

## 研究与应用

# 浆粕增强弹性体 Kevlar EE 1F722 在工矿载重汽车斜交轮胎胎冠胶中的应用

廖万林, 陈 刚, 高立东, 周兆凤

(银川佳通轮胎有限公司, 宁夏 银川 750011)

**摘要:**研究浆粕增强弹性体 Kevlar EE 1F722 在工矿载重汽车斜交轮胎胎冠胶中的应用。结果表明, 使用 1~3 份浆粕增强弹性体 Kevlar EE 1F722 可以明显提高胶料的硬度、定伸应力和抗撕裂性能, 降低动态生热。通过优化混炼工艺可以实现浆粕增强弹性体 Kevlar EE 1F722 的良好分散。

**关键词:**浆粕增强弹性体; 工矿载重汽车斜交轮胎; 胎冠胶; 压缩生热性能; 分散性能

美国杜邦公司在 20 世纪 70 年代发明了第 1 种对位芳族聚酰胺纤维, 牌号为 Kevlar。由于其具有高强度、小质量、高模量和杰出的化学与热稳定性等特点, 逐渐被应用于抗切割防护服、垫片和摩擦材料等领域。近年来, Kevlar 纤维优良的耐磨性能和抗撕裂性能越来越受到重视, 其在橡胶制品和轮胎行业中被更多的应用到性能要求较高的橡胶部件中。另有国外研究报道, 在橡胶胶料中添加少量短纤维还可以使胶料的耐屈挠疲劳性能、耐磨性能、滞后损失和生热性能有明显的改善。

Kevlar 纤维的微观高度取向结构使其可以制造浆粕。浆粕是一种表面原纤化的短纤维, 原纤的存在不但大大提高了纤维的比表面积, 也形成了一个向四周空间伸展的网络。如果将浆粕加入到橡胶基材中, 这些原纤可以起到机械锚固的作用; 另外由于表面积大大增大, 纤维与橡胶基体之间的亲和作用也会增加, 因此浆粕在橡胶中的增强作用会更显著。但浆粕比普通的短纤维难于分散, 纤维之间很容易纠缠而导致分散不均。为解决加工中浆粕分散的问题, 杜邦公司发明了一种工艺将 Kevlar 浆粕以高含量分散在橡胶中, 形成预分散体, 这种产品杜邦公司取名为 Kevlar Engineered Elastomer (简称 Kevlar EE), 即浆粕

增强弹性体。对于不同的橡胶基体, 浆粕增强弹性体牌号不同, 如天然橡胶基体的产品牌号是 Kevlar EE 1F722, 其浆粕含量为 21.6%~24.6%。

利用 Kevlar 浆粕增强弹性体补强后的聚合物具有一个非常有利的平衡-模量滞后效应。它使得改性的聚合物具有更好的抗撕裂性, 有助于延长橡胶部件的寿命。本工作对浆粕增强弹性体 Kevlar EE 1F722 在工矿载重汽车斜交轮胎胎冠胶中的应用进行研究。

## 1 实验

### 1.1 原材料

天然橡胶 (SMR20), 马来西亚产品; 丁苯橡胶 (SBR1500), 中石油兰州石油化工公司产品; 浆粕增强弹性体 Kevlar EE 1F722, 美国杜邦公司产品; 炭黑 N220, 江西黑猫炭黑有限公司产品; 白炭黑, 山西同德化工有限公司产品; 其它为轮胎工业常用原材料。

### 1.2 主要设备和仪器

1.45 L 密炼机和 GK270 型密炼机, 德国 WP 公司产品; XKY-660 型开炼机, 大连冰山橡塑股份有限公司产品; YXC-50 型平板硫化仪, 上海西玛伟力橡塑机械公司产品; E2000T 型拉力机、

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;1000NT 型炭黑分散仪,瑞典 OPTIGRADE 公司产品;阿克隆磨耗试验机,上海中艺机器厂产品。

### 1.3 配方

对工矿载重汽车斜交轮胎胎冠胶生产配方(不添加浆粕增强弹性体 Kevlar EE 1F722)、添加 3 份浆粕增强弹性体 Kevlar EE 1F722 的试验配方 1、添加 5 份浆粕增强弹性体 Kevlar EE 1F722 的试验配方 2 胶料进行对比试验。

试验配方 1:NR/SBR 70/30, Kevlar EE 1F722 3, 炭黑 N220 40, 白炭黑 10, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 防老剂 2.5, 硫黄和促进剂 3.3, 其它 4。

试验配方 2:NR/SBR 70/30, Kevlar 1F722 5, 炭黑 N220 40, 白炭黑 10, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 防老剂 2.5, 硫黄和促进剂 3.3, 其它 4。

生产配方:NR/SBR 70/30, 炭黑 N220 40, 白炭黑 10, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 防老剂 2.5, 硫黄和促进剂 3.3, 其它 4。

### 1.4 混炼工艺

由于芳纶纤维非常难于分散,而其分散状态的优劣直接影响其补强功能的发挥,因此本试验采用优化的混炼工艺制备混炼胶,以保证浆粕增强弹性体在胶料中的均匀分散。

小配合试验:先将浆粕增强弹性体 Kevlar EE 1F722 在开炼机中进行塑炼,待能够连续出片时下片。将称量好的天然橡胶与浆粕增强弹性体片一起投入密炼机(密炼机转速  $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ),压压砣,混炼 30 s,加小料,再加炭黑混炼,期间提压砣 2 次,总时间 4.5 min,排胶。一段混炼胶在开炼机上下片待用。将一段混炼胶和硫黄、促进剂一起加入密炼机(密炼机转速  $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ )混炼,总时间 3.5 min。二段混炼胶在开炼机上下片待用。

大配合试验:与小配合试验混炼程序基本相同。分一段混炼(密炼机转速  $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ )和二段混炼(密炼机转速  $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ )两段进行混炼。

### 1.5 性能测试

各项性能均按照相应的国家标准进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 小配合试验胶料物理性能

小配合试验胶料物理性能如表 1 所示。

从表 1 可以看出,与未添加浆粕增强弹性体 Kevlar EE 1F722 的生产配方胶料相比,添加浆粕增强弹性体 Kevlar EE 1F722 的试验配方 1 胶料和试验配方 2 胶料的门尼粘度略低,门尼焦烧时间略长,硬度明显上升,100%定伸应力和 300%定伸应力显著提高,拉伸强度和拉断伸长率略有下降。未硫化胶性能的变化可能是由于浆粕增强弹性体 Kevlar EE 1F722 本身含有一定量的橡胶成分和混炼过程中的某些不确定因素所致。硫化胶性能的变化则充分体现了纤维补强材料的特点,在橡胶的弹性变形范围内纤维发挥其高强力的特点增强分子间的结合力,硬度和定伸应力提高;而在超过破坏极限范围时橡胶与纤维分子间的结合力减小,故拉伸强度降低,浆粕增强弹性体 Kevlar EE 1F722 可以改善硫化胶的抗撕裂性能。表 1 中数据还表明,随着浆粕增强弹性体 Kevlar EE 1F722 用量增大,胶料的部分性能会变差。热空气老化后试验配方胶料与生产配方胶料性能差异与老化前基本一致。

### 2.2 大配合试验胶料物理性能

鉴于试验配方 1 的小配合试验胶料物理性能优于试验配方 2 胶料,大配合试验采用试验配方 1。大配合试验胶料物理性能如表 2 所示。

从表 2 可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。与生产配方相比,加入浆粕增强弹性体 Kevlar EE 1F722 的试验配方 1 胶料的门尼焦烧时间略有延长,正硫化时间( $t_{95}$ )略有延长,硬度和定伸应力提高,拉伸强度和拉断伸长率降低。而撕裂强度和磨耗量与小配合试验结果相比稍有差异,原因之一是小配合试验容量小、操作精细,使浆粕增强弹性体 Kevlar EE 1F722 在混炼胶中的分散均匀程度优于在大密炼机中的混炼效果,从而导致性能的提高效果不如小配合试验结果。

表 1 小配合试验胶料物理性能

| 项 目                          | 试验配方 1 |      | 试验配方 2 |      | 生产配方  |      |
|------------------------------|--------|------|--------|------|-------|------|
| 门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]           | 67.5   |      | 69.0   |      | 73.7  |      |
| 门尼焦烧时间(127 ℃)/min            | 27.77  |      | 30.38  |      | 26.45 |      |
| 硫化仪数据(145 ℃)                 |        |      |        |      |       |      |
| $M_L/(dN \cdot m)$           | 2.48   |      | 2.46   |      | 2.65  |      |
| $M_H/(dN \cdot m)$           | 14.21  |      | 13.72  |      | 13.08 |      |
| $t_{30}/min$                 | 12.57  |      | 13.03  |      | 11.43 |      |
| $t_{60}/min$                 | 15.51  |      | 15.59  |      | 14.33 |      |
| $t_{95}/min$                 | 25.23  |      | 25.02  |      | 23.13 |      |
| 硫化时间(145 ℃)/min              | 30     | 40   | 30     | 40   | 30    | 40   |
| 邵尔 A 型硬度/度                   | 68     | 68   | 69     | 70   | 65    | 65   |
| 100%定伸应力/MPa                 | 3.4    | 3.5  | 4.4    | 4.7  | 2.2   | 2.4  |
| 300%定伸应力/MPa                 | 12.3   | 13.1 | 12.6   | 13.0 | 10.9  | 11.6 |
| 拉伸强度/MPa                     | 22.9   | 23.1 | 20.2   | 20.4 | 24.2  | 24.8 |
| 拉伸伸长率/%                      | 517    | 491  | 445    | 450  | 536   | 530  |
| 撕裂强度/(kN · m <sup>-1</sup> ) | 119    |      | 113    |      | 106   |      |
| 回弹值/%                        | 40     |      | 40     |      | 41    |      |
| 阿克隆磨耗量/cm <sup>3</sup>       | 0.308  |      | 0.385  |      | 0.343 |      |
| 100 ℃×48 h 热空气老化后            |        |      |        |      |       |      |
| 邵尔 A 型硬度/度                   | 69     |      | 69     |      | 66    |      |
| 100%定伸应力/MPa                 | 4.7    |      | 5.7    |      | 3.4   |      |
| 300%定伸应力/MPa                 | 16.4   |      | 16.2   |      | 15.3  |      |
| 拉伸强度/MPa                     | 20.4   |      | 17.7   |      | 20.4  |      |
| 拉伸伸长率/%                      | 365    |      | 360    |      | 390   |      |
| 撕裂强度/(kN · m <sup>-1</sup> ) | 56     |      | 54     |      | 56    |      |
| 回弹值/%                        | 41     |      | 41     |      | 43    |      |

表 2 大配合试验胶料物理性能

| 项 目                          | 试验配方 1 |      | 生产配方  |      |
|------------------------------|--------|------|-------|------|
| 门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]           | 65.8   |      | 67.0  |      |
| 门尼焦烧时间(127 ℃)/min            | 25.70  |      | 23.50 |      |
| 硫化仪数据(145 ℃)                 |        |      |       |      |
| $M_L/(dN \cdot m)$           | 2.27   |      | 2.38  |      |
| $M_H/(dN \cdot m)$           | 13.84  |      | 13.20 |      |
| $t_{30}/min$                 | 12.22  |      | 12.05 |      |
| $t_{60}/min$                 | 14.55  |      | 13.91 |      |
| $t_{95}/min$                 | 23.20  |      | 23.00 |      |
| 硫化时间(145 ℃)/min              | 30     | 40   | 30    | 40   |
| 邵尔 A 型硬度/度                   | 67     | 66   | 64    | 65   |
| 100%定伸应力/MPa                 | 2.8    | 2.7  | 2.4   | 2.5  |
| 300%定伸应力/MPa                 | 12.8   | 12.4 | 11.2  | 11.0 |
| 拉伸强度/MPa                     | 24.9   | 23.0 | 25.0  | 24.8 |
| 拉伸伸长率/%                      | 528    | 510  | 534   | 533  |
| 撕裂强度/(kN · m <sup>-1</sup> ) | 98     |      | 91    |      |
| 回弹值/%                        | 46     |      | 45    |      |

续表

| 项 目                        | 试验配方 1 | 生产配方  |
|----------------------------|--------|-------|
| 阿克隆磨耗量/cm <sup>3</sup>     | 0.332  | 0.351 |
| 100℃×48 h 热空气老化后           |        |       |
| 邵尔 A 型硬度/度                 | 66     | 66    |
| 100%定伸应力/MPa               | 2.2    | 2.0   |
| 300%定伸应力/MPa               | 11.5   | 10.9  |
| 拉伸强度/MPa                   | 22.8   | 23.2  |
| 拉断伸长率/%                    | 430    | 442   |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 57     | 53    |
| 回弹值/%                      | 47     | 47    |

小配合和大配合试验结果总体说明浆粕增强弹性体 Kevlar EE 1F722 在提升胶料硬度、定伸应力、撕裂强度方面具有一定的作用。

### 2.3 混炼工艺对胶料分散效果的影响

利用炭黑分散度检测仪,分别对小配合和大配合试验胶料填料分散状况进行扫描测试,对比如图 1 和图 2。



图 1 小配合试验胶料扫描照片



图 2 大配合试验胶料扫描照片

图 1 和图 2 显示,小配合试验胶料与大配合试验胶料分散效果不同,这也是造成其物性差异的原因之一。同时说明,混炼工艺及分散均匀程

度直接决定了浆粕补强弹性体对橡胶的补强效果。

### 2.4 胶料压缩生热性能

小配合试验混炼胶压缩生热性能见表 3。试验条件:负荷 1 MPa,冲程 4.45 mm,时间 25 min,温度 55℃。

表 3 混炼胶压缩生热性能

| 项 目    | 试验配方 1 | 试验配方 2 | 生产配方 |
|--------|--------|--------|------|
| 温升/℃   | 28.3   | 28.5   | 29.2 |
| 永久变形/% | 6.0    | 6.4    | 7.6  |

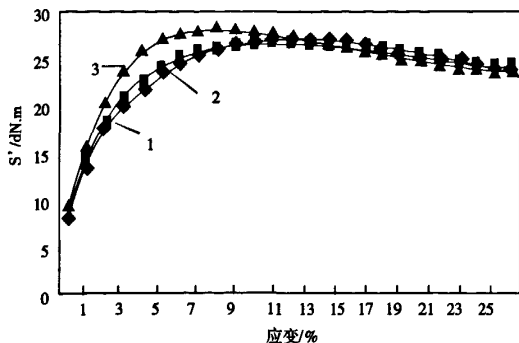
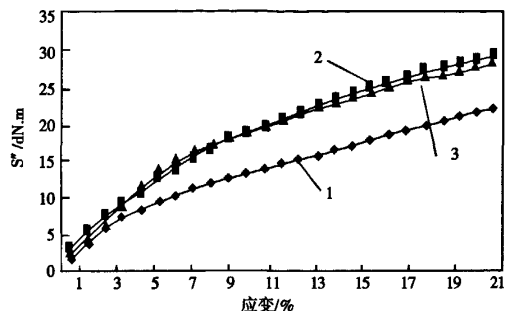
从表 3 中可以看出,试验配方 1 胶料和试验配方 2 胶料的温升和永久变形均小于生产配方胶料,说明加入浆粕增强弹性体 Kevlar EE 1F722 可以改善混炼胶的滞后损失,减少动态生热。试验配方 1 和试验配方 2 的比较结果说明,浆粕增强弹性体 Kevlar EE 1F722 用量增大,胶料压缩生热和永久变形会有所升高,故在使用中要注意控制其用量。

### 2.5 胶料加工工艺性能

对小配合试验的 3 种混炼胶用 RPA2000 橡胶加工分析仪进行形变扫描,结果见图 3~5。

可以看出,添加浆粕增强弹性体 Kevlar EE 1F722 并没有导致混炼胶的加工性能变差,相反却使加工性能变得更好。在小应变范围内,弹性转矩、粘性转矩和损耗因子的细微变化表明,浆粕增强弹性体 Kevlar EE 1F722 用量增大到一定程度时会对加工性能造成些许影响。

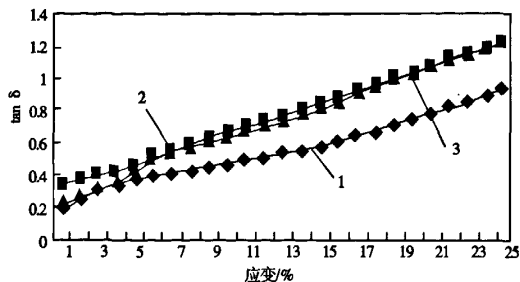
大配合试验胶料用于需要解决沟底裂问题的轮胎的试制,挤出工艺性能无明显波动,挤出件光滑、平整、无异常,胶料无焦烧无硫现象,部件

图 3 混炼胶的弹性转矩( $S'$ )比较图 4 混炼胶的粘性转矩( $S''$ )比较

停放尺寸无明显变化。

## 2.6 成品性能

用大配合试验胶料试制的 11.00-20 C81 工矿载重汽车斜交轮胎正在进行定点路试,目前未接到异常反馈信息。

图 5 混炼胶的损耗因子( $\tan\delta$ )比较

## 3 结论

(1)在工矿载重汽车斜交轮胎胎冠胶配方中添加浆粕增强弹性体 Kevlar EE 1F722 进行小配合和大配合试验,通过各种性能分析可以看出,浆粕增强弹性体 Kevlar EE 1F722 可以提高胶料的硬度、定伸应力和抗撕裂性能,降低动态生热。硫化胶的实验室磨损差异不明显,还有待路试结果进一步验证。

(2)浆粕增强弹性体 Kevlar EE 1F722 是芳纶纤维与橡胶的预混合物,其在常温下质硬且韧性好,直接与天然橡胶混炼会影响其分散效果,本工作采用先将其单独加工,待其冷却至常温前即与橡胶进行混炼,可达到最佳的分散效果。

(3)在工矿载重汽车斜交轮胎胎冠胶配方中浆粕增强弹性体用量不宜过大,建议 1~3 份,即可达到较好的效果。

## 中国市场成为固铂亚洲业务的重要增长点

2010 年第 2 季度,固铂轮胎橡胶公司净销售额同比增长 27%,从上年同期的 6.32 亿美元增长至 8.04 亿美元,营业利润达到 3400 万美元。其中,亚洲轮胎业务净销售额同比增长 24%。高速发展的中国市场已成为固铂亚洲业务的重要增长点。固铂于 2006 年 4 月正式宣布进入中国,并在上海成立亚太地区总部。2008 年 6 月在上海成立固铂轮胎亚太技术中心,支持中国市场和出口海外产品的研发和测试。目前,固铂在华共有 2 家合资公司,分别是固铂成山(山东)轮胎有限公司和固铂建大(昆山)轮胎有限公司。经过近 5

年的发展,固铂在中国有超过 500 家零售店,并保持着每年 20% 左右的渠道增长。

固铂中国区总经理思历(Alex Koi)表示,在轮胎原材料价格不断上涨、成本压力加大的形势下,固铂在行业内率先提出“成本创新”概念。降低生产线能耗,同时提升生产质量。据悉,固铂山东生产线的效率已提高了 40%,废品率降低到 3% 以下。在目前产品持续快速增长的市场环境中,固铂坚持以科技创新和产品卓越的理念,来不断满足消费者对高品质轮胎与服务的需求。

艾迪