

双酰肼类材料在全钢胎面及基部胶中的应用研究

阮军

(雨中情防水技术集团股份有限公司, 陕西 西安 710000)

摘要: 将不同厂家双酰肼类材料在全钢子午线轮胎的胎面及基部胶配方中实验。通过研究表明, 双酰肼类材料加入在全钢胎面及基部胶中, 流变数据会出现焦烧时间短, 门尼黏度偏高导致加工工艺困难。胶料硫化后拉伸强度和 300% 定伸应力均增加, 胶料的滚动阻力降低。该材料的物理性能提升明显, 若解决其工艺问题, 在全钢配方中应用前景可观。

关键词: 双酰肼类; 全钢; 胎面胶; 基部胶

中图分类号: TQ330.61

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2024)11-0044-04

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2024.11.009

前言

随着绿色轮胎的发展, 国内外对轮胎的高性能的需要更加迫切。轮胎滚动阻力是影响汽车燃料消耗和二氧化碳排放的重要因素之一。一般来说, 当滚动阻力降低 10% 时, 二氧化碳可降低 1.5%~2.0%。^[1-3]

酰肼、脲等属于多胺类化合物, 可用于降低含有炭黑作为唯一填料或非唯一填料的天然橡胶基体的滞后损失。在天然橡胶和炭黑共存下, 其可与天然橡胶分子链末端的醛基作用, 从而减少橡胶分子链段的运动, 同时和炭黑表面极性官能团发生作用, 形成天然橡胶与炭黑的偶联。^[4-7]

本文主要进行不同厂家双酰肼材料在全钢子午线轮胎胎面及基部胶配方中的数据变化。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶 (NR), STR20, 泰国产品; 炭黑 N234, 韩城黑猫; 不同厂家双酰肼类材料三种; 其他化工助剂均市售。

1.2 配方

胎面配方见表 1, 基部胶配方见表 2。

1.3 主要设备及仪器

开炼机 XK-150, 湛江机械厂; 密炼机 BB-2, 日本株式会社神户制钢所; 橡胶加工分析仪 DMA, 阿

表 1 胎面实验配方表

项目	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4
天然胶	100	100	100	100
炭黑 N234/ 白炭黑	50	50	50	50
氧化锌	3.5	3.5	3.5	3.5
双酰肼材料 1	\	1.0	\	\
双酰肼材料 2	\	\	1.0	\
双酰肼材料 3	\	\	\	1.0
其余材料	13	13	13	13

注: 双酰肼材料 1, 2, 3 为市售不同厂家材料

表 2 基部胶实验配方表

项目	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4
天然胶	100	100	100	100
炭黑 N234/ 白炭黑	46	46	46	46
氧化锌	3.5	3.5	3.5	3.5
双酰肼材料 1	\	1.0	\	\
双酰肼材料 2	\	\	1.0	\
双酰肼材料 3	\	\	\	1.0
其余材料	15	15	15	15

注: 双酰肼材料 1, 2, 3 为市售不同厂家材料

尔法科技公司;

1.4 试样制备

配合实验

配合实验胶料采用两段混炼工艺进行混炼。一段混炼在 BB-2 型密炼机中进行, 转子速度为 50 r/min 时, 生胶 → 氧化锌、硬脂酸、防老剂等小料 → 炭黑

作者简介: 阮军 (1982-), 男, 本科, 高级工程师, 先后从事轮胎、电力电子、防水材料等方面的工程技术与生产制造工作。

收稿日期: 2024-05-20

→155 °C 降速混炼, 当温度降至 100 °C 时, 加入硫磺、促进剂 →1.5 min 排胶。

在开炼机上薄通 4 次 → 放大辊距 → 下片停放。

1.5 性能测试

物理性能按国标方法进行测试;

动态性能测试用 DMA, 硫化胶的温度扫描, 扫描条件: 频率 10 Hz, 升温速率 3.0 K/min, 应变 5%, 温度范围: -30~80 °C。

2 结果与讨论

2.1 胎面胶中的应用

2.1.1 胎面胶中的流变性能

对配方进行硫化, 硫化条件为 150 °C ×60 min, 流变数据见表 3。

由表 3 可知, 与未加双酰肼材料的配方 1 空白样相比, 配方 2~4 的焦烧时间 t_5 变短, T_{90} 均变短, MH 相当略有增加, $t@RevPct3$ 均变长, 门尼黏度增加明显。通过对比各数据可知, 加入双酰肼类材料后, 加工安全性降低, 配方的硫速增加, 若需要保证硫速不变, 需对配方硫化体系进行调整。同时加入双酰肼类

表 3 实验方案流变数据

项目	编号			
	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4
焦烧时间 $t_5(127\text{ °C})/\text{min}$	9	6	7	8
门尼黏度 ML(1+4)100 °C	77	94	92	91
FL/(dN·m)	2.96	2.72	2.95	3.04
$F_{max}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	19.64	19.15	20.08	20.04
T_{s1}/min	1.83	0.85	1.40	1.60
T_{s2}/min	2.46	1.30	1.87	2.12
t_{10}/min	2.29	1.14	1.76	1.99
t_{30}/min	3.34	1.83	2.58	2.92
t_{50}/min	3.97	2.31	3.11	3.48
t_{60}/min	4.31	2.63	3.45	3.83
t_{90}/min	7.09	4.95	5.98	7.16
$t@RevPct3$	46.42	51.46	51.26	55.36

注: 实验条件为: 151 °C ×60 min。

材料后, 门尼黏度增加超过 10 个值, 胶料进行部件加工性能较空白样困难很多。

2.1.2 胎面配方 151 °C ×30 min 硫化胶的老化前后物理性能

进行混炼胶的常规硫化, 硫化条件为: 151 °C ×30 min。分析对比使用物理性能。151 °C ×30 min 硫化胶老化前后的物理性能见表 4。

表 4 151 °C ×30 min 老化前后硫化物性

	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4
邵尔 A 型硬度 / 度	63	62	64	64
密度 / (g·cm ⁻³)	1.112	1.114	1.109	1.110
拉伸强度 /MPa	28.8	31.0	30.7	30.1
扯断伸长率 /%	470	473	471	456
10% 定伸应力 /MPa	0.7	0.8	0.8	0.8
50% 定伸应力 /MPa	1.8	1.9	1.9	2.0
100% 定伸应力 /MPa	3.5	3.6	3.8	3.9
300% 定伸应力 /MPa	16.3	17.6	18.0	17.8
撕裂强度 / (kN·m ⁻¹)	67	60	54	62
相对体积磨耗量	86	86	97	98
磨耗指数	174	173	154	152
阿克隆磨耗体积	0.341	0.336	0.339	0.345
0 °C tanδ	0.164 9	0.154 7	0.153 3	0.150 0
30 °C tanδ	0.103 8	0.091 5	0.093 8	0.097 2
60 °C tanδ	0.083 1	0.069 5	0.074 0	0.077 2
80 °C tanδ	0.074 6	0.063 5	0.067 4	0.069 3
100 °C ×48 h 老化后物理性能				
邵尔 A 型硬度 / 度	66	67	68	68
拉伸强度 /MPa	25.0	26.8	24.8	26.1
扯断伸长率 /%	366	379	360	387
10% 定伸应力 /MPa	0.9	0.8	0.9	0.9
50% 定伸应力 /MPa	2.2	2.2	2.4	2.4
100% 定伸应力 /MPa	4.6	4.5	4.9	5.0
300% 定伸应力 /MPa	20.3	20.7	20.3	20.0
撕裂强度 / (kN·m ⁻¹)	45	51	42	42
阿克隆磨耗体积 /mm ³	0.495	0.479	0.568	0.556

表 4 为胎面胶料中加入双酰肼类材料 151 °C ×30 min 硫化及老化后的胶料性能。表 4 中, 配方 1 为原配方空白样, 配方 2~4 为加入不同厂家的双酰肼类材

料。通过对比各配方数据可知, 加入双酰肼类材料后, 老化前物理性能数据, 拉伸强度均增加, 扯断伸长率基本未有变化, 300% 定伸应力提高约 2 个值, 说明

双酰胺类材料的加入, 生胶与炭黑与其进行了进一步的偶联, 使胶料力学性能提高。表中动态性能测试 DMA 的 60 °C tanδ 数据降低, 进一步验证了加入双酰胺类材料后, 天然橡胶分子链端的醛基与之发生反应, 使橡胶分子链末端的运动减少, 起到改善胶料的滚动阻力的作用。由 100 °C ×48 h 老化后数据可看出, 老化后, 胶料物性与空白样数据整体无差异, 配方 3 及配方 4 的阿克隆磨耗数据较空白样高, 配方 2 阿克隆磨耗数据较空白样变低。不同厂家的双酰胺类材料存在一些微小的差异, 配方 2 厂家的材料老化后磨耗性能较空白样好, 配方 3 及 4 厂家的材料的老化后磨耗较空白样稍有影响。

2.2 基部胶配方应用

2.2.1 基部胶配方流变数据

进行基部胶配方的流变测试, 表 5 为双酰胺类材料在基部胶配方中的流变性能对比。

表 5 基部胶配方流变性能

项目	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4
焦烧时间 $t_5(127\text{ °C})/\text{min}$	13	10	8	6
门尼黏度 $M_L(1+4)100\text{ °C}$	62	73	76	76
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	2.2	2.00	1.90	1.87
$F_{max}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	14.88	16.39	15.10	15.78
T_{s1}/min	2.55	1.89	1.62	1.25
T_{s2}/min	3.26	2.53	2.14	1.87
t_{10}/min	2.96	2.29	1.88	1.65
t_{30}/min	3.9	2.93	2.44	2.17
t_{50}/min	4.32	3.31	2.81	2.49
t_{60}/min	4.59	3.57	3.06	2.72
t_{90}/min	6.98	5.95	5.06	4.49

注: 实验条件为: 151 °C ×60 min。

表 4 为双酰胺类材料在基部胶配方中的流变性能。由上表 4 知, 与未加双酰胺材料的配方 1 相比, 配方 2~4 的焦烧时间变短, 配方 4 焦烧时间最短, T_{90} 数据均变短, M_H 相当略有增加, 门尼黏度增加超过 10 个值。通过对比各数据可知, 在基部胶配方中加入双酰胺类材料后, 胶料的流变数据趋势与在胎面胶配方中趋势一致, 配方的硫速增加, 门尼黏度升高明显, 胶料的加工安全性降低, 且胶料进行进一步加工的加工工艺较为困难。

2.2.2 基部胶配方 151 °C ×30 min 硫化胶的老化前后物理性能

进行基部胶配方混炼胶的硫化, 硫化条件为: 151 °C ×30 min。分析对比使用物理性能。151 °C ×30 min 硫化胶老化前后的物理性能见表 6。

表 6 为基部胶配方 151 °C ×30 min 硫化胶老化前后的物理性能。表 6 中, 配方 1 为空白样, 配方 2~4

为在配方 1 中加入不同厂家的双酰胺类材料。对比各配方老化前性能数据, 较配方 1 空白样, 配方 2~4 的硬度基本一致, 定伸应力提高明显, 拉伸强度上升 1 个值, 说明双酰胺类材料的加入, 胶料进一步发生偶联, 力学性能提高。动态性能 DMA 测试 60 °C tanδ 的数据略有降低, 说明滚动阻力稍有改善。老化后的性能数据与空白样配方 1 性能相当。这一数据趋势与在胎面配方中的数据趋势一致。

表 6 基部胶配方 151 °C ×30 min 老化前后硫化物理性能

项目	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4
密度 $/(g\cdot\text{cm}^{-3})$	1.080	1.084	1.084	1.085
邵尔 A 型硬度 / 度	60	61	59	60
10% 定伸应力 /MPa	0.6	0.6	0.6	0.6
50% 定伸应力 /MPa	1.4	1.6	1.6	1.6
100% 定伸应力 /MPa	2.6	3.0	3.0	3.1
300% 定伸应力 /MPa	13.9	15.1	15.5	15.0
拉伸强度 /MPa	28.5	28.1	30.5	29.6
拉伸伸长率 / %	518	452	573	562
撕裂强度 $/(kN\cdot\text{m}^{-1})$	63	48	46	49
0 °C tanδ	0.139 9	0.117 7	0.123 7	0.116 1
30 °C tanδ	0.078 9	0.064 0	0.070 0	0.066 0
60 °C tanδ	0.059 8	0.051 8	0.056 4	0.051 2
80 °C tanδ	0.058 2	0.047 5	0.051 4	0.048 7
100 °C ×48 h 老化后物理性能				
邵尔 A 型硬度 / 度	64	64	64	64
10% 定伸应力 /MPa	0.6	0.6	0.6	0.7
50% 定伸应力 /MPa	1.8	2.0	1.9	2.0
100% 定伸应力 /MPa	3.2	4.0	3.8	4.1
300% 定伸应力 /MPa	14.5	/	18.1	19.4
拉伸强度 /MPa	22.3	21.1	22.9	22.6
拉伸伸长率 / %	373	288	360	341
撕裂强度 $/(kN\cdot\text{m}^{-1})$	41	39	30	30

对比双酰胺类材料在全钢子午线轮胎胎面配方和基部胶配方中的物性发现, 双酰胺类材料在该两种配方, 均为天然胶为生胶基体的配方中, 胶料的物理性能和加工性能趋势一致。

3 结论

在全钢子午线轮胎的胎面配方和基部胶配方中进行双酰胺类材料实验:

(1) 配方流变性能, 与不加双酰胺类材料的配方相比, 在胎面及基部胶配方中加入双酰胺类材料, 胶料的流变数据趋势一致。均出现焦烧时间变短, 门尼黏度升高明显。故可知, 双酰胺类材料的加入, 导致胎面配方和基部胶配方的加工安全性变差, 且加工困难。

(2) 151 °C ×30 min 物理性能, 与不加双酰胺类材料的配方相比, 在胎面和基部胶配方中加入双酰胺类材料, 胶料经过 151 °C ×30 min 硫化, 拉伸强度, 300% 定伸应力均有上升。滚动阻力有改善。

该材料在 NR 体系全钢子午线胎面及基部胶配方中，物性提高明显，但加工性较差使其大量工业化应用受限。若进一步解决材料的加工问题，前景可观。

参考文献：

[1] Seokhwan Lee, Jongmin Ko. A Study on the Influence of Tire Rolling Resistance Coefficient on Vehicle Fuel Consumption and CO₂ Emissions. [J], Transactions of the Korean Society of Automotive Engineers, 2018, 26(3): 402-406.

[2] 罗怀和. 胎面胶配方因素对滚动阻力的影响 [J]. 轮胎工业, 1996, 16(4): 212-213.

[3] 那洪东. 降低轮胎滚动阻力的材料和技术 [J]. 世界橡胶工业, 2006, 33(7): 22-26.

[4] 王菲菲, 承齐明, 白浩, 陆晓祺. 间苯二甲酰肼在低滚动阻力轮胎中的应用 [J]. 轮胎工业, 2022, 42(4): 227-229.

[5] S. 德兰德舍尔 D. 托马森, 包含酰肼、脲和多胺的基于天然橡胶和炭黑的组合物 [P]. 中国: CN103261300 A, 2013-08-21.

[6] J. 蒂耶, S. 德兰特希尔, B 肖万. 基于天然橡胶、增强填料和二酰肼的不与空气接触的轮胎组件 [P]. 中国: CN102257055A, 2011-11-23.

[7] Makiko Yonemoto, Higashiyamoto. MODIFIED DIENERUBBER, PRODUCTION METHOD THEREOF, AND RUBBER COMPOSITION AND TRE USING THE RUBBER [P]., 美国: US 8,389,641 B2, 2013-03-05.

Research on the application of hydrazide based materials in all steel tire tread and base rubber

Ruan Jun

(Yuzhong Qing Waterproof Technology Group Co. LTD., Xi'an 710000, Shaanxi, China)

Abstract: This article conducts experiments on the tread and base rubber formulations of all steel radial tires using different hydrazide materials produced by various manufacturers. Research has shown that the addition of hydrazide based materials to the all steel tread and base rubber can shorten the curing time and increase the Mooney viscosity, leading to processing difficulties; At the same time, the tensile strength and 300% tensile stress of the rubber material increase after vulcanization, and the rolling resistance of the rubber material decreases. The addition of this material significantly improves the physical properties of the adhesive, and if the process problem is solved, it will have broad prospects.

Key words: hydrazide derivatives; all steel; tread rubber; base rubber

(R-03)

总投资 28 亿元的轮胎项目 正式获得批准

The tire project with a total investment of 2.8 billion yuan has been officially approved

近日，泰国投资促进委员会（BOI）批准了大陆集团旗下大陆马牌轮胎（泰国）有限公司的投资申请，总投资 134 亿泰铢（约合人民币 28 亿元）扩建其位于罗勇府的轮胎工厂，年产量将额外增加 300 万条高性能子午线轮胎，主要用于出口，重申泰国作为世界第二大轮胎生产基地的地位。

新增投资包括建设新厂房、扩建位于 WHA 工业区东海岸 4 号的现有工厂，以及安装从德国进口的新机器，将使该基地的轮胎年产量提高到 780 万条，并增加 600 个就业岗位，使员工总数达到 1 500 人。

该工厂使用当地生产的天然橡胶和其他原材料来制造摩托车、轻型卡车和乘用车（包括电动汽车）轮胎。

泰国投资促进会秘书长 Narit Therdsteerasukdi 表示：“大陆集团此举表明泰国有潜力成为世界级轮胎生产基地，在安全和环保方面均符合最高质量标准。

大陆集团的此次大规模扩张也巩固了泰国作为汽车工业中心的地位，并再次证明了全球投资者对泰国的信心。”大陆马牌轮胎（泰国）成立于 2009 年，是大陆集团的全资子公司。

摘编自“中国轮胎商务网”

(R-03)