

胎体、带束层不粘影响因素浅析

白 涛,张文广

(朝阳浪马轮胎有限责任公司,辽宁 朝阳 122009)

摘要:通过探讨胶料粘性的产生原理和影响因素来解释生产过程中造成胎体、带束层不粘的原因。不同产地天然橡胶和不同品种炭黑的差异,胶料早期交联(焦烧)、储存环境(温度、时间)、衬垫塑料隔离膜以及氧、臭氧和光等加快橡胶老化变硬等因素对胎体、带束层的粘性有一定影响;不溶性硫黄在加工过程中由于较高温度会转化为可溶性硫黄从而产生喷霜,对胎体、带束层粘性的影响较大。

关键词:胎体;带束层;粘性;影响因素

中图分类号:TQ336.1 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2018)04-0242-05

胎体、带束层是全钢子午线轮胎的重要组成部分,一般称为骨架材料,在轮胎中起到相当重要的作用。在成型过程中,胎体、带束层通过表面的钢丝附胶实现顺利贴合,钢丝附胶适中的自粘性可以确保较高的贴合精度、不残留空气等。但是,胎体、带束层由于在加工过程中受到各种因素的影响,极可能出现不粘的问题,从而对轮胎质量、效率、成本、安全产生影响。本工作通过探讨胶料粘性的产生原理以及影响粘性的因素来解释生产过程中造成胎体、带束层不粘的原因。

1 胶料粘性的产生原理

通常,粘性用来衡量同种或不同种材料之间物理渗透和结合的能力。胎体、带束层的粘性是指未硫化的胎体、带束层贴合到一起时的物理渗透和结合能力,是一种胶料的自粘性。粘性是分子运动的结果,分子运动受到范德华力、表面张力等分子间作用力的影响。在理想情况下,未硫化胶相互接触时,界面处大分子相互渗透和扩散,经过一定时间,两层未硫化胶融为一体,强度可达到胶料自身强度。这是因为当两层胶片贴合时,界面处的橡胶大分子链在相互纠缠过程中由于热运动形成空隙,相邻的大分子链同样依靠热运动会以链段规模挤入空隙之中,随着时间的延长最终融为一体^[1]。

作者简介:白涛(1970—),男,辽宁朝阳人,朝阳浪马轮胎有限责任公司工程师,学士,主要从事轮胎配方设计和质量管理工作。

2 影响胶料粘性的因素

从胶料粘性产生的原理可以看出,影响粘性的因素主要有胶料本身的性质、妨碍渗透和扩散的材料表面状态、温度和时间等,胎体、带束层不粘是自粘性下降的表现,与这些因素存在一定相关性。

胎体、带束层不粘问题首先考虑的因素是配方,如果配方出现问题,胎体、带束层的不粘现象会严重、长期存在。我公司采用的胎体、带束层配方是在Dunlop配方基础上优化得来的,无论是物理性能还是工艺性能,均经过长期验证,本文不再讨论配方对胎体、带束层粘性的影响,只讨论原材料和工艺过程的影响。

2.1 原材料

众所周知,胎体、带束层配方中变化较多的原材料是天然橡胶(NR)和炭黑,而这两种原材料恰恰对胶料自粘性的影响较大。不同胶种的空穴容积、面积和穴数如表1^[2]所示。

由表1可见,NR的空穴容积和单元空穴数均处于绝对优势,空穴容积大、单元空穴数多使得橡胶大分子链段更加容易互相渗透,因此NR的自粘

表1 不同胶种的空穴容积、面积和穴数

胶 种	空穴容积/nm ³	空穴面积/nm ²	单元空穴数
NR	3.25	1.19	2.00
丁苯橡胶(SBR)	2.12	0.68	1.70
顺丁橡胶(BR)	1.00	0.40	1.90
丁基橡胶(IIR)	1.47	0.60	2.00

性最强。除此之外,橡胶分子链段的扩散是自粘性的重要影响因素,扩散是分子热运动的结果,取决于橡胶大分子的相对分子质量、支链结构、极性基团和结晶度等^[3]。不同产地的NR存在一定差异,一般相对分子质量小、支链结构低、极性基团少、结晶度高的NR自粘性略强。

炭黑品种对NR自粘性的影响如表2^[4]所示。

表2 炭黑品种对NR自粘性的影响

炭黑品种	粒径/nm	自粘力/(kN·m ⁻¹)
高耐磨炭黑	26~50	0.63
高定伸炭黑	49~60	0.50
半补强炭黑	91~100	0.46
中粒子热裂法炭黑	201~500	0.40

由表2可知,炭黑粒径与NR自粘力负相关,即炭黑的粒径越小,自粘效果越好;炭黑的粒径越大,自粘效果越差。我公司的胎体胶料采用炭黑N326,其粒子直径在26~30 nm之间,带束层胶料采用炭黑N220,其粒子直径在20~25 nm之间,所以一般情况下,带束层胶料的粘性较胎体胶料好一些。

炭黑结构和炭黑表面化学官能团分别如图1和2所示。

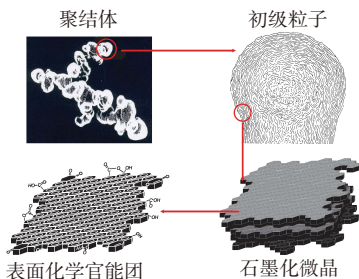


图1 炭黑结构示意图

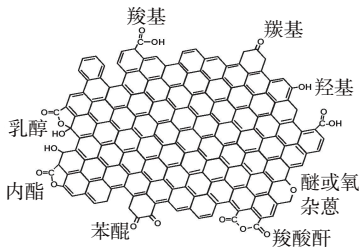


图2 炭黑表面化学官能团示意

由图1和2可以看出,炭黑自身的聚结体结构和其粒子表面的化学成分非常复杂。聚结体结构

(或聚集体形态)、表面活性和表面能是决定炭黑与橡胶相互作用的主要因素,这些因素对于炭黑粒子吸附橡胶分子的能力有一定影响,也会对胶料自粘性产生影响^[5]。

综上所述,不同产地NR的相对分子质量、支链结构、极性基团和结晶度存在差异,不同品种炭黑的粒径、聚结体结构和表面活性同样存在差异,这些差异对胶料自粘性具有一定影响,也会对胎体、带束层的粘性产生影响。

2.2 喷霜

除原材料外,另一种影响胎体、带束层粘性的因素是喷霜。喷霜是固体或液体配合剂由橡胶内部迁移到橡胶表面的现象,喷霜的形式一般可以分为喷硫、喷粉、喷蜡和喷油等。无论哪种喷霜,均会对胎体、带束层粘性产生较大影响,本文主要讨论不溶性硫黄喷霜对胶料粘性的影响。

普通硫黄是单质斜方硫(α -硫),在胶料中以溶解的形式存在,受溶解度大小的限制容易发生喷霜。不溶性硫黄是一种弹性高分子硫黄(γ -硫),在胶料中以分散的形式存在,不受溶解度大小限制,所以可以抑制喷霜。不幸的是,不溶性硫黄不稳定,在高温下(大于90℃)会逐渐转变成普通硫黄,温度越高转化速度越快,时间越长转化成普通硫黄的比例越大。在全钢子午线轮胎配方中,一般胶料的硬度较大,另外胎体、带束层配方还要实现与镀铜钢丝帘线的粘合,这些性能的要求使得配方设计者不得不提高胎体、带束层配方中硫黄用量。配方中的硫黄用量一旦超过其在橡胶中的溶解度,就会出现喷霜现象,因此一般情况下,在胎体、带束层配方中均采用不溶性硫黄,以降低喷霜的可能性^[6-7]。

图3示出了不溶性硫黄的热稳定性。

从图3可以看出:在60℃下,不溶性硫黄缓慢转化为可溶性硫黄;在105℃(橡胶加工温度)下,不溶性硫黄迅速转化为可溶性硫黄,15 min的转化率接近20%,这表明在105℃下,15 min内1份不溶性硫黄中有0.2份转化成了可溶性硫磺。加工过程胶料中可溶性硫黄份数按下式^[8]计算。

$$N_{SS} = M_{IS} C_{TS} (1 - C_{IS}^{RI} C_{IS}^{HT})$$

式中, N_{SS} 为胶料中可溶性硫黄份数; M_{IS} 为按100份橡胶烃质量配加不溶性硫黄产品的份数; C_{TS} 为不

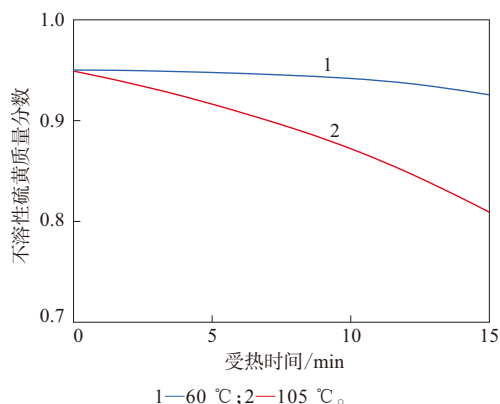


图3 不溶性硫黄的热稳定性

溶性硫黄产品中总元素硫的质量分数; C_{IS}^{RI} 为室温下不溶性硫黄的质量分数; C_{IS}^{HT} 为高温后不溶性硫黄的质量分数。

胎体、带束层配方中不溶性硫黄(IS-7020)一般为4.5份,不溶性硫黄中总元素硫质量分数约为0.8,室温下可溶硫黄质量分数约为0.05,高温下可溶硫黄质量分数约为0.2,按此参数计算经过加工后胶料中的可溶性硫黄为0.86份,而室温下可溶性硫黄在100份橡胶中的溶解度一般为1份,也就是说经过加工后的胎体、带束层配方胶料已经接近喷霜边缘。因此,含有不溶性硫黄的胶料在混炼、挤出、压延等过程中加工温度应尽量低,时间应尽量短。对于不溶性硫黄,需要降低其向普通可溶性硫黄的转化率,转化率越低越好。相反,在炼胶、挤出、压延过程中加工温度过高(超过105 °C)、加工时间过长或储存温度过高就有可能使胎体、带束层胶料中不溶性硫黄过多地向可溶性硫黄转化,胶料中可溶性硫黄含量超过其溶解度就会造成喷霜不粘,不仅胎体、带束层无法正常使用,造成浪费,同时增加了潜在的质量隐患和安全隐患。

综上所述,不溶性硫黄不稳定,在加工温度下(105 °C)会转化为可溶性硫黄,可溶性硫黄受其在胶料中溶解度的限制会产生喷霜。胎体、带束层等含有不溶性硫黄较多的胶料要控制加工温度和加工时间,减少不溶性硫黄向可溶性硫黄的转化,否则会造成喷霜不粘。

2.3 其他

胎体、带束层在成型工序使用之前经历炼胶、压延和裁断3个工序,在这3个工序中胶料经过加

温、冷却、储存,再加温、再冷却、再储存等一些列物理过程,这些物理过程会对胶料表面和内部带来一定物理和化学变化,从而对胎体、带束层的粘性产生影响。

胶料的焦烧过程如图4所示。

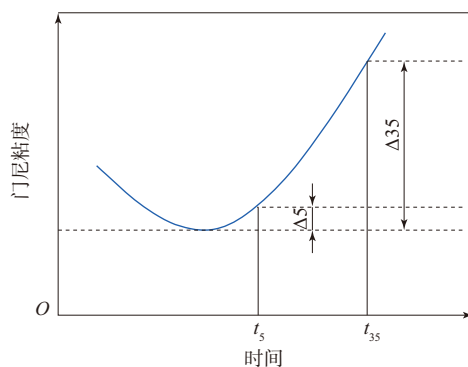


图4 胶料的焦烧过程(125 °C)

从图4可以看出,在125 °C下,随着时间延长,胶料的门尼粘度先逐渐减小后逐渐增大,这是由于在剪切力作用下,胶料的粘度逐渐降低,在温度作用下,胶料中大分子链逐渐发生交联。胎体、带束层胶料的硫化速度快,焦烧时间短,在较高加工温度下容易发生早期交联,发生交联的橡胶大分子链被交联点束缚而无法自由运动。胶料的粘性是橡胶大分子自由运动的结果,所以胶料的早期交联必会造成粘性降低。因此,在炼胶、挤出、压延等生产过程中保持较低的操作温度,使用焦烧时间长、活化温度高的促进剂等均可以较好地保持胎体、带束层胶料的粘性。

不同温度下胶料粘性随时间变化曲线如图5所示。

从图5可以看出,温度越高,胶料的粘性降低越快,降幅越大,这是由于胶料中硫黄、油、蜡等配合剂在较高温度下容易迁出到胶料表面(严重时喷霜)形成隔离层造成的。一般情况下,胎体、带束层要储存在温度相对较低(25 °C)的环境中。当然,环境温度不是越低越好,环境温度过低会减缓橡胶大分子自由运动,使不同层面间的渗透和扩散速度相对减慢,从而对胶料粘性产生一定负面影响。

胶料粘着力随时间变化曲线如图6所示。

从图6可以看出,胶料的粘着力随着时间延长逐渐降低,加塑料隔离膜有助于保留胶料的粘着

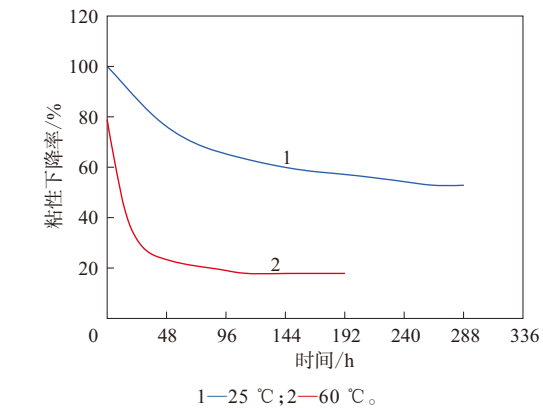


图5 不同温度下胶料粘性随时间变化曲线

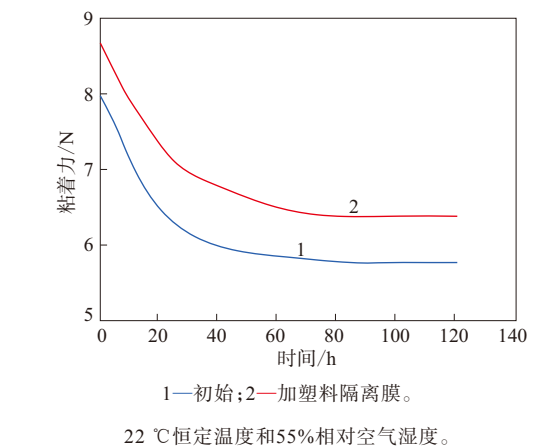


图6 胶料粘着力随时间变化曲线

力。一些工厂为获得更好的粘性,采用双面粘贴塑料隔离膜工艺。

除此之外,NR的老化特性对胎体、带束层自粘性也存在一定影响。橡胶老化主要表现为硬化、发粘、龟裂等,硬化是橡胶大分子链进一步交联的结果,发粘和龟裂是橡胶大分子链断裂的结果^[8]。橡胶老化对胎体、带束层粘性的影响主要指胶料表面在氧、臭氧和光的作用下,随着时间延长橡胶大分子链发生进一步交联而硬化的现象。值得庆幸的是,空气中的氧和臭氧虽然很难减少,但可以很容易地避免光照对橡胶老化的破坏,行业中很多工厂采用密闭的生产厂房就是这个道理。

生产过程对胶料粘性的影响如表3所示。

从表3可以看出,生产过程对胶料粘性的影响主要为以下3类:一类是冷却效果的影响,它通过不溶性硫黄转化为可溶性硫黄造成喷霜从而影响胶料粘性;另一类是污染的影响,它通过灰尘等杂

表3 生产过程对胶料粘性的影响			
过程	过程要素	对粘性的影响	说明
炼胶	不溶性硫黄储存时间	★	不溶性硫黄长时间储存转化
	密炼机冷却效果	★★★★	不溶性硫黄高温转化
	开炼机冷却效果	★★★★	不溶性硫黄高温转化
	开炼机上的堆积胶数量	★★	堆积胶温度高,不溶性硫黄转化
	挤出压片机冷却效果	★★	不溶性硫黄高温转化
	冷却线冷却效果	★★★★	储存温度高,不溶性硫黄转化
	压延		
压延	开炼机冷却效果	★★	不溶性硫黄高温转化
	开炼机上堆积胶数量	★★	堆积胶温度高,不溶性硫黄转化
	开炼机上的捣胶	★★	堆积胶温度高,不溶性硫黄转化
	挤出机冷却效果	★★★★	不溶性硫黄高温转化
	压延机主机辊筒冷却效果	★★★★	不溶性硫黄高温转化
	胶边返回掺用均匀性	★★	局部可溶硫黄含量高
	压延机冷却线冷却效果	★★★★	储存温度高,不溶性硫黄转化
裁断	压延帘布储存时间	★★	储存时间长,不溶性硫黄转化
	钢丝帘布污染	★	帘布表面沾染蜡隔离剂、灰尘
	垫布污染	★	垫布落地沾染灰尘
其他	胎体、带束层储存时间	★	储存时间长,不溶性硫黄转化
	循环水温度	★★★★	影响各过程冷却效果
	混炼至硫化总时间	★	储存时间长,不溶性硫黄转化
	厂房室温	★	储存温度高,不溶性硫黄转化

注:★—轻微;★★—一般;★★★★—严重。
质改变胶料表面性质从而影响胶料粘性;第3类是储存环境和时间的影响,它们同样是通过不溶性硫黄转化造成喷霜现象从而影响胶料的粘性。

3 结语

不同产地NR由于相对分子质量、支链结构、极性基团和结晶度的差异以及不同产品炭黑由于粒径、聚结体结构和表面活性的差异对胎体、带束层的粘性有一定影响;不溶性硫黄在加工过程中

由于较高的温度会转化为可溶性硫磺产生喷霜现象,对胎体、带束层的粘性影响较大;胶料早期交联(焦烧)、储存环境(温度、时间)、衬垫塑料隔离膜等对胎体、带束层的粘性有一定的影响;氧、臭氧和光等加快橡胶老化变硬,对胎体、带束层的粘性也存在一定影响。总之,胎体、带束层不粘的影响因素很多,只有控制好整个生产过程中各个因素的工艺条件才能有效地预防不粘的发生。

参考文献:

[1] 君轩. 自粘和自粘性[J]. 世界橡胶工业, 2004, 31(11): 48.

- [2] 刘鸿. 橡胶胶料的自粘性[J]. 橡胶工业, 1980, 27(1): 37-45.
- [3] 赵光贤. 橡胶的自粘与胶鞋的生产[J]. 特种橡胶制品, 2005, 26(1): 39-41.
- [4] 栗娟, 辛振祥. 胶料自粘性及其影响因素分析[J]. 橡胶工业, 2007, 54(11): 674-675.
- [5] 王梦蛟. 聚合物-填料和填料-填料相互作用对填充硫化胶动态力学性能的影响(续4)[J]. 轮胎工业, 2001, 21(2): 99-104.
- [6] 侯永震. 橡胶制品喷霜原因分析及预防措施[J]. 橡塑资源利用, 2007(1): 18-21.
- [7] 李道力. 子午线轮胎钢丝胶帘布喷霜问题探讨[J]. 湖北化工, 2002(6): 47-48.
- [8] 蒲启君. 高温稳定的不溶性硫磺IS-HS系列[J]. 橡胶工业, 1997, 44(8): 462-466.

收稿日期: 2017-10-28

2017年固特异利润下降

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2018年2月8日报道:

2017年固特异轮胎橡胶公司尽管销售额增长,但利润同比下降72%,营业收入下降23%。

2017年固特异的销售额为154亿美元,比上年的152亿美元增长1%。

轮胎总出货量为1.592亿套,下降4%;其中替换胎出货量下降3%,原配胎出货量下降6%。

该公司表示,2017年的销售额反映了价格/总和的增长、有利的外币兑换以及其他轮胎相关业务的销售增长,部分被低出货量抵消。

固特异报告的2017年净利润为3.46亿美元,比上年的13亿美元下降了72%。2017年固特异的利润/销售额比率为2.2%。

公司将利润下降归因于所得税开支增加,主要是由于与2017年美国税收改革有关的一次性非现金税收费用和较低的部分营业收入。此外,公司在2016年确认了离散税收优惠,主要是由于释放了国外估值补贴。

2017年全年调整后公司每股收益为3.12美元,而2016年同期为4.00美元。

公司2017年报告的营业收入为15亿美元,同比上年的20亿美元下降23%。收入下降的主要原因是原材料成本增加和产量下降,价格/总和改善抵消了部分下降。

公司2017年四季度的销售额为41亿美元,同

比上年的37亿美元增长9%。轮胎总出货量达到4 200万套,比2016年增长2%。其中替换胎出货量增长3%,原配胎出货量下降1%。

固特异报告2017年四季度净亏损9 600万美元,2016年同期净收入为5.61亿美元。公司四季度的亏损是与美国税收改革有关的一次性非现金税收2.99亿美元所致。

此外,公司2016年确认离散税收优惠为3.31亿美元,主要由于释放外国估值补贴。2017年四季度每股调整后盈利为99美分,而2016年为95美分。每股数额被摊薄。

公司报告称2017年四季度营业收入为4.19亿美元,低于2016年同期的4.79亿美元。这一下降主要由于较高的原材料成本和较低生产量对成本的不利影响,价格/总和的改善、净成本节省和产量增加抵消部分下降。

“四季度的销售业绩突出表现在431.8 mm(17英寸)及更大规格的替换胎消费领域,该业务在美国和欧洲的增长速度几乎翻了一番。”公司董事长兼首席执行官Richard Kramer说,“2018年来临之际,2017年四季度强劲的销售量回升为我们带来了积极的势头。”

“这些结果反映了所有地区固特异品牌的力量,”Richard Kramer说,“强大的全球品牌是固特异关联业务模式不可或缺的组成部分,它将创新与技术领先优势、行业领先产品、批发与零售配送相结合,为我们提供竞争优势。”

(吴淑华摘译 李静萍校)