国产超级增粘树脂HI在全钢子午线轮胎三角胶和趾口耐磨胶中的应用

刘 琦,王 钊,李 辉,刘 平,高 明,廖万林
(宁夏神州轮胎有限公司,宁夏 平罗 753400)

摘要:研究国产超级增粘树脂HI在全钢子午线轮胎三角胶和趾口耐磨胶中的应用。结果表明:以国产超级增粘树脂HI替代部分进口乙炔树脂Koresin,对混炼胶的表面粘性影响不大,胶料的门尼粘度降低,加工性能改善;硫化胶的物理性能、成品轮胎的耐久性能和速度性能变化不大,原材料成本下降。

关键词:超级增粘树脂;全钢子午线轮胎;三角胶;趾口耐磨胶;加工性能;表面粘性;原材料成本
中图分类号:TQ330.38^{+}7;U463.341^{+}.3/.6 **文章编号**:1006-8171(2021)11-0698-05
文献标志码:A **DOI**:10.12135/j.issn.1006-8171.2021.11.0698

OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

全钢子午线轮胎的三角胶和趾口耐磨胶配方中由于添加了大量的炭黑,导致混炼胶的加工非常困难,能量消耗巨大,同时加工过程还对密炼设备造成损伤,如开炼机安全垫片和螺杆挤出机容易损坏。通过试验发现,在不影响三角胶和趾口耐磨胶表面粘性的前提下,使用国产超级增粘树脂HI替代部分进口乙炔树脂Koresin能够很好地解决胶料的加工困难问题,同时避免混炼过程对密炼设备的损伤[1-10]。

本工作主要研究国产超级增粘树脂HI替代部分进口乙炔树脂Koresin在全钢子午线轮胎三角胶和趾口耐磨胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),STR20,泰国产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石油天然气股份有限公司产品;炭黑N375和N330,乌海黑猫炭黑股份有限公司产品;环保芳烃油,洛阳嘉晟油品有限公司产品;普通氧化锌,纯度为99.70%,扬州振中锌业有限公司产品;硬脂酸,连云港益海化工有限公司产品;均匀剂RH-100,连云港锐巴化工有限公司产品;防老剂4020和RD,山东尚舜化工有限公司产品;不溶性硫黄HD OT20,江西建博士橡胶助剂有限公司产品;硫黄粉,兰州金龙天威橡胶工贸有限公司产品;促进剂TBBS,天津科迈化工股份有限公司产品;超级增粘树脂HI,安徽阜阳宏利化工有限公司产品;乙炔树脂,牌号Koresin,国外进口产品。

1.2 配方

1.2.1 三角胶

生产配方:NR 100,炭黑N330 76,氧化锌 6,硬脂酸 3,防老剂RD和4020 1.2,环保芳烃油 2,乙炔树脂Koresin 3,硫化体系 7.3,其他 2.4。

试验配方以2份超级增粘树脂HI替代1份乙炔树脂Koresin,其余均同生产配方。

1.2.2 趾口耐磨胶

生产配方:NR 40,BR 60,炭黑N375 80,氧化锌 3.5,硬脂酸 2,均匀剂RH-100 5,防老剂RD和4020 3.1,环保芳烃油 3.8,乙炔树脂Koresin 3,硫化体系 3.5,其他 2.3。

试验配方以2份超级增粘树脂HI替代1份乙炔树脂Koresin,其余均同生产配方。

作者简介:刘琦(1982—),男,宁夏银川人,宁夏神州轮胎有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎配方设计和工艺管理工作。
E-mail:liuqi_lq67@126.com

1.3　主要设备和仪器

BB430型和BB-2型密炼机，日本神户制钢公司产品；GN255型密炼机，益阳橡胶机械集团有限公司产品；XK-160型开炼机和XLB-800型平板硫化机，青岛先锐机电公司产品；MV2000型门尼粘度仪和MD2000型无转子硫化仪，美国阿尔法科技有限公司产品；3365型电子拉力机，美国英斯特朗公司产品；GX-YLN-1212型轮胎耐久性试验机，青岛高校测控技术有限公司产品；LT5000型轮胎强度试验机，中国台湾高铁检测仪器有限公司产品。

1.4　试样制备

1.4.1　小配合试验

首先在BB-2型密炼机中混炼，加料顺序为：生胶、小料（转子转速为70 r·min^{-1}，压压砣40 s）→1/2炭黑、环保芳烃油（转子转速为60 r·min^{-1}，压压砣50 s）→剩余1/2炭黑（转子转速为40 r·min^{-1}，压压砣30 s）→提压砣→压压砣300 s或160 ℃排胶，使用XK-160型开炼机薄通3遍出片，停放2 h。然后在开炼机上加入硫化体系[辊筒温度为（60±5） ℃]，待料完全吃入后打8次三角包，出片，停放8 h。

使用平板硫化机硫化试样的条件为151 ℃×30 min。

1.4.2　大配合试验

胶料采用4段混炼工艺。一段混炼在BB430型密炼机中进行，转子转速为40 r·min^{-1}，压砣压力为13 MPa，加入NR、部分小料和3/8炭黑，混炼180 s，停放2 h；二段混炼在BB430型密炼机中进行，转子转速为35 r·min^{-1}，压砣压力为13 MPa，加入一段混炼胶、环保芳烃油、BR和1/2炭黑，混炼160 s，停放2 h；三段混炼在BB430型密炼机中进行，转子转速为25 r·min^{-1}，压砣压力为13 MPa，加入二段混炼胶和1/8炭黑，混炼130 s；四段混炼在GN255型密炼机中进行，转子转速为18 r·min^{-1}，压砣压力为12 MPa，加入三段混炼胶和硫化体系，混炼180 s，停放8 h。

试样硫化工艺及条件同小配合试验。

1.5　性能测试

胶料性能按国家标准测试，成品轮胎性能按相应国家或企业标准测试。

2　结果与讨论

2.1　理化分析

超级增粘树脂HI和乙炔树脂Koresin的理化分析结果见表1。

表1　两种增粘树脂的理化分析结果

项　目	超级增粘树脂HI	乙炔树脂Koresin
外观	褐色颗粒	棕黑色粒状
软化点/℃	97	140

从表1可以看出，超级增粘树脂HI的软化点明显低于乙炔树脂Koresin。

2.2　表面粘性

超级增粘树脂HI和乙炔树脂Koresin对混炼胶表面粘性的影响见表2。

表2　超级增粘树脂HI和乙炔树脂Koresin对混炼胶表面粘性的影响　　N

项　目	试验配方	生产配方
初始	16.1	16.5
室温停放后		
12 h	14.5	14.7
24 h	14.3	14.5
48 h	14.2	14.1

从表2可以看出，超级增粘树脂HI和乙炔树脂Koresin对混炼胶表面粘性的影响没有明显差异。

2.3　小配合试验

三角胶小配合试验结果见表3。

从表3可以看出，与生产配方胶料相比，试验配方胶料的门尼粘度明显减小，硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率略低，其他物理性能无明显差异。

趾口耐磨胶小配合试验结果见表4。

从表4可以看出，与生产配方胶料相比，试验配方胶料的门尼粘度明显减小，老化前硫化胶的拉伸强度增大，撕裂强度减小，其他物理性能无明显差异。

2.4　大配合试验

三角胶和趾口耐磨胶大配合试验结果分别如表5和6所示。

从表5和6可见，大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

表3 三角胶小配合试验结果

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	66	71
门尼焦烧时间t_5(130 ℃)/min	14.78	15.30
硫化仪数据(151 ℃)		
F_{max}/(dN·m)	24.49	25.52
t_{90}/min	12.75	13.05
硫化胶性能		
密度/(Mg·m^{-3})	1.183	1.184
邵尔A型硬度/度	83	83
100%定伸应力/MPa	9.5	9.8
拉伸强度/MPa	15.7	16.5
拉断伸长率/%	149	168
撕裂强度/(kN·m^{-1})	22	24
回弹值/%	45	46
100 ℃×48 h老化后		
邵尔A型硬度/度	87	87
拉伸强度/MPa	9.5	10.0
拉断伸长率/%	65	68
撕裂强度/(kN·m^{-1})	16	16
回弹值/%	48	47

表4 趾口耐磨胶小配合试验结果

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	64	75
门尼焦烧时间t_5(130 ℃)/min	18.65	19.78
硫化仪数据(151 ℃)		
F_{max}/(dN·m)	21.06	21.23
t_{90}/min	13.18	13.55
硫化胶性能		
密度/(Mg·m^{-3})	1.163	1.168
邵尔A型硬度/度	77	78
100%定伸应力/MPa	4.5	4.8
200%定伸应力/MPa	11.3	11.4
拉伸强度/MPa	17.0	16.3
拉断伸长率/%	285	280
撕裂强度/(kN·m^{-1})	35	55
回弹值/%	42	42
100 ℃×48 h老化后		
邵尔A型硬度/度	81	82
100%定伸应力/MPa	6.9	7.3
拉伸强度/MPa	13.0	15.0
拉断伸长率/%	175	200
撕裂强度/(kN·m^{-1})	25	26
回弹值/%	42	41

综合小配合和大配合试验结果，在相同混炼工艺条件下，试验配方胶料的门尼粘度比生产配方胶料低，说明添加超级增粘树脂HI可以改善三角胶和趾口耐磨胶的加工性能，降低生产过程中的能量消耗。

表5 三角胶大配合试验结果

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	75	81
门尼焦烧时间t_5(130 ℃)/min	11.85	12.10
硫化仪数据(151 ℃)		
F_{max}/(dN·m)	25.90	24.25
t_{90}/min	11.57	11.22
硫化胶性能		
炭黑分散度		
*X*值	5.0	4.8
*Y*值	8.2	8.1
密度/(Mg·m^{-3})	1.190	1.188
邵尔A型硬度/度	83	83
100%定伸应力/MPa	9.7	9.8
拉伸强度/MPa	14.9	15.7
拉断伸长率/%	148	156
撕裂强度/(kN·m^{-1})	24	24
回弹值/%	37	37
100 ℃×48 h老化后		
邵尔A型硬度/度	87	88
拉伸强度/MPa	10.0	8.8
拉断伸长率/%	71	63
撕裂强度/(kN·m^{-1})	20	18
回弹值/%	39	39

表6 趾口耐磨胶大配合试验结果

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	71	77
门尼焦烧时间t_5(130 ℃)/min	20.72	20.62
硫化仪数据(151 ℃)		
F_{max}/(dN·m)	18.63	18.79
t_{90}/min	12.67	13.28
硫化胶性能		
炭黑分散度		
*X*值	3.7	4.0
*Y*值	7.3	7.3
密度/(Mg·m^{-3})	1.164	1.165
邵尔A型硬度/度	75	76
100%定伸应力/MPa	4.2	4.0
200%定伸应力/MPa	9.9	9.2
拉伸强度/MPa	17.8	17.1
拉断伸长率/%	344	350
撕裂强度/(kN·m^{-1})	36	52
回弹值/%	36	34
100 ℃×48 h老化后		
邵尔A型硬度/度	80	82
100%定伸应力/MPa	5.9	5.8
200%定伸应力/MPa	13.4	12.6
拉伸强度/MPa	17.0	15.7
拉断伸长率/%	256	252
撕裂强度/(kN·m^{-1})	34	35
回弹值/%	37	36

2.5　成品性能

采用试验配方胶料试制4条315/80R22.5 20PR轮胎进行性能试验。

2.5.1　耐久性能

成品轮胎的耐久性试验条件及试验结果分别见表7和8。

表7　成品轮胎的耐久性试验条件

项　目	试验阶段						
	1	2	3	4	5	6	7
负荷率/%	65	85	100	0	110	120	130
行驶速度/(km·h^{-1})	70	70	70	0	75	80	85
行驶时间/h	7	16	24	0.25	10	10	至轮胎损坏时间

注：充气压力为900 kPa；额定负荷为4 125 kg。

表8　成品轮胎的耐久性试验结果

项　目	试验轮胎	生产轮胎
试验结束时速度/(km·h^{-1})	85	85
试验结束时负荷率/%	130	130
通过试验阶段	7	7
累计行驶时间/h	76.2	75.8
累计行驶里程/km	5 662.7	5 610.6
试验结束时轮胎状况	胎冠起鼓	胎冠起鼓

从表8可以看出，试验轮胎与生产轮胎的耐久性能相近。

2.5.2　速度性能

成品轮胎的速度性能试验条件及试验结果分别见表9和10。

表9　成品轮胎的速度性能试验条件

项　目	试验阶段					
	1	2	3	4	5	6
负荷率/%	119	0	119	119	119	119
行驶速度/(km·h^{-1})	80	0	80	90	100	110
行驶时间/h	5	2	2	2	2	至轮胎损坏时间

注：同表7。

从表10可以看出，试验轮胎与生产轮胎的速度性能没有明显差异。

2.6　成本分析

根据最新原材料价格核算，在全钢子午线轮胎三角胶和趾口耐磨胶配方中使用2份国产超级增粘树脂HI替代1份进口乙炔树脂Koresin，按315/80R22.5 20PR轮胎计算，每条轮胎可节约生产成本0.30元；按我公司轮胎年产240万套计算，每年可节约原材料成本约72万元。

表10　成品轮胎的速度性能试验结果

项　目	试验轮胎	生产轮胎
试验结束时速度/(km·h^{-1})	119	119
通过试验阶段	6	6
累计行驶时间/h	12.8	12.4
累计行驶里程/km	1 101.0	1 144.3
试验结束时轮胎状况	肩部脱层	肩部脱层

3　结论

在全钢子午线轮胎三角胶和趾口耐磨胶中使用2份国产超级增粘树脂HI替代1份进口乙炔树脂Koresin，胶料的门尼粘度明显降低，有效改善了高炭黑填充胶料的加工性能，减小胶料混炼的能量消耗，对混炼胶表面粘性无明显影响，硫化胶的物理性能和成品轮胎的耐久性能和速度性能相当，同时可节约原材料成本。

参考文献：

[1] 李剑波，李元杰，王文博，等. 烷基酚醛增粘树脂改性方法及增粘机理分析[J]. 轮胎工业，2020，40(12)：714-717.

[2] 师利龙，李庆朝，杜孟成，等. 新型低生热增粘树脂的合成及应用性能分析[J]. 山东化工，2020，49(13)：43-44，47.

[3] 王梦蛟，龚怀耀，薛广智. 橡胶工业手册(修订版)　第二分册 配合[M]. 北京：化学工业出版社，1989.

[4] 杨建高. 烷基酚醛增粘树脂的研究进展[J]. 橡胶科技，2020，18(9)：489-492.

[5] 李琳，李英哲，翟吉欣，等. 增粘树脂对NR/SBR并用胶粘合性能影响的研究[J]. 特种橡胶制品，2019，40(2)：1-4.

[6] 王书栋. 超级增粘树脂PF7001在胎肩垫胶中的应用研究[J]. 山东化工，2017，46(16)：49-50.

[7] 王磊，孙全吉，赵文博，等. 高性能纤维的表面改性及其与橡胶基体的界面粘合性能研究进展[J]. 橡胶工业，2020，67(7)：545-550.

[8] 王巧仙，孙德成，白润玲，等. 烷基酚醛增粘树脂的研究[J]. 太原工业大学学报，1997(1)：54-58.

[9] 张巧玲，李永祥. 子午线轮胎用增粘树脂和补强树脂现状与发展[J]. 河南化工，2002(5)：7-8.

[10] 中国化工学会橡胶专业委员会. 橡胶助剂手册[M]. 北京：化学工业出版社，2000.

收稿日期：2021-08-16

Application of Domestic Super Tackifying Resin HI in Apex and Toe Wear-resistant Compound of All-steel Radial Tire

LIU Qi, WANG Zhao, LI Hui, LIU Ping, GAO Ming, LIAO Wanlin

(Ningxia Shenzhou Tire Co., Ltd, Pingluo 753400, China)

Abstract: The application of domestic super tackifying resin HI in the apex and toe wear-resistant compounds of all-steel radial tire was studied. The results showed that, when the domestic super tackifying resin HI was used to replace part of the imported acetylene resin Koresin, it had little effect on the surface viscosity of the compound, the Mooney viscosity of the compound was reduced and the processing property was improved. The physical properties of the vulcanizate and the durability and speed performance of the finished tire changed little, and the raw materials cost was reduced.

Key words: super tackifying resin; all-steel radial tire; apex; toe wear-resistant compound; processability; surface viscosity; raw materials cost

第5期轮胎力学高级培训班圆满落幕

2021年9月23—28日，由中国化工学会橡胶专业委员会和哈尔滨工业大学418工作室联合主办的第5期轮胎力学高级培训班在山东威海圆满落幕，来自橡胶、轮胎及相关材料企业的30多位工程技术人员参加了培训。

轮胎力学高级培训班采取理论知识与实际案例讲解相结合的授课方式，主要面向有相当研发、设计、分析能力的大型企业的工程技术人员以及高等院校、科研院所的研究人员。本期培训班特别邀请哈尔滨工业大学王友善教授（因突发疫情改为线上授课），中国力学学会计算力学专业委员会主任、清华大学庄茁教授，清华大学危银涛教授，中策橡胶集团全钢技术研究所张春生所长，北京橡胶工业研究设计院有限公司副总经理兼国家橡胶轮胎质量检验检测中心主任马良清教授级高工以及哈尔滨工业大学（威海）校区吴健和粟本龙老师授课。

本期培训班从轮胎技术发展、轮胎噪声分析与调控、轮胎结构设计方法及思路、轮胎有限元分析基础及技术等多个方面与学员进行了深入交流和讨论。各课程相互支撑，为学员构建了从轮胎有限元分析基础到有限元分析软件操作、从轮胎结构发展现状到轮胎结构设计方法及思路、从材料本构关系到复合材料建模的理论框架和知识体系。本次培训既有从轮胎结构剖析到故障分析的具体案例，又有先进轮胎设计理论的论述；既有相关行业变化趋势对轮胎结构设计影响的深入思考，又有轮胎技术发展的前沿分析。

为了不耽误学员们的工作，本期培训班特意压缩了学时，使课程安排更加紧凑。针对本期培训班学员年轻化、高学历、求知欲强烈的特点，还特别安排了晚自习。学员们纷纷表示受益匪浅，深感授课时间太短，希望能够有更多的时间与老师交流。

培训期间，为了庆祝中国共产党成立100周年，原计划赴哈尔滨工业大学（威海）校区参观实验室和党史博物馆，因疫情管控升级无法成行，临时改为与该校区部分师生共同赴刘公岛爱国主义教育基地观摩学习。

在习总书记提出的“人才强国战略”“把科技自立自强作为国家发展的战略支撑”大背景下，国家更为重视对青年科技工作者的培养，但青年杰出人才的成长并非一蹴而就，这就需要业界资深科技专家与学者发挥“传帮带”的作用，做好他们的引路人。轮胎力学高级培训班现已成功举办了5期，不断为企业培养拔尖型科技人才，得到业内的广泛认可。中国化工学会橡胶专业委员会将继续秉持为行业服务的信念，做好产学研合作，为中国橡胶工业的发展贡献力量。

（本刊编辑部）