

液体 IR 在全钢子午线轮胎胎面基部胶中的应用

林世军,台艳霞,王振太,毛庆文

(青岛黄海橡胶集团有限责任公司,山东 青岛 266041)

摘要:试验研究液体 IR(LIR50)在全钢子午线轮胎胎面基部胶中的应用。结果表明,在全钢子午线轮胎胎面基部胶中使用 LIR50,胶料的工艺性能明显改善,加工安全性好;硫化胶的回弹值增大,IRHD 硬度和定伸应力减小,耐疲劳性能、耐热氧化性能和动态性能明显提高;LIR50 可以等量替代酚醛类增粘树脂用于提高粘合强度,且不影响其它性能。

关键词:液体 IR;全钢子午线轮胎;胎面基部胶;动态性能

中图分类号:TQ336.1⁺1;TQ333.99 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8171(2005)07-0401-05

目前,国内全钢子午线轮胎胎面基部胶普遍采用与钢丝带束层胶配方相同的胶料。在对国内全钢子午线轮胎所存在的冠部脱层问题分析研究后发现,冠部脱层问题与胎面基部胶动态生热过高有直接的关系。液体 IR(LIR50)在胶料中可起到多功能助剂的作用,能够有效改善胶料的加工性能,降低硫化胶动态生热,提高硫化胶的粘合性能。本工作对 LIR50 在全钢子午线轮胎胎面基部胶中的应用进行了研究,现将试验情况简介如下。

1 实验

1.1 原材料

LIR50,多元催化体系下溶液均相聚合而成的高顺式 1,4-聚异戊二烯,平均相对分子质量约为 47 000,无色粘稠液体,日本可乐丽(KURARAY)株式会社产品;NR,牌号 SMR10[#],马来西亚产品;BR,牌号 9000,上海高桥石油化工公司高桥化工厂产品;其它原材料均为正常生产用原材料。

1.2 试验配方

1[#] 配方(原生产配方):NR 100,炭黑 55,活性剂 8,防老剂 3,增粘树脂 1.2,间-甲-钴

粘合体系 7.3,促进剂 1.1,不溶性硫黄 3.7。

2[#] 配方:NR 85,BR 12.5,LIR50 2.5,炭黑 42.5,活性剂 5.5,防老剂 3,促进剂 0.9,硫给予体 0.9,不溶性硫黄 2。

3[#] 配方:NR 85,BR 15,增粘树脂 2.5,炭黑 42.5,活性剂 5.5,防老剂 3,促进剂 0.9,硫给予体 0.9,不溶性硫黄 2。

4[#] 配方:NR 85,BR 15,增粘树脂 2.5,芳烃油 2.5,炭黑 42.5,活性剂 5.5,防老剂 3,促进剂 0.9,硫给予体 0.9,不溶性硫黄 2。

5[#] 配方:NR 85,BR 12.5,LIR50 2.5,炭黑 45,活性剂 5.5,防老剂 3,促进剂 1,硫给予体 1,不溶性硫黄 2.2。

6[#] 配方:NR 85,BR 15,增粘树脂 2.5,炭黑 45,活性剂 5.5,防老剂 3,促进剂 1,硫给予体 1,不溶性硫黄 2.2。

1.3 主要设备和仪器

1.7 L 密炼机,日本神户制钢公司产品;Φ160 mm×320 mm 开炼机,青岛橡胶机械厂产品;GK400N 和 GK255N 型密炼机,德国 W&P 公司产品;MV2000 型门尼粘度计、MDR2000 型无转子硫化仪、T-2000 型万能拉力试验机和 RPA2000 型橡胶加工分析仪,美国埃迩法公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料在 1.7 L 密炼机中混炼,硫黄和促进剂在开炼机上加入;大配合试验胶料在密炼机中混炼,硫黄和促进剂直接在密炼机中加

作者简介:林世军(1968-),男,山东即墨人,青岛黄海橡胶集团有限责任公司工程师,学士,从事子午线轮胎的配方设计和工艺管理工作。

入。1[#]配方胶料大配合试验采用二段混炼工艺,其余配方胶料均为一段混炼。硫化胶在平板硫化机上制备,硫化条件为 151℃×30 min。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按相应国家标准进行测定。

2 结果与讨论

2.1 小配合试验

小配合试验结果如表 1~3 所示。

从表 1 可以看出,与其它配方相比,2[#]配方胶料的焦烧时间较长,加工安全性较好。

从表 2 可以看出,与 1[#]配方相比,2[#]配方硫化胶的回弹值明显增大,IRHD 硬度和定伸应力明显减小,定伸应力减小的原因是 2[#]配方胶料中炭黑用量较小,这对降低胶料动态生热有利,其余物理性能相差不大;与其它配方相比,2[#]配方胶料耐疲劳性能和耐热氧老化性能优势明显,这对防止轮胎在使用后期胎冠产生脱层现象非常重要。从轮胎冠部脱层的演变过程看,脱层最早是从该区域的一个疲劳或老化点开始的,这个疲劳或老化点在应力-应变的作用下使热量聚集,热量聚集“激发”出新的疲劳或老化点,使整个胎面基部胶系统处于“坍塌崩溃”状态,最终导致轮胎胎冠区域的脱层分离。

胎面基部胶与胎面胶和钢丝带束层胶的粘合问题是配方设计时需要重点考虑的。LIR50 具有很好的增粘特性,可以等量替代酚醛类增粘树脂。

表 1 小配合试验胶料的硫化特性

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼焦烧时间(127℃)				
<i>t</i> ₅ /min	10.37	23.08	19.65	18.55
<i>t</i> ₃₅ /min	14.98	31.03	26.20	25.97
硫化仪数据(151℃)				
<i>M</i> _L /(dN·m)	2.75	1.94	1.47	1.68
<i>M</i> _H /(dN·m)	31.20	16.52	15.22	14.96
<i>t</i> _{s1} /min	1.60	5.90	4.85	4.90
<i>t</i> _{s2} /min	2.50	7.07	5.78	5.92
<i>t</i> ₁₀ /min	3.07	6.52	5.30	5.37
<i>t</i> ₅₀ /min	7.40	8.92	7.20	7.33
<i>t</i> ₉₀ /min	15.27	12.42	10.35	10.30

表 2 小配合试验胶料的物理性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
密度/(Mg·m ⁻³)	1.16	1.09	1.10	1.09
门尼粘度				
[ML(1+4)100℃]	70	56	48	50
硫化胶性能(151℃×30 min)				
IRHD 硬度/度	80	58	58	56
100%定伸应力/MPa	5.7	2.7	2.5	2.2
200%定伸应力/MPa	14.0	7.5	6.7	5.8
300%定伸应力/MPa	22.0	14.2	13.3	11.5
拉伸强度/MPa	25.0	24.1	23.0	23.9
拉断伸长率/%	342	430	428	488
拉断永久变形/%	20	17	14	18
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	103	115	111	120
回弹值(23℃)/%	40	50	48	47
粘合强度 ¹⁾ /(kN·m ⁻¹)	4.208	4.880	2.964	4.668
热空气老化后(100℃×72 h)				
200%定伸应力/MPa		10.5	9.9	9.0
拉伸强度/MPa	11.3	14.9	11.0	11.5
拉断伸长率/%	105	254	214	238
拉断永久变形/%	3	5	5	5
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	27	64	52	58
10 万次疲劳后				
拉伸强度/MPa	24.3	25.3	22.2	22.9
拉断伸长率/%	316	443	403	441
拉断永久变形/%	17	17	13	17

注:1)将胎面基部胶胶片与带束层胶胶片压合,停放后测试,拉伸速度 100 mm·min⁻¹。

从表 2 可以看出,与其它配方相比,2[#]配方硫化胶的粘合强度最大,且 LIR50 不会对胶料其它性能产生不利影响。

从表 3 可以看出,2[#]配方未硫化胶的 tanδ 值与其它配方接近,说明 LIR50 对胶料加工性能影响不明显;与其它配方相比,2[#]配方硫化胶的 tanδ 值明显减小,即硫化胶的动态生热较低,动态性能最好。

2.2 大配合试验

根据全钢子午线轮胎胎面基部胶的性能要求,对 2[#]和 3[#]配方中的补强体系和硫化体系微调后进行大配合试验,结果如表 4~6 所示。

从表 4~6 可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。使用 LIR50 的胶料加工性能良好,硫化胶耐热氧老化性能和动态性能优异。LIR50 能够起到多功能综合调节剂的作用,使胶料更好地满足全钢子午线轮胎胎面基部胶性

表 3 小配合试验胶料的动态性能

项 目	配方编号			
	1#	2#	3#	4#
未硫化胶高应变扫描 $\tan\delta$ 值 ¹⁾				
0.5°	0.625	0.575	0.640	0.636
1.0°	0.615	0.584	0.646	0.629
2.0°	0.633	0.597	0.684	0.666
5.0°	0.757	0.742	0.824	0.796
10.0°	1.028	1.035	1.149	1.079
20.0°	1.624	1.640	1.745	1.633
30.0°	2.204	2.151	2.209	2.108
40.0°	2.547	2.481	2.555	2.463
50.0°	2.867	2.777	2.940	2.815
60.0°	3.317	3.210	3.393	3.233
70.0°	3.731	3.649	3.866	3.684
80.0°	4.063	3.996	4.067	4.052
硫化胶频率扫描 $\tan\delta$ 值 ²⁾				
2 c·min ⁻¹	0.085	0.036	0.038	0.058
5 c·min ⁻¹	0.081	0.035	0.037	0.060
10 c·min ⁻¹	0.080	0.037	0.036	0.061
20 c·min ⁻¹	0.081	0.040	0.045	0.066
50 c·min ⁻¹	0.081	0.041	0.045	0.072
100 c·min ⁻¹	0.083	0.046	0.051	0.077
200 c·min ⁻¹	0.082	0.043	0.038	0.062
500 c·min ⁻¹	0.086	0.051	0.056	0.077
1 000 c·min ⁻¹	0.090	0.056	0.056	0.088

注:1)扫描温度 100℃,扫描频率 20 c·min⁻¹;2)扫描温度 70℃,扫描角度 0.2°。

表 4 大配合试验胶料的硫化特性

项 目	配方编号		
	1#	5#	6#
门尼焦烧时间(127℃)			
t_5/min	13.62	21.35	16.67
t_{35}/min	18.92	27.62	22.13
硫化仪数据(151℃)			
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	2.59	2.10	1.98
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	26.41	18.91	17.75
t_{s1}/min	1.98	4.87	4.00
t_{s2}/min	3.03	6.03	4.92
t_{10}/min	3.32	5.75	4.62
t_{50}/min	7.43	8.15	6.70
t_{90}/min	15.83	12.05	10.30

能的要求。

2.3 工艺性能

(1)混炼

使用 LIR50 的胶料在并用了一部分吃炭黑性能不好的 BR 和减少一段混炼的情况下,混炼胶的外观情况仍良好,应用RPA2000型橡胶加

表 5 大配合试验胶料的物理性能

项 目	配方编号		
	1#	5#	6#
密度/(Mg·m ⁻³)			
	1.18	1.10	1.10
门尼粘度			
[ML(1+4)100℃]	67	57	56
硫化胶性能(151℃×30 min)			
IRHD 硬度/度	76	62	63
100%定伸应力/MPa	4.0	2.9	2.8
200%定伸应力/MPa	9.6	8.0	7.3
300%定伸应力/MPa	16.4	14.7	13.5
拉伸强度/MPa	26.1	25.4	24.2
拉断伸长率/%	451	443	445
拉断永久变形/%	27	16	15
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	140	117	108
回弹值(23℃)/%	41	52	50
粘合强度 ¹⁾ /(kN·m ⁻¹)			
直接压合	4.355	4.560	3.880
停放 40 h 后压合	0.614	1.374	0.860
热空气老化后(100℃×72 h)			
100%定伸应力/MPa	8.6	4.5	4.4
200%定伸应力/MPa		12.1	11.4
拉伸强度/MPa	14.7	15.9	13.1
拉断伸长率%	153	241	221
拉断永久变形/%	2	5	5
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	40	53	47
10 万次疲劳后			
100%定伸应力/MPa	4.2	3.1	3.0
200%定伸应力/MPa	10.3	8.7	8.2
300%定伸应力/MPa	17.4	15.4	15.4
拉伸强度/MPa	25.8	24.8	24.4
拉断伸长率/%	416	380	407
拉断永久变形/%	20	15	17

注:同表 2。

工分析仪检测的结果也比较理想,说明 LIR50 在混炼过程中起到了很好的润滑、咀嚼和分散配合剂的作用。

(2)挤出和压延

使用 LIR50 的胶料流动性好,采用销钉式冷喂料挤出机挤出,胶料的挤出温度较低,挤出后的胶条光滑致密;压延胶片的膨胀率略小、薄厚均匀,厚度较易控制,贴合效果较好。

(3)成型

将胎面基部胶使用 LIR50 的半成品胎冠用于胎坯的成型,发现胎面基部胶的粘合性能保持得特别好;停放 40 h 后贴合,胶片间粘合强度仍较大。

表 6 大配合试验胶料的动态性能

项 目	配方编号			项 目	配方编号		
	1#	5#	6#		1#	5#	6#
未硫化胶高应变扫描 tanδ 值 ¹⁾				50 c·min ⁻¹	0.102	0.063	0.068
1°	0.595	0.602	0.636	100 c·min ⁻¹	0.105	0.065	0.071
2°	0.616	0.631	0.654	200 c·min ⁻¹	0.112	0.065	0.081
5°	0.746	0.765	0.793	500 c·min ⁻¹	0.104	0.065	0.075
10°	1.021	1.034	1.063	1 000 c·min ⁻¹	0.116	0.058	0.072
20°	1.605	1.604	1.617	硫化胶绝氧老化后频率扫描 tanδ 值 ⁴⁾			
30°	2.146	2.145	2.140	2 c·min ⁻¹	0.176	0.097	0.111
40°	2.513	2.496	2.506	5 c·min ⁻¹	0.166	0.101	0.100
50°	2.698	2.720	2.815	10 c·min ⁻¹	0.170	0.100	0.111
60°	3.049	3.178	3.208	20 c·min ⁻¹	0.173	0.096	0.117
70°	3.435	3.631	3.621	50 c·min ⁻¹	0.178	0.113	0.117
80°	3.728	3.991	3.968	100 c·min ⁻¹	0.182	0.122	0.128
硫化胶应变扫描 tanδ 值 ²⁾				200 c·min ⁻¹	0.189	0.122	0.130
0.02°	0.044	0.041	0.017	500 c·min ⁻¹	0.186	0.132	0.137
0.05°	0.061	0.043	0.044	1 000 c·min ⁻¹	0.195	0.130	0.142
0.10°	0.077	0.049	0.057	硫化胶绝氧老化后应变扫描 tanδ 值 ⁵⁾			
0.20°	0.092	0.062	0.067	0.02°	0.130	0.100	0.095
0.50°	0.100	0.059	0.067	0.05°	0.138	0.096	0.102
1.00°	0.096	0.062	0.068	0.10°	0.160	0.097	0.105
硫化胶频率扫描 tanδ 值 ³⁾				0.20°	0.175	0.114	0.116
2 c·min ⁻¹	0.115	0.057	0.062	0.50°	0.181	0.110	0.118
5 c·min ⁻¹	0.105	0.059	0.061	1.00°	0.175	0.111	0.119
10 c·min ⁻¹	0.102	0.063	0.062	2.00°	0.172	0.141	0.142
20 c·min ⁻¹	0.101	0.062	0.065	3.00°	0.171	0.158	0.163

注:1)扫描温度 100 ℃,扫描频率 20 c·min⁻¹;2)扫描温度 70 ℃,扫描频率 100 c·min⁻¹;3)扫描温度 70 ℃,扫描角度 0.2°;4)硫化胶绝氧老化条件为 180 ℃×30 min,扫描温度 70 ℃,扫描角度 0.2°;5)硫化胶绝氧老化条件为 180 ℃×30 min,扫描温度 70 ℃,扫描频率 100 c·min⁻¹。

2.4 经济效益分析

使用了 LIR50 的低生热胎面基部胶的成本较原配方胶料低 5.6%,且由于减少了混炼段数而节约了能耗和管理费用,直接和间接经济效益显著。

3 结论

(1)在全钢子午线轮胎胎面基部胶中使用 LIR50,胶料的工艺性能明显改善,加工安全性好;硫化胶的回弹值明显增大,IRHD 硬度和定伸

应力明显减小,耐疲劳性能、耐热氧老化性能和动态性能明显提高。

(2)LIR50 可以等量替代酚醛类增粘树脂,增粘效果良好,且不会对胶料其它性能产生不利影响。

(3)使用 LIR50 的胎面基部胶的成本比原生产配方胶料低 5.6%,且生产过程减少了一段混炼,直接和间接经济效益显著。

第 13 届全国轮胎技术研讨会论文

Application of liquid IR in tread base of BTR tire

LIN Shi-jun,TAI Yan-xia,WANG Zhen-tai,MAO Qing-wen
(Qingdao Yellow Sea Rubber Group Co.,Ltd,Qingdao 266041,China)

Abstract: The application of liquid IR (LIR50) in tread base of BTR tire was experimentally investigated. The results showed that when LIR50 was used in the tread base,the processibility and scorch

safety of compound improved significantly; the resilience of vulcanizate increased, IRHD hardness and modulus decreased, and the fatigue property, thermal oxidative property and dynamic properties improved remarkably; and LIR50 could be used instead of phenolic resin by equal weight to improve adhesion without any adverse effect on other properties.

Keywords: liquid IR; BTR tire; tread base; dynamic properties

国内外简讯 13 则

△近日,青岛双星轮胎工业有限公司第一张橡胶板成功下线,标志着该公司在生产橡胶制品方面取得重大突破,为公司扩大经营范围、拓展新的生产领域开辟了新思路。

(双星集团 张艾丽供稿)

△近日,红豆集团有限公司生产的 10.00R20 高性能环保型全钢载重子午线轮胎荣获 2005 年江苏省首批高新技术产品称号。该公司 2004 年 7 月正式投产全钢载重子午线轮胎,目前共生产红豆、赤兔马和千里马 3 个品牌的系列产品。

(红豆集团有限公司 红 轩供稿)

△2005 年国家认定企业技术中心申报工作已经结束,依据申请国家认定企业技术中心的企业应具备的基本条件,轮胎行业共有 5 家企业提交申请,它们是:贵州轮胎股份有限公司、三角集团有限公司、上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司、山东成山橡胶集团有限公司和青岛黄海橡胶集团股份有限公司。

(摘自《中国汽车报》)

△山东成山橡胶集团有限公司包括全钢、半钢子午线轮胎在内的共计 51 个规格产品顺利通过欧洲 E-Mark 认证,取得了出口欧洲市场的通行证。

△天津年产 520 万条子午线轮胎项目目前正在报批可行性研究报告。该项目建设周期为 2005~2006 年,投资总额为 14.24 亿元。

△河南年产 1 000 万条轿车子午线轮胎项目目前正在编制可行性研究报告。该项目建设周期为 2005~2008 年,投资总额为 15 亿元。

△广东巨轮模具股份有限公司计划在 2005 年年内投资 1 亿元扩大生产规模,项目完成后,轮胎模具年产量将由目前的 2 500 副提高到 3 500 副。

(以上摘自《中国化工报》)

△大陆 2004 年第 3 季度获得空前好的业绩,使 2004 年前 9 个月的总销售额从 2003 年同期的 84.85 亿欧元提高到 92.14 亿欧元,同比增长 8.6%;税后纯利润从 2.449 亿欧元提高到 4.306 亿欧元,同比增长 75.8%。

TA,[12],38(2004)

△韩泰轮胎美国公司推出不同于其竞争对手的全天候超高性能轮胎——Ventus V4ES。该公司首先研制出超高性能轮胎,然后再配上可以在任何气候条件下行驶的白炭黑胎面。目前 Ventus V4ES 有 W 和 V 两个速度级别共 16 个规格。

RPN,2004-11-29,P13

△据截止至 2004 年 3 月 31 日财政年度统计,横滨公司结束了连续 3 年的亏损局面,销售额达到 6.124 亿美元,利润为 78 万美元;而上一年度销售额为 5.987 亿美元,亏损 55 万美元。

RPN,2004-11-29,P13

△未来 3 年固特异将投资 1.2 亿美元将其在巴西圣保罗和亚美利卡纳厂载重子午线轮胎的生产能力提高 50%。这些投资主要用于对设备和工艺进行现代化改造。

TB,2005-01-17,P19

△2005 年 1 月 13 日米其林北美公司位于南卡罗来纳州劳伦斯销售中心仓库的一场大火烧毁了 32 万条轮胎。米其林说损失的轮胎仅占该公司在北美销量的 1%,而且上了保险,经济损失是微不足道的。

TB,2005-01-31,P4

△福特公司已开始在其新款 Ford Mondeo 车上安装韩泰公司生产的 205/55R16V 和 205/55R16H 轮胎。福特公司还将在其 Focus 和 Fiesta 车上安装韩泰轮胎。这两款车都是由该公司西班牙瓦伦西亚厂生产的。

TA,[1],6(2005)