

半钢子午线轮胎胎体胶配方粘合体系的优化

崔雪静, 汪燕, 徐旗, 孙世悦, 徐文龙, 谭建良, 李崇兵

[浦林成山(山东)轮胎有限公司, 山东 荣成 264300]

摘要: 研究抗疲劳剂PL600对胎体胶配方粘合性能与耐疲劳性能的平衡作用。结果表明, 使用抗疲劳剂PL600替代间苯二酚-甲醛树脂粘合体系, 既可以保证胎体胶与聚酯帘线之间的粘合性能满足轮胎使用需求, 又可以提高胎体胶的耐疲劳性能, 提高轮胎的耐久性能。

关键词: 半钢子午线轮胎; 粘合树脂; 抗疲劳剂; 粘合性能; 耐久性能

中图分类号: TQ330.38⁺7; TQ330.38⁺9

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2022)12-0751-03

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2022.12.0751



OSID 开放科学标识码
(扫码与作者交流)

在聚酯帘线应用初期, 为提高橡胶与聚酯帘线的粘合性能, 间苯二酚-甲醛(间-甲)树脂粘合体系在胎体胶配方中得到了广泛应用。随着纤维材料浸胶技术的不断发展, 聚酯帘线浸胶层的粘合性能得到提高, 为取消配方中间-甲树脂粘合体系提供了可能^[1-4]。

胎体作为轮胎的主要支撑结构, 不仅需要橡胶与帘线之间的有效粘合, 同时要求良好的耐疲劳性能。而配方中间-甲树脂粘合体系在提高橡胶与帘线之间粘合性能的同时, 由于其高模量对胎体的耐疲劳性能有一定负面影响。

抗疲劳剂PL600的主要成分是甲基柠檬酰亚胺、活化型酚醛树脂和间-甲-白粘合体系组成的复合物, 可提高胶料的动态耐疲劳性能, 对改善胎体胶与聚酯帘线的粘合性能有较大帮助, 且成本较间-甲树脂有明显优势^[5]。

本工作研究在半钢子午线轮胎胎体胶配方中, 使用抗疲劳剂PL600替代间-甲树脂粘合体系, 对胎体粘合性能和耐疲劳性能的平衡作用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), SMR20, 马来西亚产品; 炭黑N660, 江西黑猫炭黑股份有限公司产品; 间-甲树

脂, 国内A公司产品; 六甲氧基甲基蜜胺, 国内B公司产品; 抗疲劳剂PL600, 国内C公司产品。

1.2 配方

生产配方: NR/丁苯橡胶(SBR) 100, 炭黑N660 52, 操作油 6, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 不溶性硫黄 3.5, 间-甲树脂 1.5, 六甲氧基甲基蜜胺 1.8, 促进剂 1, 其他 2。

试验配方: 以1.5份抗疲劳剂PL600替代全部间-甲树脂和六甲氧基甲基蜜胺, 其余组分及用量同生产配方。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机, 烟台橡胶机械股份有限公司产品; GK400型和GK270型密炼机, 益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品; V502H-18X型平板硫化机, 美国WASBASH MPI公司产品; MV2000型门尼粘度仪和MDR2000型硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; GT-AI7000M型拉力试验机, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; VR-7130型动态热机械分析仪, 日本株式会社上岛制作所产品。

1.4 混炼工艺

大配合试验胶料分两段混炼。

一段混炼在GK400型密炼机中进行, 混炼工艺为: 生胶、炭黑、小料(转子转速为 $55 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) → 压压砭20 s → 操作油(转子转速降为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) → 压压砭15 s → 提压砭 → 压压砭 → 排胶(165°C)。

二段混炼在GK270型密炼机中进行, 混炼工

作者简介: 崔雪静(1992—), 女, 山东聊城人, 浦林成山(山东)轮胎有限公司工程师, 硕士, 主要从事轮胎配方设计开发工作。

E-mail: xjcui@prinshengshan.com

艺为:加一段混炼胶和硫化体系(转子转速为 $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)→压压砣25 s→提压砣,保持5 s→压压砣20 s→提压砣,保持5 s→压压砣→排胶(100°C)。

1.5 性能测试

胶料的各项性能均按照相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

胶料的硫化特性如表1所示。

表1 胶料的硫化特性

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4) 100°C]	61	62
门尼焦烧时间 t_5 (127°C)/min	15.03	14.53
F_L /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	1.64	1.13
$F_{\max}$ /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	15.32	15.22
t_{30} /min	2.48	2.33
t_{60} /min	3.20	3.09
t_{95} /min	5.59	5.80

从表1可以看出:粘合体系调整后对胶料的硫化特性影响不大,试验配方胶料的门尼焦烧时间、门尼粘度、硫化时间与生产配方胶料相当。

2.2 物理性能

胶料的物理性能如表2所示。

从表2可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方胶料老化前后的拉伸疲劳次数明显增加,其他各

表2 胶料的物理性能

项 目	试验配方	生产配方
邵尔A型硬度/度	59	58
100%定伸应力/MPa	2.5	2.3
300%定伸应力/MPa	12.2	12.2
拉伸强度/MPa	22.3	21.2
拉伸伸长率/%	482	463
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	35	37
回弹值/%	56	56
拉伸疲劳次数 ¹⁾	136 805	106 135
100 $^\circ\text{C}$ $\times$ 72 h热老化后		
邵尔A型硬度/度	66	67
100%定伸应力/MPa	3.8	3.8
拉伸强度/MPa	14.0	14.4
拉伸伸长率/%	276	279
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	27	31
回弹值/%	58	58
拉伸疲劳次数 ¹⁾	40 757	33 433

注:硫化条件为 $161^\circ\text{C} \times 20 \text{ min}$;1)试验条件为频率 5 Hz,变形 50%。

项物理性能相当,说明粘合体系优化后,胎体胶耐疲劳性能有所改善,其他物理性能可基本保持。

2.3 胶料与聚酯帘线的粘合性能

胶料与1670dtex/2-106DSP聚酯帘线的粘合性能如表3所示。

表3 胶料与聚酯帘线的粘合性能

N

项 目	试验配方	生产配方
H抽出力		
老化前	187	186
热老化后(100 $^\circ\text{C} \times 72 \text{ h}$)	138	141
蒸汽老化后(100 $^\circ\text{C} \times 72 \text{ h}$)	89	104
盐雾老化后 ¹⁾ (35 $^\circ\text{C} \times 240 \text{ h}$)	172	171
剥离力		
老化前	283	281
热老化后(100 $^\circ\text{C} \times 72 \text{ h}$)	175	170

注:1)氧化钠溶液质量分数为0.05。

从表3可以看出,与生产配方胶料相比,试验配方胶料的老化前、热老化后及盐雾老化后的H抽出力变化不大,而蒸汽老化后H抽出力下降了14%,说明生产配方胶料中的间-甲树脂与亚甲基给予体反应形成的树脂网络结构对胶料与聚酯帘线之间的粘合有积极作用,尤其是在湿气环境下,树脂网络层可有效隔绝水汽向橡胶与聚酯帘线的结合界面扩散^[6]。

2.4 动态性能

胶料的动态性能如表4所示。

表4 胶料的动态性能

项 目	试验配方	生产配方
储能模量/MPa		
25 $^\circ\text{C}$	6.97	7.69
60 $^\circ\text{C}$	5.88	6.81
损耗因子($\tan\delta$)		
25 $^\circ\text{C}$	0.087	0.082
60 $^\circ\text{C}$	0.060	0.055

从表4可以看出,相比于生产配方胶料,试验配方胶料的生热性能较差,60 $^\circ\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 比生产配方胶料增大约9%。但是根据轮胎行业测试经验,胎体部位对整个轮胎滚动阻力的贡献仅占6%,因此对轮胎整体的滚动阻力影响不大。

2.5 成品轮胎性能

2.5.1 耐久性能

采用生产配方和试验配方分别试制

ST235/85R16轮胎,并按照FMVSS139进行轮胎耐久性测试,结果如表5所示。

表5 成品轮胎的耐久性测试结果

项 目	试验轮胎	生产轮胎
累计行驶时间/h	59.7	35.5
轮胎损坏形式	肩部脱层	胎圈起鼓

从表5可以看出,采用试验配方试制的轮胎耐久性测试的累计行驶时间比采用生产配方试制的轮胎长24 h,验证了胎体胶粘合性能的微量损失并不会造成轮胎整体性能的下降,并且说明配方粘合体系的调整使胎体胶的粘合性能和耐疲劳性能达到了更好的平衡。

2.5.2 滚动阻力

采用生产配方和试验配方分别试制225/70R15轮胎,并按照ISO 28580—2018进行轮胎滚动阻力测试,结果如表6所示。

表6 成品轮胎滚动阻力测试结果

项 目	试验轮胎	生产轮胎
滚动阻力/N	75.71	75.40
滚动阻力系数/(N·kN ⁻¹)	9.64	9.62

从表6可以看出,采用试验配方与生产配方试制的轮胎滚动阻力相当,说明配方粘合体系调整后,即使胶料的生热稍有增大,但对轮胎滚动阻力影响不大。

3 结论

在半钢子午线轮胎胎体胶配方中使用抗疲劳剂PL600替代间-甲树脂和六甲氧基甲基蜜胺组成的粘合体系,既可以保证胎体胶与聚酯帘线之间的粘合性能满足轮胎使用需求,又可以提高胎体胶的耐疲劳性能,提高轮胎的耐久性能。

参考文献:

[1] JASSO M, HUDEC I, ALEX Y P, et al. Grafting of maleic acid on the polyesterfibres initiated by plasma at atmospheric pressure[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2006, 26 (4) : 274-284.

[2] KRUMP H, HUDEC I, LUYT A S. Influence of plasmas on the structural characterization of polyesterfibres determined by Hg-porosimetry[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2005,25 (3) :269-273.

[3] 李利,罗高翔,霍石磊,等. 促进剂种类对橡胶-钢丝粘合和胶料性能的影响[J]. 橡胶工业,2021,68 (2) :104-108.

[4] DEE T D, WALKUP M, MCNAUGHTON D. Using resorcinol and resorcinol-formaldehyde resins to promote bonding of rubber to metal and textile reinforcements[J]. Rubber World,2011,244 (6) :41-50.

[5] 程锐. 抗疲劳剂PL600在载重轮胎缓冲层中的应用[J]. 轮胎工业, 2004,24 (4) :207-209.

[6] 赵燕超,王万兴,董栋.轮胎用粘合促进酚醛树脂的性能对比研究[C].“兴达杯”第八届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文集. 北京:中国化工学会橡胶专业委员会,2015:221-224.

收稿日期:2022-08-12

Optimization of Adhesion System in Carcass Compound for Steel-belted Radial Tire

CUI Xuejing, WANG Yan, XU Qi, SUN Shiyue, XU Wenlong, TAN Jianliang, LI Chongbing

[Prinx Chengshan (Shandong) Tire Co., Ltd, Rongcheng 264300, China]

Abstract: The balance effect of anti-fatigue agent PL600 on the adhesion and fatigue resistance of carcass compound formulations was studied. The results showed that the use of anti-fatigue agent PL600 to replace the resorcinol-formaldehyde resin adhesive system could not only ensure the adhesion between the carcass compound and the polyester cord, meeting the needs of tire use, but also improve the fatigue resistance of the carcass compound, and improve the durability of tires.

Key words: steel-belted radial tire; adhesive resin; anti-fatigue agent; adhesive property; durability