

新产品 新技术

两种补强体系补强性能的对比分析研究

惠炳国, 王振太, 崔淑芳, 权 艳

(青岛黄海橡胶股份有限公司, 山东 青岛 266041)

摘要: 通过对高苯乙烯树脂与普通酚醛补强树脂在全钢子午线轮胎胶芯胶中的对比应用试验, 表明在高苯乙烯树脂、酚醛补强树脂用量相同, 区别仅在高苯乙烯胶料不加 HMT 的情况下, 高苯乙烯胶料综合物理性能优于酚醛补强树脂胶料, 随温度的升高高苯乙烯胶料的弹性转矩、弹性模量、动态生热性逐渐下降, 酚醛补强树脂胶料变化不大, 在实际使用中高苯乙烯胶料动态生热性可能高于酚醛补强树脂胶料。

关键词: 高苯乙烯树脂; 酚醛补强树脂; RPA2000型 橡胶加工分析仪; 应变扫描; 频率扫描

对于高硬度、高补强的胶料单纯依靠增加炭黑用量的办法难以达到要求, 通常在配方中使用酚醛补强树脂或高苯乙烯树脂等补强剂以达到进一步提高胶料硬度的目的。酚醛补强树脂需要与亚甲基供体共用才能起到补强作用, 而高苯乙烯类树脂直接加入即可。本文主要研究了在全钢载重子午线轮胎胶芯胶中使用酚醛补强树脂和高苯乙烯树脂对胶料性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

酚醛补强树脂, 太原元太生物化工有限公司; 高苯乙烯树脂 S_H 法国伊利欧公司产品; 其它原材料均为轮胎工业常用原材料。

1.2 基本配方

NR 100 炭黑 60 氧化锌 4.0 防老剂
3.5 酚醛补强树脂 12.5 HMT 1.0 硫黄
3.0 其它 11.0 采用高苯乙烯的配方高苯乙烯用量和酚醛补强树脂用量相同, 区别在于不加 HMT

1.3 主要试验设备和仪器

1.7 L 密炼机, 日本 KOBE STEEL 公司产品; XK-160 开炼机, 广东湛江机械厂产品; MV2000 型门尼粘度计、MDR2000 型硫变仪、RPA2000 型橡胶加工分析仪、TENSOMETER 2000 型拉力机, 美

国 ALHA 公司产品; XHS 型邵尔 A 型硬度计, 营口市材料试验机厂产品; WALLAC 国际硬度计, 英国 HW WALLACE 公司产品。

1.4 试样制备

胶料制备分两段进行, 采用 1.7 L 的密炼机来制备一段混炼胶, 硫黄和促进剂在开炼机上加入。

1.5 性能测试

所有的胶料性能的测试均按相应的国家标准或企业标准进行。

2 结果与讨论

2.1 物理性能试验

表 1 为试验室试验结果, 1[#] 为高苯乙烯 S_H 2[#] 为普通酚醛补强树脂。由表 1 可见, 与 2[#] 胶料相比, 1[#] 胶料粘度低, 焦烧时间长, 硫化速度略慢, 硬度略低, 但仅低 2 个值, 拉伸强度、300% 定伸应力、拉断永久变形均略大, 撕裂强度略高, 屈挠裂口增长小, 耐疲劳性略好, 而耐热空气老化略差。分析认为, 采用高苯乙烯的胶料门尼焦烧时间长、硫化速度慢与没有促进剂、不加促进剂 HMT 促进剂用量少有一定的关系, 胶料门尼粘度低说明混炼时对胶料的塑化作用略大。综合分析, 采用高苯乙烯补强的胶料物理性能略好, 但是永久变

形偏大,生热性会相对较大,在轮胎行驶中会因生热大加速胶料性能的下降。

2 2 RPA2000型分析仪试验结果

2 2 1 未硫化胶应变、频率扫描

表 2 为未硫化胶 100 ℃、6 cpm条件下 RPA2000分析仪不同应变扫描结果,表 3为未硫化胶在 100 ℃和 1°(应变 14%)条件下 RPA2000分析仪不同频率扫描结果。

表 1 胶料物理性能试验结果

检验项目	1 [#]	2 [#]
门尼粘度 [ML(1+4)100 ℃]	86	92
127 ℃门尼焦烧		
t ₅ /min	22.85	12.18
t ₃₅ /min	27.07	15.62
151 ℃硫化仪		
M _L / (dN·m)	2.84	2.98
M _H / (dN·m)	13.74	20.01
t ₁₀ /min	5.32	2.40
t ₃₀ /min	8.55	4.30
t ₅₀ /min	12.36	8.16
邵尔 A型硬度 /度	78	80
IRHD硬度 /度	83	85
100%定伸强度 /MPa	5.7	5.5
300%定伸强度 /MPa	18.9	17.0
拉伸强度 /MPa	26.4	22.3
拉断伸长率 %	442	399
拉断永久变形 %	32	22
撕裂强度 /(kN·m ⁻¹)	151	122
阿克隆磨耗 / cm ³	0.26	0.30
十万次疲劳后		
100%定伸强度 /MPa	5.4	4.8
300%定伸强度 /MPa	19.5	16.8
拉伸强度 /MPa	23.1	18.1
拉断伸长率 %	366	325
100 ℃× 72 h热空气老化后		
邵尔 A型硬度 /度	83	85
IRHD硬度 /度	84	87
拉伸强度 /MPa	22.4	20.5
拉断伸长率 %	352	347
撕裂强度 /(kN·m ⁻¹)	108	107
屈挠裂口长度 /mm		
3 000 r	5.2	5.9
4 500 r	5.7	6.4
7 500 r	5.9	6.9
12 000 r	6.9	7.9
18 000 r	7.8	9.0
27 000 r	9.3	11.2
50 000 r	12.6	14.4

注: 硫化条件 151 ℃× 30 min

表 2 RPA2000应变扫描损耗因子

应变 /(°)	1 [#]	2 [#]
0.2	0.807	0.973
0.5	0.742	0.929
1	0.708	0.869
2	0.731	0.876
5	0.917	1.038
10	1.198	1.310
20	1.683	1.791
50	2.549	2.802

表 3 RPA2000频率扫描损耗因子

频率 /cpm	1 [#]	2 [#]
2	0.850	1.038
5	0.750	0.933
10	0.691	0.867
20	0.642	0.809
50	0.577	0.731
100	0.537	0.679
200	0.506	0.624
500	0.432	0.532
1 000	0.401	0.472
1 500	0.362	0.422

从表 2和表 3可见,无论是应变扫描还是频率扫描,1[#]胶料的损耗因子都小于 2[#]胶料,损耗因子越大,胶料加工时生热越小,加工性越好,因此虽然 1[#]胶料的门尼粘度低,焦烧时间长,但是 2[#]胶料加工性相对略好。

2 2 2 硫化胶 RPA2000型分析仪应变、频率扫描

图 1~12分别为 1[#]和 2[#]硫化胶不同温度下的 RPA2000分析仪应变、频率扫描的弹性扭矩、弹性模量及损耗因子变化曲线。应变扫描频率为 6 cpm,频率扫描应变为 1°。

由图 1~6可以看出,随着温度的升高,1[#]胶料硫化胶的弹性转矩、弹性模量、损耗因子下降,在 60~80 ℃间下降幅度较大,弹性转矩、弹性模量的下降表明胶料变软硬度下降,损耗因子下降表明胶料生热降低。由图 7~12可以看出,随温度升高 2[#]胶料弹性转矩、弹性模量变化不大,应变扫描结果显示随温度升高胶料的弹性转矩略有下降、弹性模量甚至略有增大,从 110 ℃上升到 120 ℃弹性转矩、弹性模量都明显增大,可能与老化有关系,温度从 60 ℃上升到 70 ℃,频率扫描结果弹性转矩、弹性模量都略有增大,然后随着温度的升高略有下降,明显低于 1[#]胶料的下降速率。2[#]胶料应变扫描损耗因子在 60~70 ℃之间略有

增大,然后随温度增高基本呈下降趋势,频率扫描损耗因子,低频下在 60~70℃之间呈上升趋势,70~90℃间损耗因子下降,然后随温度升高逐渐增大,高频下在 60~70℃之间损耗因子呈下降趋势,然后随温度升高逐步增大,从中可以发现 2[#]胶料随温度的变化应变扫描,频率扫描损耗因子变化规律不明显。从图 1~12 还可以看出,1[#]胶料的弹性转矩、弹性模量低于 2[#]胶料,应变扫描随应变增大,弹性转矩增大,弹性模量下降,频率扫描随频率增加弹性转矩、弹性模量都增大。

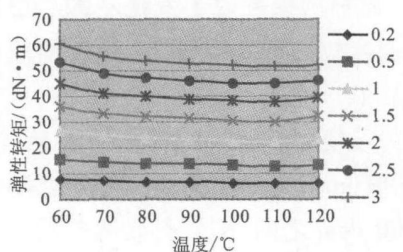


图 1 1[#]硫化胶应变扫描弹性转矩

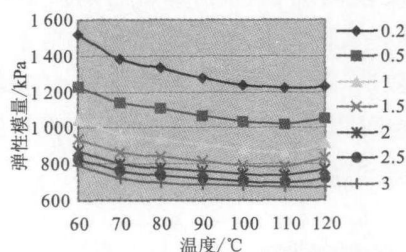


图 2 1[#]硫化胶应变扫描弹性模量

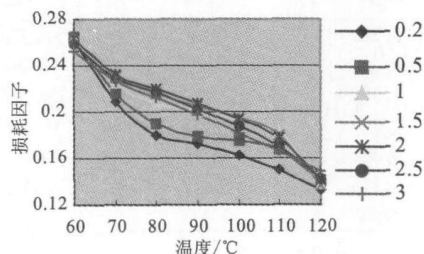


图 3 1[#]硫化胶应变扫描损耗因子

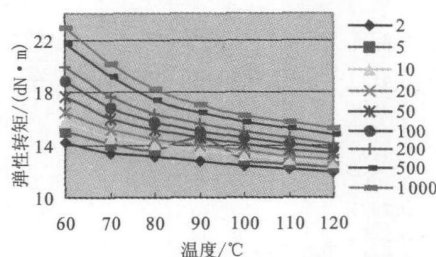


图 4 1[#]硫化胶频率扫描弹性转矩

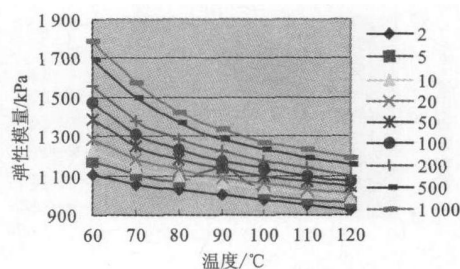


图 5 1[#]硫化胶频率扫描弹性模量

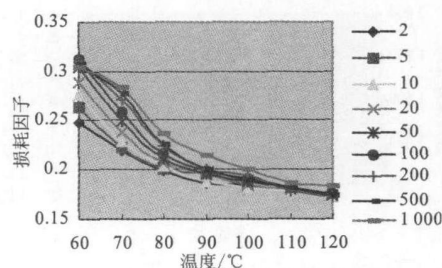


图 6 1[#]硫化胶频率扫描损耗因子

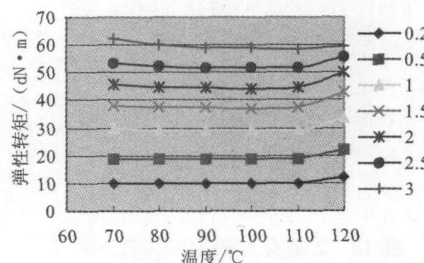


图 7 2[#]硫化胶应变扫描弹性转矩

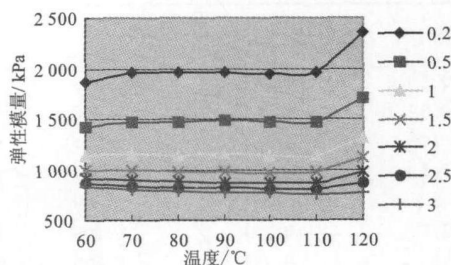


图 8 2[#]硫化胶应变扫描弹性模量

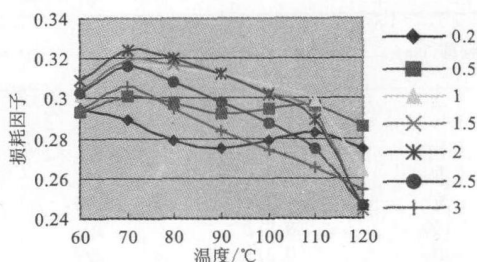
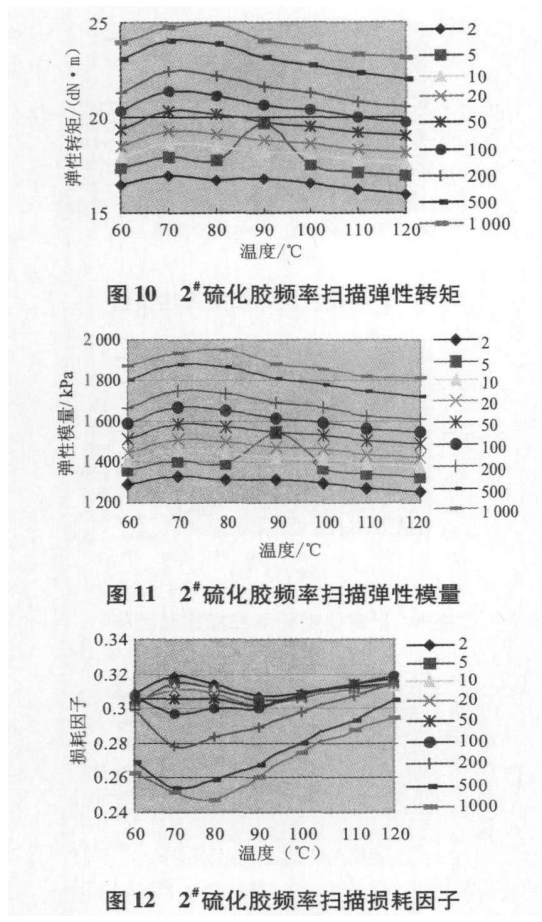


图 9 2[#]硫化胶应变扫描损耗因子



2 2 3 典型温度下 RPA2000测试损耗因子数据对比

表 4和表 5分别为 1#和 2#硫化胶不同温度下的 RPA2000分析仪应变扫描、频率扫描损耗因子。

从表 4和表 5可以看出,在 60和 70℃下除频率分别大于 100和 500 cpm频率扫描的条件下,1#胶料硫化胶的损耗因子都小于 2#胶料,而且随温度升高 1#胶料的损耗因子逐渐降低,而 2#胶料的损耗因子变化不大。由此可以看出在温度较高的情况下,高苯乙烯胶料动态生热低。

以实际使用 11.00R20全钢轮胎,行驶速度 40~90 km·h⁻¹计算,轮胎转动频率约为 300~500 cpm之间,据资料表明轮胎行驶过程中内部温度基本上在 60~70℃之间,因此虽然在温度较高的情况下高苯乙烯胶料动态生热低,但是实际使用中可能生热要高于酚醛补强树脂胶料,从拉断永久变形测试 1#胶料高于 2#胶料也可以进一步表明,在常温下 1#胶料生热应当大于 2#胶料。

表 4 不同温度下频率 6 cpm时应变扫描的损耗因子

应变/(°)	60℃		70℃		80℃	
	1#	2#	1#	2#	1#	2#
0.2	0.263	0.295	0.209	0.289	0.18	0.279
0.5	0.265	0.293	0.216	0.301	0.19	0.298
1	0.264	0.301	0.225	0.316	0.207	0.315
1.5	0.264	0.304	0.231	0.319	0.216	0.317
2	0.264	0.309	0.233	0.324	0.22	0.32
2.5	0.259	0.303	0.229	0.316	0.217	0.308
3	0.253	0.295	0.226	0.306	0.213	0.295

表 5 不同温度下应变 1°时的频率扫描的损耗因子

频率/cpm	60℃		70℃		80℃	
	1#	2#	1#	2#	1#	2#
2	0.248	0.309	0.219	0.319	0.199	0.314
5	0.263	0.302	0.223	0.315	0.2	0.311
10	0.276	0.301	0.229	0.312	0.203	0.31
20	0.288	0.303	0.238	0.311	0.206	0.309
50	0.304	0.306	0.249	0.306	0.211	0.306
100	0.312	0.307	0.259	0.297	0.216	0.3
200	0.311	0.299	0.271	0.278	0.224	0.284
500	0.308	0.269	0.277	0.254	0.226	0.259
1000	0.304	0.263	0.284	0.252	0.236	0.247

3 结论

通过对胶料物理性能和 RPA2000 的测试分析,可以得出如下结论。

1. 在高苯乙烯、酚醛补强树脂用量相同,区别仅在酚醛树脂加 HMT的情况下,高苯乙烯胶料综合性能略优,但是硬度略低。

2. 未硫化胶高苯乙烯胶料加工性不如酚醛补强树脂胶料。

3. 随温度升高,高苯乙烯胶料弹性转矩、

弹性模量逐渐减小,会引起胶料变软、硬度降低。

4. 随温度升高,高苯乙烯胶料损耗因子逐渐下降,胶料动态生热低。

5. 随温度升高,酚醛补强树脂胶料弹性模量、弹性转矩、损耗因子变化不大,表明温度对胶料的硬度、动态生热影响不大。

6. 在实际使用中,高苯乙烯胶料动态生热性大于酚醛补强树脂胶料。

黄海集团 4种轮胎新产品通过鉴定

2007年12月12日,青岛黄海橡胶集团有限责任公司自主研发的新一代多功能高性能子午线轮胎、超高性能轿车子午线轮胎、YS28D系列安全高速全钢子午线轮胎、YS27系列高载抗滑全钢子午线轮胎4种新产品一次性通过了由青岛市科技局和青岛市经贸委联合组织的专家委员会鉴定。

新一代多功能高性能子午线轮胎是一款专为城市越野汽车爱好者设计、适应市内公路路况而研发的新产品,具有极好的操控性能和刹车性能,适合在崎岖复杂的路面上行驶,受到欧美市场的青睐。超高性能轿车子午线轮胎是针对用户对安全日益关注而研发的新产品,具有优异的操控性能和良好的干湿牵引性能。YS28D系列安全高速全钢子午线轮胎和YS27系列高载抗滑全钢子午线轮胎是为提高品牌竞争力而研发的新花纹系列轮胎产品,其中YS28D系列安全高速全钢子午线轮胎具有行驶稳定性好、生热低、变形小、寿命长、湿抓着力大、防侧滑性能好等特点。据预测,新一代多功能高性能子午线轮胎年创汇额可达1600余万美元,超高性能轿车子午线轮胎可达1200余万美元;YS28D系列安全高速全钢子午线轮胎和YS27系列高载抗滑全钢子午线轮胎主要在国内销售,年利润可分别达到546万和330万元。

4种新品轮胎的推出为黄海集团的品牌建设注入了新的活力,将成为公司新的经济增长点。

吕晓梅

Rep公司新型四工位 旋转注射成型机

法国Rep公司生产的紧凑型注射成型系统(CMS)实际上是一台四工位旋转注压硫化机,可用于快速生产模压橡胶制品。

锁模力为160的这种注射成型机一次注胶量可达1000~2000 mL,该机设计紧凑,占地面积相当少,长度、宽度和高度分别仅为4114 83327.4和4216 4 mm。这种紧凑型注射成机与单工位注压硫化机相比,注胶量大,生产能力提高65%以上。

紧凑型注射成型机的紧凑结构不仅体现在注射机上,而且体现在模具布局上,从而使得硫化操作时间缩短,生产效率提高。

谢立

理查德森开发新品种炭黑

在美国《橡胶塑料新闻》主办的2007橡胶软管会议上,理查德森公司介绍了该公司橡胶用炭黑新品种。这种炭黑的结构较高,聚集体尺寸分布较宽,而比表面积介于胎面炭黑和胎体炭黑之间。新品种炭黑可赋予胶料独特的性能:由于结构较高,导致胶料的模量、硬度和黏度较高;同时低表面积和宽聚集体尺寸分布又赋予了胶料较低的滞后性能。它具有良好的压出性能,特别适用于制造橡胶软管。不过,对于这类新品种的性能指标,该公司没有进一步披露。

郭贻