min→氧化锌、防老剂和树脂等→压压砣1 min→提压砣→压压砣1.5 min→排胶;二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→薄通2次→硫黄和促进剂→薄通2次→捣胶2次→排胶下片。

1.4.2 大配合试验

大配合试验胶料采用4段混炼工艺。前3段混炼在BB430型密炼机中进行,转子转速为 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砣压力为0.55 MPa。一段混炼工艺为:生胶、1/5炭黑→压压砣35 s→提压砣→压压砣25 s→提压砣→压压砣→ $(155\pm 5)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 排胶→停放4 h。二段混炼工艺为:一段混炼胶、4/5炭黑、氧化锌、防老剂和树脂等→压压砣35 s→提压砣→压压砣25 s→提压砣→压压砣→ $(160\pm 5)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 排胶→停放8 h。三段混炼工艺为:二段混炼胶→压压砣25 s→提压砣→压压砣25 s→提压砣→压压砣→ $(155\pm 5)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 排胶→停放8 h。终炼在BB270型密炼机中进行,转子转速为 $22\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砣压力为0.55 MPa,混炼工艺为:三段混炼胶、硫黄、防焦剂和促进剂→压压砣25 s→提压砣→压压砣25 s→提压砣→压压砣→ $(105\pm 5)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 排胶→停放8 h。

1.5 性能测试

胶料的各项性能均按照相应的国家或企业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

高抗撕裂改性剂EN-01的理化分析结果如表2所示。

从表2可以看出,高抗撕裂改性剂EN-01的理化性能满足企业内控标准。

表2 高抗撕裂改性剂EN-01的理化分析结果

项 目	检验结果	内控标准
外观	淡粉色粉末	白色或淡粉色粉末
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	213	200~225
灰分含量(550 $^{\circ}\text{C}$)/%	0.1	≤ 0.2

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:与1[#]配方胶料相比,2[#]配方胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间差别不大,3[#]和4[#]配

表3 小配合试验结果

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	63	62	73	75
门尼焦烧时间 t_5 (127 $^{\circ}\text{C}$)/min	32.3	31.9	30.1	29.8
硫化仪数据(151 $^{\circ}\text{C}$)				
F_L /(dN $\cdot$ m)	2.3	2.3	2.6	2.7
$F_{\max}$ /(dN $\cdot$ m)	19.6	16.1	17.5	18.2
t_{10} /min	6.14	5.77	6.04	5.83
t_{90} /min	13.60	12.03	13.22	13.81
R_{97} /min	47.90	38.78	44.31	48.78
硫化胶性能(151 $^{\circ}\text{C}\times 30\text{ min}$)				
密度/(Mg $\cdot$ m $^{-3}$)	1.11	1.11	1.11	1.11
邵尔A型硬度/度	67	66	66	67
50%定伸应力/MPa	2.0	1.8	1.7	1.8
100%定伸应力/MPa	3.6	3.3	3.3	3.5
300%定伸应力/MPa	16.6	15.6	14.9	15.9
拉伸强度/MPa	27.9	26.5	28.5	27.7
拉断伸长率/%	493	543	563	554
拉断永久变形/%	19	18	18	19
撕裂强度/(kN $\cdot$ m $^{-1}$)	68	96	105	101
回弹值/%	50	50	51	50
压缩疲劳温升 ¹⁾ / $^{\circ}\text{C}$	15.2	19.9	15.6	14.5
阿克隆磨耗量/cm 3	0.16	0.19	0.18	0.17
储能模量(60 $^{\circ}\text{C}$)/MPa	15.7	15.2	14.6	15.5
损耗因子(60 $^{\circ}\text{C}$)	0.132	0.165	0.130	0.126
切割体积比/%	10.6	8.9	8.5	8.5
100 $^{\circ}\text{C}\times 24\text{ h}$ 老化后				
邵尔A型硬度/度	71	71	70	71
50%定伸应力/MPa	2.8	2.8	2.7	2.7
100%定伸应力/MPa	5.4	4.9	4.1	4.9
300%定伸应力/MPa	19.6	19.7	18.3	19.3
拉伸强度/MPa	23.2	21.8	24.3	23.1
拉断伸长率/%	358	378	392	408
拉断永久变形/%	14	14	13	14
撕裂强度/(kN $\cdot$ m $^{-1}$)	61	89	95	96
回弹值/%	43.8	43.2	42.6	42.1
压缩疲劳温升 ¹⁾ / $^{\circ}\text{C}$	8.0	15.6	9.1	8.3
阿克隆磨耗量/cm 3	0.26	0.28	0.28	0.26
切割体积比/%	15.2	11.8	11.5	10.2

注: R_{97} 为胶料硫化返原至97%($F_{\max}-F_L$)时对应的时间;1)试验条件为负荷 700 N,频率 30 Hz,温度 55 $^{\circ}\text{C}$ 。

方胶料的门尼粘度高约10个值,门尼焦烧时间缩短约2 min,硫化速度相当;老化前后,2[#]—4[#]配方胶料的拉断伸长率和撕裂强度明显增大,切割体积比明显减小,这说明添加DCPD树脂和高抗撕裂改性剂EN-01都可大幅提升胶料的抗撕裂性能,其中以添加高抗撕裂改性剂EN-01的4[#]配方胶料效果最佳;2[#]配方胶料的耐磨性能和低生热性能较1[#]配方胶料略差,3[#]配方胶料的300%定伸应力和耐磨性能较1[#]配方胶料略差,而适当增大硫黄用量的4[#]配方胶料,其他物理性能均与1[#]配方胶料相当。

综合分析,4[#]配方胶料的硫化特性和物理性能较优。

2.3 大配合试验

根据小配合试验结果,选择4[#]配方与1[#]空白配方进行大配合试验,结果如表4所示。

从表4可以看出:与1[#]配方胶料相比,4[#]配方胶料的 $F_{\max}$ 略低,硫化速度相当,门尼粘度较高,门尼焦烧时间略短;老化前后,4[#]配方胶料的拉断伸长率和撕裂强度增大,切割体积比减小;其他物理性能相当。

2.4 工艺性能

在混炼加工过程中,相同混炼条件下,4[#]试验配方胶料门尼粘度偏高10个值左右,门尼焦烧时间缩短约2 min,外观无明显差异。后续批量试生产,采取在塑炼段增用200 g环保型塑解剂,同时微调混炼工艺,可将胶料的门尼粘度降低5~6个值。

2.5 成品性能

分别采用1[#]和4[#]配方胶料试制一批12R22.5 18PR AL06轮胎,分别随机抽取1条,按照GB/T 4501—2016《载重汽车轮胎性能室内试验方法》进行室内耐久性试验,试验结果如表5所示。

从表5可以看出,试验轮胎和生产轮胎的累计行驶时间相近,轮胎损坏部位和形式一致,耐久性性能相当。

2.6 路试验证

为验证胎面胶配方中使用高抗撕裂改性剂EN-01后成品轮胎的实际使用性能,采用4[#]配方试制了一批12R22.5 18PR AL06轮胎,并在湖南长沙地区进行了装车试验。车型为双导单驱六轴车,

表4 大配合试验结果

项 目	配方编号	
	1 [#]	4 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	62	70
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	28.2	26.0
硫化仪数据(151 ℃)		
F_L /(dN·m)	2.81	3.17
$F_{\max}$ /(dN·m)	17.57	16.79
t_{10} /min	6.25	5.48
t_{90} /min	13.15	13.23
R_{97} /min	40.82	43.27
硫化胶性能(151 ℃×30 min)		
密度/(Mg·m ⁻³)	1.114	1.118
邵尔A型硬度/度	67	66
50%定伸应力/MPa	2.2	2.5
100%定伸应力/MPa	3.2	3.5
300%定伸应力/MPa	15.1	15.7
拉伸强度/MPa	26.4	27.2
拉断伸长率/%	478	523
拉断永久变形/%	18	17
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	62	98
回弹值/%	45.3	44.8
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	16.6	15.2
阿克隆磨耗量/cm ³	0.17	0.18
储能模量(60 ℃)/MPa	15.2	14.5
损耗因子(60 ℃)	0.128	0.124
切割体积比/%	11.8	8.9
100 ℃×24 h老化后		
邵尔A型硬度/度	71	71
50%定伸应力/MPa	2.7	2.7
100%定伸应力/MPa	5.0	5.1
300%定伸应力/MPa	18.9	19.1
拉伸强度/MPa	22.7	23.1
拉断伸长率/%	345	360
拉断永久变形/%	14	14
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	56	92
回弹值/%	44	43
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	9.5	9.9
阿克隆磨耗量/cm ³	0.25	0.25
切割体积比/%	17.5	11.8

注:同表3。

表5 成品轮胎耐久性试验结果

项 目	试验轮胎	生产轮胎
试验速度/(km·h ⁻¹)	65	65
累计行驶时间/h	92.53	93.02
检验结束时轮胎状况	肩空	肩空

注:试验充气压力为830 kPa,按GB/T 4501—2016要求运行47 h后,每10 h负荷增大10%,负荷增大至150%时不再增加,运行至轮胎损坏。

轮胎装配在驱动轮,车辆运行区间为长沙至衡阳,以装配散货为主,标准载荷35 t,车货总质量不大

于53 t。14个月后,车辆共行驶155 352 km,路试轮胎无任何病象。

3 结论

在全钢载重子午线轮胎胎面胶中加入高抗撕裂改性剂EN-01,并适当增大硫黄用量,虽然在混炼过程中胶料门尼粘度偏高,但可在保持拉伸性能、低生热和耐磨性能相当的前提下,有效提高轮胎的抗撕裂和抗切割性能,在路况较差时的使用优势明显。

参考文献:

- [1] 陈洛兵. 载重子午胎圈裂纹扩展研究及寿命预估[D]. 镇江:江苏大学,2009.
- [2] 周浩. 子午线轮胎疲劳评价及结构优化方法研究[D]. 镇江:江苏大

学,2015.

- [3] 吴欣欣. 提高橡胶抗撕裂性能的方法及机理[J]. 轮胎工业,2018,38(7):392-395.
- [4] 宋启宁. 轮胎高速行驶时温度的变化对行车安全的影响[J]. 翻胎工业,1999,22(19):22-24.
- [5] 叶忠慧. 高速公路上大货车事故多的原因与对策[J]. 公路与汽运,2005(1):23-25.
- [6] 王锐佳,雍占福,杨永宝. 轮胎磨损与轮胎动力学性能变化的研究进展[J]. 橡胶工业,2021,68(2):140-145.
- [7] 胡海明,刘翔,孙峰. 轮胎平宽对耐久性能的影响[J]. 橡胶工业,2020,67(4):302-306.
- [8] 范东育,俞彦芳,王瑞剑. 抗撕裂树脂SL6903在工程机械轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡塑资源利用,2016(3):17-22.
- [9] 李华峰. 抗撕裂树脂HN-807在工程机械轮胎胎面胶和胎侧胶中的应用[J]. 中国橡胶,2017,33(5):42-45.
- [10] 霍柱辉,卢南江,齐婷,等. 抗撕裂树脂在矿用全钢子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶科技,2016,14(9):34-38.

收稿日期:2021-08-11

Application of High Tear Resistance Modifier EN-01 in Tread Compound of Truck and Bus Radial Tire

LI Zhitao, LIN Guozhen

(Xiamen Lidawei Chemical Technology Co., Ltd, Xiamen 361021, China)

Abstract: The application effect of high tear resistance modifier EN-01 in the tread compound of truck and bus radial tire was studied. The results showed that, adding high tear resistance modifier EN-01 in the tread compound of truck and bus radial tire and appropriately increasing the amount of sulfur could effectively improve the tear resistance and cutting resistance of the tire on the premise of maintaining the same level of tensile property, low heat build-up and wear resistance, although the Mooney viscosity of the compound was relatively high in the mixing process. The finished tires had obvious application advantages in poor road conditions.

Key words: truck and bus radial tire; tread compound; modifier EN-01; tear resistance; cutting resistance

大橡塑交付国内首条650 L密炼生产线

由大连橡胶塑料机械有限公司自主开发、具有完全知识产权的国内首条最大规格650 L密炼生产线完成负荷试车和鉴定后,于日前顺利交付。经测试,该生产线具有节能、环保、高效及自动化程度高等优势,可以满足轮胎产业绿色升级需求,市场潜力巨大。

该生产线由650 L切线型密炼机及配套的Φ486双螺杆挤出压片机组成,产能高于1条370 L和1条270 L密炼线的总和,混炼效率高,均匀性好,

单位产量能耗和污染物排放均大幅降低。

高端650 L密炼机组的研制应用计算机仿真技术对密炼机炼胶过程的流场进行动态模拟,创建新型高效转子模型,并全面应用合金自动焊技术、机器人数控打磨技术、机电一体化、智能化控制、联锁控制和在线监测技术。该机组密炼机通过对受力封闭力系的研究,解决了传统机组下顶栓机构受力松锁问题;开发出全新挤出装置挡胶板流道,能够有效保证物料流动顺畅,出片光滑不带飞边。

(摘自《中国化工报》,2021-12-08)