

## 原材料·配方

# 应用复合钴盐的胎圈钢丝胶配方的研制

马玉宏

(云南轮胎厂 650600)

**摘要** 应用复合钴盐粘合剂对各配合体系进行优选,研制出性能良好的胎圈钢丝胶配方。采用 RC-S9.5 的配方提高了硫化胶与钢丝的粘合力,粘合强度由  $599\text{N} \cdot (50\text{mm})^{-1}$  提高到  $971\text{N} \cdot (50\text{mm})^{-1}$ ;硫化胶老化前压缩永久变形由 45% 降至 12%;压缩疲劳生热由  $44^\circ\text{C}$  降至  $28.2^\circ\text{C}$ ;混炼胶和硫化胶的喷霜现象也得以减少。

**关键词** 胎圈,粘合剂,复合钴盐

我厂原生产的胎圈钢丝胶,其综合性能较差。其中混炼胶及其硫化胶喷霜严重,胶与钢丝粘合力低,拉伸性能差,动态压缩变形、生热高等问题尤为突出,已不能满足日益苛刻的轮胎使用条件的要求,是目前轮胎使用过程中出现散圈,进而引起胎圈爆破的一个重要因素。为解决这一问题,我们设计了钢丝胶新配方。

新配方设计总的思路是:①选择适当的生胶并用体系、再生胶用量及填充补强体系,适当提高含胶率,以使新配方胶料综合性能优于现生产配方,其中重点是降低动态压缩疲劳变形。②在配方中使用粘合剂以提高胶与镀黄铜钢丝粘合力,克服传统的高硫硬质胶法粘合技术的缺点,如粘合水平不高、喷硫、不耐热等。粘合剂种类及其用量的选择,硫黄、活性剂、促进剂、粘合剂四者最佳配比的确定是新配方设计的关键。③提高含胶率和减少硫黄用量,喷硫现象将减轻,在此基础上,再在配方中加入增粘树脂,以进一步减少喷霜。

## 1 实验

### 1.1 原材料

RC 系列钴盐,镇江冶炼厂生产;其它配合剂均为橡胶工业常用配合剂。

### 1.2 试验方法及设备

胶料混炼:实验室小配合用  $\Phi 160\text{mm} \times 320\text{mm}$  开炼机;车间大配合采用 XM-140/20 密炼机混炼。

硫化胶拉伸性能采用孟山都 T-10 电子拉力计,按 GB528—82 测试;硫化胶与钢丝粘合强度按 GB5313—83 测试;其余性能按常规方法测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 各配合体系的确定

#### 2.1.1 胶料含胶率的确定

为提高硫化胶综合性能,尤其是改善动态疲劳性能,将含胶率从原配方的 16% 提高到 25% 左右。

#### 2.1.2 生胶并用体系的选择

胎圈钢丝胶配方以综合性能较优的 NR 为主,并用少量 BR,有利于改善生热性及降低成本。试制配方采用 NR/BR = 80/20 体系。

#### 2.1.3 再生胶用量的确定

试验证明,在高填充剂用量条件下,再生胶用量从 0 至 100 重量份,对硫化胶拉伸性能无显著影响,但硫化胶扯断永久变形、压缩变形随再生胶用量增加而增大。在大量试验基础上,确定试制新配方从生产配方再生胶

200 份改为 70 份。

2.1.4 填充补强体系的确定

在大量试验基础上,确定试制新配方从现生产配方的超细钙 30 份改为 20 份;碳酸钙 110 份改为 80 份;70 份陶土用 25 份高耐磨炭黑替代;原生产配方中 50 份半补强炭黑(SRF)不变。

2.1.5 防老体系选择

防老剂采用综合防老化效果较优的 4010NA,用量为 2 份;采用 4010NA 与 BLE-W 并用,用量各为 1 份,效果也较理想。防老剂 BLE-W 比防老剂 4010NA 价格低近 50%,且据资料介绍,使用防老剂 BLE-W 能增进胶与镀黄铜钢丝的粘合。

2.1.6 粘合剂种类的选择

目前,用于增进胶与镀黄铜钢丝粘合的粘合剂主要是 RC 系列钴盐-间甲白体系。国产 RC 系列钴盐主要品种有 RC-S9.5,RC-N10,RC-16 及 RC-23。不同粘合剂的粘合效果比较如表 1 所示。

从表 1 中可以看出:①4 种牌号的钴盐,

在配方中钴含量接近时,以 RC-S9.5 粘合水平最优;②在较高硫化程度下,4 种钴盐除 RC-23 粘合水平较低外,其余 3 种非常接近;③采用钴盐-间甲白体系粘合水平也较高,且对较高硫化程度不像单独使用钴盐那样敏感,但配方较繁,而且硫化胶硬度高,扯断伸长率低,性能调整后,配方成本将升高。为此,选用 RC-S9.5 作为新配方所用粘合剂。

表 1 中所列数据是一次试验所得结果,根据以往经验,由于各种因素的影响,试验误差较大,因此只能定性地说明其优劣,定量的分析需做大量重复试验后才能进行。

2.1.7 硫黄促进剂活性剂 RC-S9.5 配比选择

资料及试验结果表明,钴盐需与较高硫黄用量相搭配;胶料中钴含量应在 0.02%—0.8% 范围内;促进剂以使用迟效性促进剂为佳,且硫黄与促进剂用量之比应大于 4.5;氧化锌用量通常在 10—15 份;使用钴盐时,硬脂酸用量以低为宜,一般是 0.5—1 份。这样,才能获得胶与钢丝的最佳粘合。在大量试验基础上,确定新配方硫黄用量 6 份,促进剂 NOBS 0.9 份,氧化锌 10 份,硬脂酸 1 份,RC-S9.5 份。胶料性能对比见表 2。从表 2 中可以看出,试 501-D 配方胶料性能大大优于 501-18,其突出的优点如下:

(1)硫化胶拉伸性能得以提高,拉伸强度提高 1—2MPa;扯断永久变形减小 10% 左右。

(2)胶与钢丝粘合力大大增加,硫化 40min 的硫化胶与钢丝粘合强度由 599N·(50mm)<sup>-1</sup>增大到 971N·(50mm)<sup>-1</sup>,硫化 60min 的硫化胶与钢丝粘合强度由 688N·(5mm)<sup>-1</sup>增大到 941N·(50mm)<sup>-1</sup>。此外,我们过去的小配合试验及大配合胶料鉴定说明,使用钴盐的钢丝胶与现生产配方相比,粘合力的耐热和过热蒸汽降解性能较优,抗电解质溶液降解能力优越性则十分显著。

表 1 不同粘合剂的粘合水平

| 配方特征及性能                     | 配方编号 |     |     |     |      |
|-----------------------------|------|-----|-----|-----|------|
|                             | 1    | 2   | 3   | 4   | 5    |
| 组分,份                        |      |     |     |     |      |
| RC-S9.5                     | 5    | —   | —   | —   | 2    |
| RC-N10                      | —    | 5   | —   | —   | —    |
| RC-16                       | —    | —   | 3   | —   | —    |
| RC-23                       | —    | —   | —   | 3   | —    |
| 间苯二酚                        | —    | —   | —   | —   | 1    |
| 六亚甲基四胺                      | —    | —   | —   | —   | 0.75 |
| 白炭黑                         | —    | —   | —   | —   | 10   |
| 促进剂 NOBS                    | 0.9  | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.7  |
| 硬脂酸                         | 0.5  | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 1.2  |
| SRF                         | 70   | 65  | 65  | 65  | 55   |
| 粘合强度,N·(50mm) <sup>-1</sup> |      |     |     |     |      |
| 硫化 30min                    | 972  | 695 | 870 | 743 | 797  |
| 硫化 60min                    | 817  | 840 | 817 | 710 | 897  |

基本配方:生胶 100;再生胶 100;硫黄 4.5;防老剂 0.2;防老剂 4010NA 2;RX-80 树脂 2;填充剂 130;松焦油 8。

表 2 胶料性能对比

| 性 能                                | 配 方 编 号 |      |      |      |        |     |      |     |
|------------------------------------|---------|------|------|------|--------|-----|------|-----|
|                                    | 试 501-D |      |      |      | 501-18 |     |      |     |
| 硫化时间(142℃),min                     | 15      | 20   | 30   | 40   | 15     | 20  | 30   | 40  |
| 拉伸强度,MPa                           | 11.2    | 10.4 | 10.3 | 10.1 | 9.5    | 9.2 | 9.1  | 8.8 |
| 扯断伸长率,%                            | 441     | 402  | 403  | 402  | 426    | 426 | 375  | 327 |
| 300%定伸应力,MPa                       | 7.4     | 7.5  | 8.0  | 8.1  | 6.1    | 6.2 | 7.3  | 8.1 |
| 扯断永久变形,%                           | 32      | 30   | 28   | 26   | 46     | 44  | 44   | 36  |
| 邵尔 A 型硬度,度                         | 78      | 78   | 78   | 80   | 74     | 74  | 76   | 78  |
| 密度,Mg·m <sup>-3</sup>              | 1.395   |      |      |      | 1.475  |     |      |     |
| 胶与钢丝粘合强度<br>N·(50mm) <sup>-1</sup> |         |      |      |      |        |     |      |     |
| 40min                              | 971     |      |      |      | 599    |     |      |     |
| 60min                              | 941     |      |      |      | 688    |     |      |     |
| 动态压缩屈挠试验*                          |         |      |      |      |        |     |      |     |
| 硫化时间(142℃),min                     | 20      |      | 30   |      | 20     |     | 30   |     |
| 老化前                                | 生热,℃    | 28.2 | 30.8 |      | 44.0   |     | 40.6 |     |
|                                    | 变形,%    | 12.2 | 10.9 |      | 45.0   |     | 37.4 |     |
| 老化后                                | 生热,℃    | 31.2 | 31.8 |      | 37.4   |     | 36.1 |     |
|                                    | 变形,%    | 5.11 | 6.85 |      | 24.1   |     | 21.8 |     |

注：\* 压缩屈挠试验：冲程(5.71±0.03)mm；压缩频度(1800±20)r·min<sup>-1</sup>；负荷 1kg；试验温度 (55±1)℃。

(3)动态压缩变形、生热大幅度降低。以 20min 硫化试样为例，老化前压缩变形从 45%降为 12.2%，生热从 44℃降至 28.2℃；

老化后压缩变形从 24.1%降至 5.11%，生热从 37.4℃降至 31.2℃。

此外，经试验证明，试 501-D 配方胶料对不同厂牌、品质的钢丝的适应性强，如进厂鉴定时与鉴定配方胶料的粘合强度仅为 300N·(50mm)<sup>-1</sup>的不合格钢丝，其与新配方硫化胶粘合强度在 700N·(50mm)<sup>-1</sup>以上。

在工艺性能上，试 501-D 配方试制及扩大试制过程顺利，工艺上无特殊要求。容易覆胶和焦烧时间长，适应反复挤出，必将会减少生产中钢丝和胶料的消耗；胶料喷霜轻，能改善钢丝圈与其它部件的粘着，从而对提高成品质量有利。

3 结语

应用复合钴盐粘合剂 RC-S9.5 的胎圈钢丝胶新配方试 501-D，其物理性能良好，克服了现生产配方的各项缺点，达到了预期的设计目的，可以投入生产。

收稿日期 1994-11-05

统计资料

1994 年一些大公司的轮胎销售额占世界轮胎市场的比例 %

| 公司名称 | 占世界市场 | 占北美市场 | 占欧洲市场 |
|------|-------|-------|-------|
| 米西林  | 21    | 22.5  | 32.6  |
| 普利司通 | 17.9  | 14.5  | 7.5   |
| 固特异  | 16.4  | 33    | 11.8  |
| 大陆   | 6.8   | 6     | 16.7  |
| 住友   | 5.9   |       | 7.9   |
| 皮列里  | 4.7   |       | 8.6   |
| 横滨   | 4.6   |       |       |
| 东洋   | 2.5   |       |       |
| 库珀   | 2.1   | 2.5   |       |
| 韩国   | 1.7   |       |       |

摘自“RPN”，1995，8，14，P16，24；  
“TB”，1995，8，21，P9

韩国锦湖公司的轮胎售价

元·条<sup>-1</sup>

| 规 格       | 花纹型号 | 售 价 | 规 格       | 花纹型号 | 售 价 |
|-----------|------|-----|-----------|------|-----|
| 165R13    | 756  | 265 | 215/75R15 | 785  | 440 |
| 165/70R13 | 756  | 260 | 225/75R15 | 785  | 480 |
| 175/70R13 | 756  | 275 | 235/75R15 | 785  | 500 |
| 185/70R13 | 756  | 285 | 215/85R16 | 821  | 600 |
| 165R14    | 756  | 275 |           |      |     |
| 175R14    | 756  | 285 |           |      |     |
| 185R14    | 756  | 300 |           |      |     |
| 185/70R14 | 756  | 300 |           |      |     |
| 195/60R14 | 768  | 410 |           |      |     |
| 195/70R14 | 756  | 320 |           |      |     |
| 195/65R15 | 768  | 380 |           |      |     |
| 205/65R15 | 768  | 410 |           |      |     |
| 205/75R15 | 785  | 400 |           |      |     |

摘自《汽车与配件》，[18]，35(1995)