

抗撕裂树脂在矿用全钢子午线轮胎胎面胶中的应用

霍柱辉,卢南江,齐 婷,巫 超

(中国化工橡胶桂林轮胎有限公司,广西 桂林 541805)

摘要:研究抗撕裂树脂SHR800,SL6903和A对矿用全钢子午线轮胎胎面胶物理性能的影响,并与传统古马隆树脂进行对比,试验中采用新型撕裂强度和切割减量测试方法。结果表明:在矿用全钢子午线轮胎胎面胶中添加抗撕裂树脂SHR800或SL6903,胶料具有较好的物理性能和抗切割性能及优良的抗撕裂性能,成品轮胎胎面裂口和掉块缺陷减少,质量提高。

关键词:抗撕裂树脂;矿用轮胎;全钢子午线轮胎;胎面胶;撕裂强度

中图分类号:U463.341;TQ330.38⁺7 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2016)09-34-05

为防止轮胎在使用过程中出现胎面裂口、崩花掉块等质量问题,要求胎面胶除具有良好的耐磨性能外,还要具有较低的生热及较好的抗切割性能和抗撕裂性能。为提高胎面胶抗切割性能,一般在胶料中加入白炭黑或者在主体材料中并用适量丁苯橡胶。目前市场上出现多种抗撕裂树脂,实际应用试验^[1-4]表明,添加适量抗撕裂树脂可提高胎面胶的加工性能及抗撕裂性能。胶料的抗撕裂性能一般通过胶料的硬度、拉伸强度、拉断伸长率及撕裂强度来判断。在相同负荷和气压下,胶料的硬度和拉伸强度越大,尖锐物体引起的变形越小,越不易产生裂口;胶料的拉断伸长率越大,可吸收的变形能量越大,抗裂口增长性能越好^[4]。但也有研究^[5]表明,胶料的拉伸强度、拉断伸长率及撕裂强度(新月形试样)较高,但实际抗撕裂效果并不理想,撕裂强度(新月形试样)并不能反映胶料真实的抗撕裂性能,这主要是因为测试撕裂强度(新月形试样)时试样会发生严重变形,从低拉伸时的弯月形变为高拉伸时的条形,试样断裂前的力学行为并不表现为真正的撕裂,而是类似于拉伸。张继川等^[6]对不同撕裂强度测试方法进行了研究,认为测试撕裂强度(新月形试样)割口小,拉伸变形会掩盖撕裂变形,即拉伸过程掩盖了材料真正的撕裂过程。

本工作采用新型撕裂强度和切割减量测试方

法研究抗撕裂树脂SHR800,SL6903和A在矿用全钢子午线轮胎胎面胶中的应用,并与传统古马隆树脂进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SMR20,马来西亚产品;炭黑N234和白炭黑HM-2170,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;古马隆树脂,青岛振利化工有限公司产品;抗撕裂树脂SHR800,青岛山化化工有限公司产品;抗撕裂树脂SL6903,华奇(中国)化工有限公司产品;抗撕裂树脂A,市售品。

1.2 配方

NR 100,炭黑N234/白炭黑 55,氧化锌 3.5,硬脂酸 2,防老剂 5,抗撕裂树脂(1[#]配方为抗撕裂树脂SHR800,2[#]配方为抗撕裂树脂SL6903,3[#]配方为抗撕裂树脂A,4[#]配方为古马隆树脂) 2.5,硫黄和促进剂 2.8,其他 6。

1.3 主要设备与仪器

BB-2型密炼机,日本神户制钢公司产品;GK400N和GK255N型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;Φ160×320型开炼机,广东省湛江机械厂产品;XLB-D 400×400型平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;MV3000型门尼粘度试验机、TCS-2000型电子拉力试验机、RH-2000型压缩生热试验机和

作者简介:霍柱辉(1980—),男,广西桂林人,中国化工橡胶桂林轮胎有限公司工程师,学士,主要从事轮胎配方设计研究工作。

GT-7012-A型阿克隆磨耗试验机,高铁检测仪器有限公司产品;RCC-I型橡胶动态切割试验机,北京万汇一方科技发展有限公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料混炼分两段进行。一段混炼在BB-2型密炼机中进行,混炼工艺为:生胶→提压砣^{50 s}→活性剂和防老剂等^{20 s}→炭黑和白炭黑^{30 s}→芳烃油^{40 s}→清扫,压压砣^{40 s}→排胶,停放4 h。二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→过辊5次→硫黄和促进剂→薄通5次→过辊3次→左右割刀3次→出片(总混炼时间约为6 min)。

大配合试验胶料混炼分4段进行。一、二、三段混炼在GK400N型密炼机中进行,一段混炼密炼机转子转速为50 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶→小料和炭黑^{35 s}→提压砣^{40 s}→清扫,压压砣^{30 s}→排胶[(170±5)℃];二段混炼密炼机转子转速为40 r·min⁻¹,混炼工艺为:一段混炼胶→白炭黑^{25 s}→提压砣^{40 s}→清扫,压压砣^{30 s}→排胶[(150±5)℃];三段混炼转子转速为40 r·min⁻¹,混炼工艺为:二段混炼胶^{25 s}→提压砣^{40 s}→清扫,压压砣^{30 s}→排胶(150±5℃)。四段混炼在GK255N型密炼机中进行,密炼机转子转速为20 r·min⁻¹,混炼工艺

为:三段混炼胶→硫黄和促进剂^{40 s}→清扫→压压砣^{45 s}→清扫,压压砣^{15 s}→排胶(105℃)。

1.5 性能测试

胶料抗撕裂性能和抗切割性能分别采用自研撕裂强度和切割减量测试方法进行评价。

(1)撕裂强度测试的自制新型试样与裤形试样形状相同,长度为250 mm,测试时两端夹持部位长度均为25 mm,且硫化前夹持部位两面加贴1400dtex/1×1400dtex/1浸胶帆布,夹持部位总厚度为5~6 mm。新型试样撕裂强度由电子拉力试验机测试,计算公式如下:

$$T_R=F_R/t$$

式中, T_R 为新型撕裂强度, F_R 为试样撕裂破坏力, t 为试样厚度。

(2)切割减量由橡胶动态切割试验机测试,试验转速为720 r·min⁻¹,冲击频率为120次·min⁻¹,试验时间为20 min。

(3)胶料其他性能测试按相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

4种树脂的理化性能如表1所示。从表1可以看出,4种树脂的理化性能均符合企业标准要求。

表1 4种树脂的理化性能

项 目	抗撕裂树脂SHR800		抗撕裂树脂SL6903		抗撕裂树脂A		古马隆树脂	
	实测值	企业标准	实测值	企业标准	实测值	企业标准	实测值	企业标准
外观	黄色颗粒	黄色颗粒	黄色颗粒	黄色颗粒	棕色颗粒	棕色片状或颗粒	深褐色块状	深褐色固体
灰分质量分数×10 ²	0.06	<0.1	0.06	<0.1	0.38	<0.5	0.35	<0.5
软化点/℃	103	95~108	101	99~111	99	95~110	87	80~90

2.2 小配合试验

2.2.1 硫化特性

小配合试验胶料的硫化特性如表2所示。从表2可以看出:4种树脂胶料的门尼粘度相差不

大,表明抗撕裂树脂SHR800,SL6903和A与古马隆树脂一样对橡胶具有增塑作用,提高胶料流动性;抗撕裂树脂SHR800和A胶料与古马隆树脂胶料的硫化仪数据差异不大,而抗撕裂树脂SL6903胶料的 F_{max} 较小, t_{s2} 和 t_{90} 较长,初步判断使用抗撕裂树脂SL6903的2[#]配方胶料定伸应力小,拉断伸长率大,应具有较好的抗撕裂性能和抗切割性能。

2.2.2 物理性能

小配合试验胶料的物理性能如表3所示。从表3可以看出:抗撕裂树脂SHR800胶料和古马隆树脂胶料的硬度较大;抗撕裂树脂SHR800胶料的

表2 小配合试验胶料的硫化特性

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	63	62	63	64
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	23.35	24.35	21.93	25.10
硫化仪数据(151℃)				
F_L /(dN·m)	3.33	3.45	3.37	3.47
F_{max} /(dN·m)	23.14	21.51	23.72	23.75
t_{s2} /min	7.81	8.43	7.99	7.60
t_{90} /min	14.32	17.22	14.73	16.43

表3 小配合试验胶料的物理性能

项 目	配方编号											
	1 [#]			2 [#]			3 [#]			4 [#]		
硫化时间(151℃)/min	25	30	40	25	30	40	25	30	40	25	30	40
邵尔A型硬度/度	75	76	76	74	74	73	74	74	74	74	76	76
300%定伸应力/MPa	12.5	12.7	12.6	13.4	13.2	12.5	13.8	13.2	13.1	12.9	12.5	13.3
拉伸强度/MPa	24.2	23.6	22.4	24.2	24.1	23.6	25.0	24.9	24.1	24.2	24.5	24.8
拉伸伸长率/%	500	510	480	510	490	520	510	490	510	490	490	500
拉伸永久变形/%	16.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	16.0	16.0	12.0
撕裂强度(新月形试样)/(kN·m ⁻¹)		110	110		128	118		124	120		97	111
撕裂强度(新型试样)/(kN·m ⁻¹)			54			48			41			37
阿克隆磨耗量/cm ³			0.270			0.194			0.195			0.200
切割减量/g			1.249			1.183			1.351			1.212
100℃×24h热空气老化后												
邵尔A型硬度/度			76			76			76			76
拉伸强度/MPa			22.4			23.5			22.4			22.7
拉伸伸长率/%			430			450			430			430
撕裂强度(新月形试样)/(kN·m ⁻¹)			113			114			110			110
阿克隆磨耗量/cm ³			0.357			0.318			0.324			0.324

300%定伸应力和拉伸强度略低于其他3种胶料,但总体相差不大;抗撕裂树脂SHR800胶料的阿克隆磨耗量相对较大,但耐磨性能仍然较好;切割减量从小到大的顺序依次为抗撕裂树脂SL6903胶料、古马隆树脂胶料、抗撕裂树脂SHR800胶料、抗撕裂树脂A胶料,即抗撕裂树脂SL6903胶料的抗切割性能最佳,而抗撕裂树脂A胶料的抗切割性能最差;新型试样撕裂强度从小到大的顺序依次为古马隆树脂胶料、抗撕裂树脂A胶料、抗撕裂树脂SL6903胶料、抗撕裂树脂SHR800胶料,即抗撕裂树脂SHR800和SL6903胶料的抗撕裂性能较好。

综合来看,抗撕裂树脂SHR800和SL6903胶料的抗撕裂性能和抗切割性能较好,可以满足使用要求。虽然古马隆树脂胶料的抗撕裂性能略低,但其价格仅为其他抗撕裂树脂价格的15%~25%,如果出于成本考虑,采用古马隆树脂代替抗撕裂树脂可提高经济效益,缺点是古马隆树脂不是环保材料,不符合欧盟REACH法规要求。

2.3 大配合试验

2.3.1 硫化特性

选择抗撕裂树脂SHR800和SL6903进行大配合试验,胶料硫化特性如表4所示。从表4可以看出,抗撕裂树脂SL6903胶料的 $F_{\max}$ 小于抗撕裂树脂SHR800胶料, t_{s2} 和 t_{90} 略长。大配合试验胶料的硫

表4 大配合试验胶料的硫化特性

项 目	配方编号	
	1 [#]	2 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	68	67
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	25.30	25.90
硫化仪数据(151℃)		
F_1 /(dN·m)	3.77	3.64
$F_{\max}$ /(dN·m)	18.01	17.44
t_{s2} /min	6.63	6.75
t_{90} /min	12.95	13.55

化特性与小配合试验胶料基本一致。

2.3.2 物理性能

大配合试验胶料的物理性能如表5所示。从表5可以看出,与抗撕裂树脂SHR800胶料相比,抗撕裂树脂SL6903胶料的硬度低,定伸应力和拉伸伸长率较高,阿克隆磨耗量略小,切割减量相差不大,新型试样撕裂强度略低,这说明抗撕裂树脂SHR800胶料的抗撕裂性能较好,耐磨性能略差,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。但总的说来,抗撕裂树脂SHR800与SL6903胶料的抗撕裂性能、抗切割性能和耐磨性能相差不大,在全钢子午线轮胎胎面胶中添加抗撕裂树脂SHR800或SL6903,胎面胶的耐磨性能可达到要求,并具有较好的抗切割性能和优良的抗撕裂性能。

目前抗撕裂树脂SHR800和SL6903已在矿用型轮胎胎面胶生产中投入使用,胶料加工性能良好,成品轮胎胎面裂口及掉块质量问题明显减少,应用效果良好。

表5 大配合试验胶料的物理性能

项 目	配方编号					
	1 [#]			2 [#]		
硫化时间(151℃)/min	25	30	40	25	30	40
邵尔A型硬度/度	72	72	72	70	70	70
100%定伸应力/MPa	2.4	2.2	2.2	2.5	2.4	2.3
300%定伸应力/MPa	11.5	11.4	11.2	12.4	12.0	11.6
拉伸强度/MPa	25.1	25.4	24.6	25.9	25.1	25.1
拉伸伸长率/%	525	528	522	560	539	537
拉伸永久变形/%			16.0			15.6
撕裂强度(新月形试样)/(kN·m ⁻¹)			115			114
撕裂强度(新型试样)/(kN·m ⁻¹)			62			61
压缩疲劳试验 ¹⁾						
温升/℃			38.2			36.2
永久变形/%			6.2			7.5
阿克隆磨耗量/cm ³			0.212			0.190
切割减量/g			0.804			0.869
100℃×24h热老化后						
邵尔A型硬度/度			74			72
拉伸强度/MPa			23.4			24.3
拉伸伸长率/%			480			511
撕裂强度(新月形试样)/(kN·m ⁻¹)			121			130
阿克隆磨耗量/cm ³			0.454			0.417

注:1)冲程 4.45 mm,负荷 1 MPa,温度 55℃。

3 结论

在矿用全钢子午线轮胎胎面胶中添加抗撕裂树脂SHR800或SL6903,胶料具有较好的物理性能、抗切割性能及优良的抗撕裂性能,成品轮胎胎面裂口和掉块缺陷减少,轮胎质量提高。

参考文献:

[1] 胡录伟,夏科伟,袁俐敏,等.抗撕裂树脂A-100在矿用全钢子午线轮胎胎面胶中的应用[A].第11届全国橡胶助剂生产和应用技术研

讨会论文集.杭州:2015:369-373.

[2] 李可萌.抗撕裂树脂SL6903在胎面胶中的应用[A].第10届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会论文集.苏州:2015:480-483.
[3] 孙宝兴,董秀玲,刘华,等.矿用工程机械子午线轮胎胎面胶的配方优化[J].轮胎工业,2015,35(9):549-551.
[4] 郭明明,何跃,张文涛.抗撕裂树脂TYC-0500在工程机械子午线轮胎胎面胶中的应用[J].橡胶科技,2014,12(10):27-31.
[5] 霍柱辉.评价大型工程机械轮胎胎面胶抗切割性能的裤型撕裂试验方法探讨[A].2014国际橡胶会议论文集.北京:2014:1988-1993.
[6] 张继川,李翔,薛兆弘,等.割口对胶料撕裂性能测定结果的影响[J].橡胶工业,2004,51(9):563-566.

收稿日期:2016-03-14

Application of Tear Resistant Resin in the Tread Compound of All-steel Radial Mining Tire

HUO Zhuhui, LU Nanjiang, QI Ting, WU Chao

(ChemChina Guilin Tire Co., Ltd, Guilin 541805, China)

Abstract: The application of tear resistant resins SHR800, SL6903 and A in the tread compound of all-steel radial mining tire was studied, and the influence on the properties of the tread compound was compared with traditional coumarone resin. In this study, new tear strength test method and cutting resistance test method were adopted. The results showed that, with addition of SHR800 or SL6903, the physical properties, cutting resistance and tear resistance of the tread compound were excellent, the number of defects

such as cracking or chipping on the tread of the finished tire was reduced, and the tire quality was improved.

Key words: tear resistant resin; mining tire; all-steel radial tire; tread compound; tear strength

2016年首届石油系橡胶增塑剂 技术论坛在滨州举行

中图分类号: TQ330.38⁺4; F27 文献标志码: D

由中海沥青股份有限公司(简称中沥公司)和北京橡胶工业研究设计院(简称北橡院)联合举办的“2016年首届石油系橡胶增塑剂技术论坛”于2016年7月14—15日在山东滨州举行,来自工业和信息化部、橡胶增塑剂企业、轮胎与橡胶制品企业、合成橡胶企业、第三方检测机构、高校、科研院所和媒体的50余名代表出席了论坛。

北橡院院长李高平和中沥公司常务副总经理刘洪安致开幕辞。论坛伊始,举行了“海之润”环保型橡胶增塑剂品牌发布仪式。工业和信息化部领导张海亮、北橡院院长李高平、中海油炼化研究院副院长王金凤、中海油沥青润滑油中心副总经理王玉海、中沥公司常务副总经理刘洪安、中沥公司副总经理朱力军、捷克斯(上海)贸易有限公司总经理高桥幸义、广州大港石油科技有限公司总经理何锡文等出席了发布仪式。

“海之润”环保型橡胶增塑剂包含HJA系列6个产品(HJA0810, HJA0214, HJA1018, HJA1220, HJA1824, HJA2026),其中新开发的环保型橡胶增塑剂HJA1220, HJA1824和HJA2026三种产品为橡胶芳烃油理想的环保型替代品,在环保性能和应用性能上均达到了国际先进水平。

论坛以“绿色·高性能·系列化”为主题,围绕石油系橡胶增塑剂的环保法规、作用机理、生产技术、应用性能和市场需求等热点问题进行了深入研讨。华南理工大学副教授陈朝晖详细介绍了橡胶增塑剂的作用机理;全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会化学助剂分委会秘书长范秀莉介绍了橡胶增塑剂的国家标准制定与进展;国家橡胶轮胎质量监督检验中心和天祥检测集团的专家介绍了欧美和我国绿色轮胎相关标准、法规以及增塑剂检测方法,指出了发展环保型橡胶增塑剂的必要性;中沥公司的工程技术人员介绍了橡胶增塑剂的研发进展与产品推广应用情况;来自合成橡胶、轮胎和橡胶制品行业的下游

用户分析了橡胶增塑剂的性能及其在丁苯橡胶中的应用。

橡胶增塑剂能降低橡胶分子链间的作用力,改善胶料加工性能,提高物理性能并降低成本。目前,我国橡胶工业正处于由大转强的关键时期,环保法规日益严苛,轮胎和橡胶制品对环保型橡胶增塑剂的需求不断提高。石油系橡胶增塑剂主要用于充油合成橡胶、轮胎和橡胶制品,目前我国橡胶增塑剂需求量约为100万t,而环保型橡胶增塑剂用量还不到30万t,且大部分市场被国外产品占据。随着轮胎标签法规的逐步推行、环保油指令的实施和绿色轮胎的大力发展,石油系橡胶增塑剂国家标准呼之欲出,未来橡胶增塑剂必将以环保型产品为主,市场前景非常广阔。

中沥公司是中国海洋石油总公司中海油气开发利用公司的控股企业,主要加工重质原油,生产和经营石油中下游产品。中沥公司抓住环保型橡胶增塑剂的市场契机,发掘渤海湾特色重质环烷油资源,在短短两年内开发出符合环保要求且性能优异的环保型橡胶增塑剂,且产品已经通过欧盟REACH法规认证,在多家轮胎、橡胶制品和合成橡胶企业的出口产品中推广和应用。目前,中沥公司已成为我国最大的环保型橡胶增塑剂供应商。

在多年合作的基础上,2015年北橡院和中沥公司共同组建了环保型橡胶增塑剂应用技术工程研究中心,在环保型橡胶增塑剂的基础研究、应用性能研究、技术支持和市场推广等方面取得了丰硕的成果。

中沥公司“海之润”环保型橡胶增塑剂2016年销售量将超过3万t。目前中沥公司正在建设年产能20万t的生产装置,建成后环保型橡胶增塑剂年产能将达到25万t。中沥公司秉承环保理念,坚持创新发展,致力于打造一流的环保型橡胶增塑剂民族品牌,力争在2020年跻身世界知名橡胶增塑剂供应商之列。

论坛还组织代表参观了中沥公司生产作业区装置与中央控制室。

(胡浩 孙斯文)