

全钢载重子午线轮胎钢丝帘线覆胶配方优化试验

吴业暖¹, 王建军¹, 周宏斌^{2*}

(1. 五莲县森龙橡胶有限公司, 山东 日照 262300; 2. 怡维怡橡胶研究院有限公司, 山东 青岛 266045)

摘要:在全钢载重子午线轮胎带束层胶、胎体胶和胎圈包布胶中采用间苯二酚-甲醛树脂替代间苯二酚, 并优化补强体系和硫化体系组分和用量。试验结果表明: 配方优化后, 胶料加工时冒烟现象减轻, 工艺性能提高; 胶料的物理性能和粘合性能、成品轮胎性能变化不大; 轮胎生产成本略有降低。

关键词: 间苯二酚-甲醛树脂; 带束层胶; 胎体胶; 胎圈包布胶; 全钢载重子午线轮胎; 粘合

中图分类号: TQ330.38⁺7; U463.341⁺3 **文献标志码:** B **文章编号:** 2095-5448(2016)06-24-04

钢丝帘线是全钢子午线轮胎的骨架材料, 对轮胎承载起关键作用。钢丝帘线通过与橡胶粘合成一个整体, 使轮胎既具有刚性又具有弹性, 因而钢丝帘线与橡胶的粘合性能在子午线轮胎中显得尤为重要, 直接影响轮胎的使用寿命。

在钢丝帘线覆胶中影响粘合性能的原材料较多, 如生胶、炭黑、粘合体系、硫黄和促进剂等。其中, 生胶一般采用天然橡胶(NR); 补强材料一般采用炭黑N375, N326, N347和N351等, 炭黑N375和N326较常用; 为提高胶料粘合性能和模量, 硫黄用量较大(通常超过4份), 而为避免胶料喷霜, 一般采用不溶性硫黄; 促进剂多采用次磺酰胺类促进剂, 如促进剂NS和DZ等, 这既可以保证胶料加工安全性能, 还可以促使硫黄与橡胶交联, 并有助于硫黄与镀铜钢丝发生化学反应。

粘合体系是钢丝帘线覆胶关键组分, 目前普遍采用的粘合体系为间-甲-白体系、间-甲-白-钴体系、硫黄-钴盐体系、硫黄-白炭黑-钴盐体系等。在这些粘合体系中, 间-甲-白体系和间-甲-白-钴体系应用较多。

在间-甲-白(-钴)粘合体系中, 间苯二酚由于容易升华, 在胶料混炼及加工过程中会出现冒烟现象, 且毒性较大^[1]。为克服间苯二酚升华对环境的污染, 近年来间苯二酚-甲醛树脂的研究与应用越来越受到关注^[2-5]。间苯二酚-甲醛树脂是间苯

二酚与甲醛的预缩合树脂, 不挥发, 在橡胶中溶解性较好, 同时又能够继续与亚甲基给予体反应形成树脂化网络, 促进钢丝与橡胶间的粘合。

本工作优化全钢载重子午线轮胎钢丝帘线覆胶(包括带束层胶、胎体胶、胎圈包布胶)配方, 用间苯二酚-甲醛树脂替代间苯二酚, 并调整补强体系和硫化体系的组分和用量, 为全钢载重子午线轮胎的配方设计提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), 牌号SMR20, 马来西亚产品; 炭黑N375和N326, 江西黑猫炭黑股份有限公司产品; 白炭黑, 山东联科白炭黑有限公司产品; 间苯二酚-甲醛树脂KOTA, 上海麒祥化工有限公司产品。

1.2 主要设备与仪器

F270和F370型密炼机, 大连橡胶塑料机械有限公司产品; MV2000型门尼粘度仪和MDR2000型无转子硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; XLB-D600×600型平板硫化机, 浙江湖州东方机械有限公司产品; LX-A型邵氏硬度计, 上海六菱仪器厂产品; 3366型拉力试验机, 美国英斯特朗公司产品; GX-YLN-1214型耐久性能和高速性能试验机, 软控股份有限公司产品。

1.3 配方

NR具有优异的强度性能和自粘性, 是钢丝帘线覆胶的主体材料。带束层胶和胎圈包布胶对定

作者简介: 吴业暖(1980—), 男, 山东临沂人, 五莲县森龙橡胶有限公司工程师, 学士, 主要从事轮胎配方设计及技术管理工作。

*通信联系人

伸应力要求较高,因而采用炭黑N375,胎体胶则采用炭黑N326。硫化体系采用不溶性硫黄和次磺酰胺类促进剂。考虑到环保性和可操作性,粘合体系采用间-甲-白-钴体系。

优化前后的胶料配方见表1。

表1 优化前后的胶料配方 份						
组 分	带束层胶		胎体胶		胎圈包布胶	
	优化前	优化后	优化前	优化后	优化前	优化后
NR	100	100	100	100	100	100
炭黑/白炭黑	53	55	55	58	58	65
间苯二酚-甲醛树脂KOTA/粘合剂RA	0	6.5	0	6.5	0	4
间苯二酚/粘合剂RA	6.5	0	6.5	0	0	0
间苯二酚/粘合剂HMT	0	0	0	0	3.5	0
硫黄/促进剂	6.3	6.7	5.7	6.4	5.7	6.8
其他	12.8	12.8	10.2	10.4	11.9	12.1
合计	178.6	181.0	177.4	181.3	179.1	187.9

1.4 混炼工艺

胶料采用3段混炼工艺。

一段混炼在F370型密炼机中进行,密炼室初始温度为110~120℃,压砵压力为0.6 MPa,转子转速为45 r·min⁻¹,混炼工艺为:NR→压压砵^{45 s}→提压砵→2/3炭黑、白炭黑和小料→压压砵^{50 s}→提压砵→清扫→压压砵^{45 s}→提压砵→压压砵^{30 s}→提压砵→排胶(160~165℃)。

二段混炼在F370型密炼机中进行,密炼室初始温度为100~110℃,压砵压力为0.6 MPa,转子转速为40 r·min⁻¹,混炼工艺为:一段混炼胶→剩余1/3炭黑和间苯二酚或间苯二酚-甲醛树脂KOTA→压压砵^{40 s}→提压砵→压压砵^{60 s}→提压砵→压压砵^{60 s}→提压砵→排胶(145~150℃)。

三段混炼在F270型密炼机中进行,密炼室初始温度为85~95℃,压砵压力为0.6 MPa,转子转速为20 r·min⁻¹,混炼工艺为:二段混炼胶→粘合剂、硫黄和促进剂→压压砵^{40 s}→提压砵→压压砵^{40 s}→提压砵→压压砵^{60 s}→提压砵→排胶(100~105℃)。

1.5 性能测试

胶料性能按照相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 间苯二酚-甲醛树脂KOTA的红外光谱和理化性能

间苯二酚-甲醛树脂KOTA的红外光谱见图1。从图1可以看出:在波数2 926 cm⁻¹处的峰为—CH₂的伸缩振动吸收峰;在波数1 597和1 455 cm⁻¹处的峰为苯环的伸缩振动吸收峰;在波数1 211 cm⁻¹处的峰为酚羟基的伸缩振动吸收峰;在波数816和754 cm⁻¹处的峰为苯环二取代吸收峰。间苯二酚-甲醛树脂KOTA可以确定为间苯二酚-甲醛树脂^[6]。

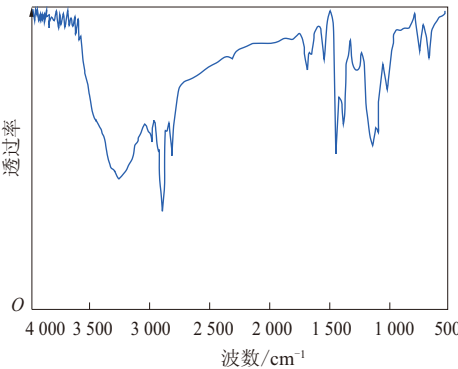


图1 间苯二酚-甲醛树脂KOTA的红外光谱

间苯二酚-甲醛树脂KOTA的理化性能见表2。从表2可以看出,间苯二酚-甲醛树脂KOTA加热减量很小,对胶料性能不会造成不利影响。

表2 间苯二酚-甲醛树脂KOTA的理化性能		
项 目	测试值	指标
软化点(环球法)/℃	98	95~105
加热减量(105℃×2 h)/%	0.2	≤2

注:软化点和加热减量测试分别按照GB/T 4507—2014《沥青软化点测定法 环球法》和GB/T 11409—2008《橡胶防老剂、硫化促进剂》进行。

2.2 胶料性能

配方优化前后带束层胶、胎体胶和胎圈包布胶的性能见表3。从表3可以看出:与配方优化前胶料相比,配方优化后胶料的门尼粘度均较低,加工性能提高,这是由于间苯二酚-甲醛树脂有软化剂作用;硫化特性、拉伸性能和耐热老化性能变化不大,但撕裂强度降低,这是由于间苯二酚-甲醛树脂KOTA与间苯二酚活性相似,能够与亚甲基给予体形成树脂化网络,推断这种网络结构可能

表3 配方优化前后带束层胶、胎体胶和胎圈包布胶的性能

项 目	带束层胶		胎体胶		胎圈包布胶	
	优化前	优化后	优化前	优化后	优化前	优化后
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	85	83	74	71	96	92
门尼焦烧时间 t_5 (125℃)/min	22	18	19	18	28	29
硫化特性(150℃)						
F_L /(dN·m)	3.2	2.9	2.6	2.5	3.8	3.6
F_{max} /(dN·m)	36.4	35.2	34.8	35.1	38.1	37.2
t_{10} /min	4.6	4.4	4.9	5.2	5.3	4.8
t_{90} /min	18.1	17.0	21.1	20.1	26.0	25.0
硫化胶性能(151℃×30 min)						
邵尔A型硬度/度	82	80	78	81	82	81
100%定伸应力/MPa	6.8	6.6	5.7	6.5	5.8	6.1
200%定伸应力/MPa	15.1	14.6	13.1	14.1	12.8	13.0
300%定伸应力/MPa	21.9	22.2	19.0	21.3	19.6	19.5
拉伸强度/MPa	23.9	24.6	24.2	25.0	23.0	22.3
拉伸伸长率/%	315	325	403	356	359	358
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	61	53	80	49	53	51
H抽出力 ¹⁾ /N						
初始	1 456	1 427	1 080	1 226	1 526	1 453
100℃×48 h热老化后	1 325	1 288	950	1 100	1 350	1 289
室温×7 d盐水(氯化钠质量分数0.17)浸泡后	1 158	1 090	801	1 024	1 189	1 212
100℃×48 h老化后						
邵尔A型硬度/度	88	86	82	86	88	88
100%定伸应力/MPa	12.3	11.9	10.4	11.1	9.8	10.6
拉伸强度/MPa	13.0	12.5	12.0	12.4	12.5	11.4
拉伸伸长率/%	104	107	125	112	120	111
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	43	32	42	29	32	35

注:1)硫化条件为151℃×40 min。

不如间苯二酚与亚甲基给予体形成的网络结构紧密,因此胶料部分物理性能降低。

轮胎在使用中因滞后损失产生热量,当热量无法散发时,积累在轮胎中,导致橡胶热老化而性能下降,橡胶与钢丝帘线的粘合性能也下降。此外,轮胎在使用中不可避免要受到含盐溶液的侵蚀,钢丝帘线镀层因含铜、锌等金属产生电化学作用,使帘线锈蚀,同样导致橡胶与钢丝帘线的粘合性能降低。因此,热老化和盐水老化两种条件下的粘合性能是钢丝覆胶的关键性能。从表3还可以看出:配方优化后带束层胶老化前后的粘合性能都比配方优化前略低,但差别不大;配方优化后胎体胶老化前后的粘合性能都比配方优化前大幅提高;配方优化后胎圈包布胶老化前和热老化后的粘合性能比配方优化前略低,但差别不大,而盐水老化后的粘合性能比配方优化前提高。总的来看,配方优化对胶料粘合性能无不良影响。

2.3 混炼冒烟现象

升华的间苯二酚遇冷后会重新结晶形成间苯

二酚小颗粒而呈烟雾状漂浮在空气中,即出现冒烟现象。含有间苯二酚的胶料在开炼机上混炼及压延时都会出现冒烟现象。本工作将胶料混炼过程中产生的冒烟程度分为5个等级:有大量烟雾和气味为5级,有中等量烟雾和气味为4级,有少量烟雾和气味为3级,没有烟雾但有气味为2级,没有烟雾和气味为1级。选用间苯二酚或间苯二酚-甲醛树脂KOTA用量较大的胎圈包布胶为评估对象,其中,密炼工序分甲、乙、丙3个班组,开炼和压延工序各分甲、乙两个班组。各班组对胶料冒烟现象的评估结果见表4。从表4可以看出:配方优化后胶料的冒烟等级明显低于配方优化前胶料,但并不是完全没有烟雾和气味,而这些烟雾和气味主要是胶料加工过程中产生的胶烟和挥发物。密炼

表4 相关工序胶料冒烟等级

胶料	密炼工序			开炼工序		压延工序	
	甲	乙	丙	甲	乙	甲	乙
优化前	4	3	4	5	4	4	4
优化后	3	3	2	2	2	2	1

工序配方优化前后胶料的冒烟等级差异不如开炼和压延工序差异大,这主要是因为开炼和压延工序环境受烟雾和气味的影响更大,操作环境更恶劣。总的来看,配方优化后胶料混炼和压延的操作环境明显改善。

2.4 工艺性能

与配方优化前胶料相比,配方优化后胶料在混炼和压延时工艺性能相近,工艺操作不需要做大调整;胶料粘合性能好,这可能是由于间苯二酚-甲醛树脂KOTA具有树脂的特性,能起软化剂作用,使橡胶分子之间相互的渗透力增大,从而增大胶料粘性。

2.5 成品轮胎性能

采用优化配方胶料制备11R22.5 148M 16PR全钢载重子午线轮胎,并测试轮胎的耐久性能和高速性能,结果见表5。从表5可以看出,试验轮胎与生产轮胎的耐久性能和高速性能接近,满足使用需求。

经测算,每条试验轮胎成本比生产轮胎低0.04元。从2015年5月某轮胎企业开始全面使用

优化配方后,到2015年底,经售后服务部门走访和调查,轮胎没有出现明显损伤或较大异常,因而市场对优化配方轮胎是认可的。

3 结论

在全钢载重子午线轮胎带束层胶、胎体胶和胎圈包布胶中采用间苯二酚-甲醛树脂KOTA替代间苯二酚,并优化补强体系和硫化体系的组分和用量,胶料加工时冒烟现象减轻,工艺性能提高;胶料物理性能和粘合性能、成品轮胎性能变化不大;轮胎生产成本略有降低,市场前景良好。

参考文献:

[1] 雷忻,陈超,王文强,等. 间苯二酚与邻苯二酚对泥鳅的急性毒性效应[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版),2012,40(4):176.
[2] 王峰,李元杰,张方志,等. 间苯二酚-甲醛树脂粘合剂的制备及其在橡胶工业中的应用[J]. 山东科学,2012,25(5):83.
[3] 车银平. 间苯二酚-80在子午线轮胎带束层胶中的应用[J]. 轮胎工业,2003,23(3):157.
[4] 丁玉华,单国玲,刘恩冉,等. 全钢子午线轮胎带束层胶橡胶组合物及其生产方法[P]. 中国:CN 102 702 586A,2012-10-03.
[5] 冯瑞娜,高升日,刘玉成,等. 间苯二酚-甲醛树脂SL3022在全钢载重子午线轮胎带束层中的应用[J]. 轮胎工业,2015,33(8):475.
[6] 覃小红. 间苯二酚-甲醛树脂的粘合性能[J]. 合成树脂及塑料,2004,21(3):18.

收稿日期:2016-02-14

表5 成品轮胎耐久性能和高速性能指数

项 目	试验轮胎	生产轮胎
耐久性能指数	101	100
高速性能指数	98	100

Optimization test of Steel Cord Coating Compound Formulation for TBR Tire

WU Yenuan¹, WANG Jianjun¹, ZHOU Hongbin²

(1. Wulian Senlong Rubber Co., Ltd, Rizhao 262300, China; 2. Eve Rubber Institute Co., Ltd, Qingdao 266045, China)

Abstract: In this study, resorcinol-formaldehyde resin was applied to replace resorcinol in the belt compound, carcass compound and chafer compound of TBR tire, and the reinforcing filler system and curing system were also optimized. After the optimization, smoking during processing was reduced and the processing property of the compound was improved. The physical properties and adhesion properties of the compound and performance of the finished tire were unchanged. The tire production cost was slightly reduced.

Key words: resorcinol-formaldehyde resin; belt compound; carcass compound; chafer compound; TBR tire; adhesive

欢迎加入全国橡胶工业信息中心会员组织