

两种增硬剂在子午线轮胎三角胶中的应用

刘 震,王振太,朱之锋

(青岛黄海橡胶集团有限责任公司,山东 青岛 266041)

摘要:对酚醛补强树脂和高苯乙烯树脂/SBR 共混物增硬子午线轮胎三角胶进行研究。结果表明,酚醛补强树脂和高苯乙烯树脂/SBR 共混物增硬三角胶的效果较好,成品轮胎的耐久性能远超过企业标准。高苯乙烯树脂/SBR 共混物较适用于增硬半钢子午线轮胎三角胶,酚醛补强树脂较适用于增硬全钢子午线轮胎三角胶。

关键词:增硬剂;酚醛树脂;高苯乙烯树脂;三角胶;子午线轮胎

中图分类号:TQ330.38⁺7;TQ336.1 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8171(2005)11-0665-04

子午线轮胎由于胎体帘布层数少、胎侧薄而柔软,整体刚性不高。为使轮胎屈挠变形区位于胎侧,避免胎圈部位在轮胎使用过程中产生过大的屈挠变形而导致胎体帘布反包处及胎圈加强层端点位置发生裂口、脱空问题,同时为提高轮胎的操纵性能,必须提高胎圈部位的刚性。

三角胶是胎圈部位重要的部件,其硬度直接影响胎圈部位的刚性。在保证三角胶良好加工性能、耐屈挠性能、耐热老化性能及低生热的前提下,可采用增大炭黑和硫黄用量及加入增硬剂,如高苯乙烯树脂、酚醛树脂、苯甲酸和钴盐等来提高三角胶硬度。本工作研究酚醛补强树脂和高苯乙烯树脂/SBR 共混物对子午线轮胎三角胶的增硬效果。

1 实验

1.1 原材料

酚醛补强树脂,由苯酚(烷基酚)和甲醛在酸性条件下反应制得,分子呈支链结构,牌号 BQ-205,太原市元太生物化工有限公司产品;高苯乙烯树脂/SBR 共混物,高苯乙烯树脂(结合苯乙烯质量分数 0.85)与 SBR(结合苯乙烯质量分数 0.235)以乳液态混合后凝聚制得,高苯乙烯树脂/SBR 质量比为 110:100,牌号 SBR1903,美国 AMERIPOL 公司产品;其它均为轮胎生产中常

用原材料。

1.2 试验配方

(1)1[#] 配方:NR/SBR1500 100,酚醛补强树脂 10,高耐磨炭黑 50,通用炭黑 20,活性剂 7,防老剂 4,增塑剂/增粘剂 11,六亚甲基四胺 1,硫黄/促进剂/防焦剂 4.9。

(2)2[#] 配方:NR/SBR1500 90.9,高苯乙烯树脂/SBR 共混物 19.1(含 9.1 份 SBR),高耐磨炭黑 50,通用炭黑 20,活性剂 7,防老剂 4,增塑剂/增粘剂 11,硫黄/促进剂/防焦剂 5.1。

1.3 主要设备和仪器

1.7 L 本伯里密炼机,日本神户制钢所产品;XK-160 型开炼机,广东湛江机械厂产品;GK255N 型密炼机,德国 W&P 公司产品;GK270 型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团公司产品;MDR2000 型无转子硫化仪、MV2000 型门尼粘度计、RPA2000 橡胶加工性能试验仪和 T2000 型电子拉力试验机,美国埃迩法公司产品。

1.4 混炼工艺

(1)小配合试验胶料

1[#] 和 2[#] 配方胶料均分两段混炼,一段混炼在 1.7 L 本伯里密炼机中进行,加料顺序为:生胶→炭黑→增硬剂、活性剂、防老剂、增塑剂和增粘剂→排料(155℃);二段混炼在 XK-160 型开炼机上进行,加料顺序为:一段混炼胶→防焦剂、六亚甲基四胺、促进剂和硫黄→下片(90℃以下)。

(2)大配合试验胶料

1[#] 配方胶料因门尼粘度偏高分三段混炼,2[#]

配方胶料分两段混炼。1[#]和 2[#]配方胶料的一段混炼在 GK255N 型密炼机中进行,加料顺序为:生胶→增硬剂、增粘剂→炭黑→增塑剂、活性剂和防老剂→排料(160 ℃)。1[#]配方胶料的二段混炼为一段混炼胶在 GK255N 型密炼机中返炼,排胶温度为 140 ℃。1[#]配方胶料的三段混炼和 2[#]配方胶料的二段混炼在 GK270 型密炼机中进行,加料顺序为:一段或二段混炼胶→防焦剂、六亚甲基四胺、促进剂和硫黄→排料(100 ℃)并下片。

1.5 测试

各项性能均按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

酚醛补强树脂和高苯乙烯树脂/SBR 共混物的理化分析结果见表 1 和 2。从表 1 和 2 可以看出,酚醛补强树脂和高苯乙烯树脂/SBR 的理化性能符合企业标准要求。

2.2 小配合试验

小配合试验结果见表 3。从表 3 可以看出,1[#]和 2[#]配方胶料均满足子午线轮胎三角胶高硬

表 1 酚醛补强树脂的理化分析结果

项 目	实测值	企业指标
外观	棕黄色块状	棕黄色块状
加热减量(65 ℃×2 h)/%	0.1	≤0.5
灰分质量分数×10 ²	0.15	≤0.5
环球软化点/℃	96	92~100

表 2 高苯乙烯树脂/SBR 共混物的理化分析结果

项 目	实测值	企业指标
外观	浅黄色粒状	浅黄色粒状
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	50	45±10
有机酸质量分数×10 ²	5.2	5.0±1.0
挥发分质量分数×10 ²	0.25	≤0.75
灰分质量分数×10 ²	0.8	≤1.5

度、高模量及其它性能要求,但两个配方胶料又各有不同的特点:1[#]配方胶料的硫化速度快,焦烧安全性能较差,硫化胶的耐屈挠性能较好;2[#]配方胶料的门尼粘度值低,即混炼、挤出加工性能好,硫化胶的抗撕裂性能较好和压缩疲劳温升较低。

2.3 大配合试验

大配合试验结果见表 4。从表 4 可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本相符。

表 3 小配合试验结果

项 目	1 [#] 配方		2 [#] 配方		项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	70		59		密度/(Mg·m ⁻³)	1.18	1.16
门尼焦烧(138 ℃)					压缩疲劳试验 ¹⁾		
<i>t</i> ₅ /min	8.33		10.62		温升/℃	40	31
<i>t</i> ₃₅ /min	11.87		16.32		永久变形/%	4.5	3.3
硫化仪数据(165 ℃)					100 ℃×48 h 老化后		
<i>M</i> _L /(dN·m)	2.02		1.96		邵尔 A 型硬度/度	86	86
<i>M</i> _H /(dN·m)	23.63		19.01		100%定伸应力/MPa	11.7	10.7
<i>t</i> _{s1} /min	1.35		1.92		拉断强度/MPa	14.9	14.9
<i>t</i> _{s2} /min	1.72		2.55		拉断伸长率/%	131	144
<i>t</i> ₁₀ /min	1.75		2.40		10 万次疲劳老化后		
<i>t</i> ₅₀ /min	3.15		4.00		拉断强度/MPa	17.5	19.3
<i>t</i> ₉₀ /min	6.28		6.62		拉断伸长率/%	244	257
硫化时间(160 ℃)/min	15	20	15	20	屈挠裂口长度/mm		
邵尔 A 型硬度/度	81	82	82	80	3 000 次	5.7	6.4
100%定伸应力/MPa	6.3	6.4	6.6	6.5	4 500 次	6.4	8.6
300%定伸应力/MPa	18.0	18.4	18.7	18.9	7 500 次	8.3	10.4
拉断强度/MPa	18.8	18.9	20.3	19.4	12 000 次	10.3	15.3
拉断伸长率/%	323	307	340	313	18 000 次	12.3	17.9
拉断永久变形 %	20	17	30	22	27 000 次	14.0	20.3
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	55		63		50 000 次	16.7	21.5
回弹值/%	28		28				

注:1)负荷 (1.00±0.03) MPa;冲程 (4.45±0.03) mm;温度 (55±1) ℃。

表 4 大配合试验结果

项 目	1 [#] 配方		2 [#] 配方		项 目	1 [#] 配方		2 [#] 配方	
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	63		59		密度/(Mg·m ⁻³)	1.18		1.17	
门尼焦烧(138℃)					压缩疲劳试验 ¹⁾				
<i>t</i> ₅ /min	6.62		7.75		温升/℃	42		35	
<i>t</i> ₃₅ /min	9.38		10.75		永久变形/%	4.7		3.8	
硫化仪数据(165℃)					100℃×48h老化后				
<i>M</i> _L /(dN·m)	2.30		1.85		邵尔 A 型硬度/度	88		87	
<i>M</i> _H /(dN·m)	23.80		18.23		100%定伸应力/MPa	12.8		11.4	
<i>t</i> _{s1} /min	1.03		1.75		拉断强度/MPa	14.1		14.3	
<i>t</i> _{s2} /min	1.60		2.35		拉断伸长率/%	122		130	
<i>t</i> ₁₀ /min	1.92		2.01		10 万次疲劳老化后				
<i>t</i> ₅₀ /min	3.17		3.92		拉断强度/MPa	17.9		17.3	
<i>t</i> ₉₀ /min	5.75		6.38		拉断伸长率/%	236		241	
硫化时间(160℃)/min	15	20	15	20	屈挠裂口长度/mm				
邵尔 A 型硬度/度	82	83	80	81	3 000 次	5.8		6.8	
100%定伸应力/MPa	6.6	6.4	6.5	6.4	4 500 次	6.7		9.1	
300%定伸应力/MPa	18.2	18.4	17.9	18.1	7 500 次	8.8		10.7	
拉断强度/MPa	18.8	18.8	18.9	19.6	12 000 次	10.2		15.9	
拉断伸长率/%	325	324	358	360	18 000 次	12.7		17.3	
拉断永久变形%	22	21	20	20	27 000 次	14.5		19.1	
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	57		64		50 000 次	17.2		20.2	
回弹值/%	27		28						

注:同表 3。

2.4 成品试验

用 1[#] 和 2[#] 配方胶料试制 ST205/75R14 8PR 半钢子午线轮胎,1[#] 配方胶料的加工性能和挤出三角胶表面光滑性较 2[#] 配方稍差。成品轮胎的耐久性试验(按企业标准进行,轮胎损坏时间指标为 47 h)结果为,1[#] 和 2[#] 配方胶料的轮胎损坏时间分别为 108 和 82 h,轮胎损坏形式均为胎圈部位脱层。

2.5 效益分析

酚醛补强树脂和高苯乙烯树脂/SBR 共混物增硬的三角胶成本基本相同,均高于单纯用炭黑增硬的三角胶,但酚醛补强树脂和高苯乙烯树脂/SBR 共混物增硬的三角胶加工工艺性能远优于

和综合物理性能好于单纯用炭黑增硬的三角胶,且成品轮胎的耐久性能好,即酚醛补强树脂和高苯乙烯树脂/SBR 共混物增硬的三角胶性价比高于单纯用炭黑增硬的三角胶。

3 结语

酚醛补强树脂和高苯乙烯树脂/SBR 共混物是子午线轮胎三角胶较好的增硬剂。在实际生产中,高苯乙烯树脂/SBR 共混物较适用于半钢子午线轮胎三角胶;酚醛补强树脂虽然加工工艺性能稍差(可通过一段混炼胶返炼弥补),但其综合性能较好,较适用于全钢子午线轮胎三角胶。

收稿日期:2005-05-22

Application of two hardening agents in bead filler of radial tire

LIU Zhen,WANG Zhen-tai,ZHU Zhi-feng

(Qingdao Yellow Sea Rubber Group Co.,Ltd,Qingdao 266041,China)

Abstract: The application of the reinforcing phenolic resin and the high styrene resin/SBR blend in the bead filler of radial tire was investigated. The results showed that the good hardening effects on the bead filler were obtained by both the reinforcing phenolic resin and the high styrene resin/SBR

blend respectively, and the endurance of finished tires was far better than that specified in the enterprise standard; and the high styrene resin/SBR blend was suitable to harden the bead filler of PCR tire and the reinforcing phenolic resin was suitable to harden the bead filler of TBR tire.

Keywords: hardening agent; phenolic resin; high styrene resin; bead filler; radial tire

天津赛象研制成功四鼓式全钢工程机械子午线轮胎一次法成型机

中图分类号: TQ330.4⁺6 文献标识码: D

2005年6月,天津赛象公司研制成功四鼓式全钢工程机械子午线轮胎成型机。

该设备是天津赛象科技股份有限公司受国内轮胎生产企业委托开发的,可完成596~838 mm全钢工程机械子午线轮胎的一次成型,设计生产能力为每25 min加工1条轮胎,生产速度比原有的两鼓式成型机可提高1倍以上。

四鼓式全钢工程机械子午线轮胎成型机照片如图1所示,主要技术参数如下。



图1 四鼓式全钢工程机械子午线轮胎成型机

主成型鼓主轴转速	$\leq 100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$
主成型鼓圆周定位点	3点
鼓肩移位调节速度	伺服控制
主机箱机座旋转台旋转角度	180°
胎体鼓直径	按用户工艺要求设计并可自动径向伸缩
胎体贴合鼓工作宽度	$\leq 3\,000 \text{ mm}$
胎体贴合鼓主轴转速	$\leq 40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$
带束层贴合鼓可调直径	$\leq 1\,800 \text{ mm}$
带束层贴合鼓线速度	$\leq 60 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$
传递环轴向移动速度	伺服控制,按用户要求设定并可调节

胎体滚压 压辊合/分由变频控制系统驱动并配合气动系统进行压力调节。

定型鼓滚压 由两组压辊臂组合分别对胎冠和胎肩及胎侧和胎圈进行压合。压合速度和压力均可调节。

电机总功率 80 kW
电源 $(380 \pm 38) \text{ V}, (50 \pm 1) \text{ Hz}$
压缩空气压力 0.75 MPa

与客户密切合作开发的四鼓式全钢工程机械子午线轮胎成型机经使用,整机功能精度达到了技术协议中规定的技术要求,用户满意。

(天津赛象科技股份有限公司

张建浩 阎学和供稿)

《中国橡胶》2006年征订启事

《中国橡胶》由中国橡胶工业协会主办,是中国橡胶行业综合类国内外正式发行期刊。主要栏目有决策参考、市场信息、经营管理、科技资讯、业界英才、环球广角、消息传递、品牌创造、民族品牌、知识长廊、它山之石、协会工作、先进企业等。主要面向橡胶及相关行业生产、技术、营销、管理等方面的中、高级管理人员,兼顾院校师生以及一切有志于橡胶工业发展的有识之士。

本刊为半月刊,大16开。逢5日、20日出版,国内外公开发行。国际标准刊号:ISSN 1009-5640;国内统一刊号:CN 11-3674/TQ;国外发行代号:1455SM;国内邮发代号:82-184;国内定价:每期6元,每年144元。全国各地邮局及本刊广告发行部均可订阅。

编辑部地址:北京市海淀区志强园甲22号楼

邮编:100088

电话:(010)62267464,62227043

传真:62261173

E-mail:62267464@163.com