

半钢子午线轮胎带束层胶配方的开发

张 静,黄义钢,王 越,王 静,王建功,李志鹏

(青岛双星轮胎工业有限公司,山东 青岛 266400)

摘要:开发半钢子午线轮胎带束层胶新配方。结果表明:通过取消钴盐、调整间苯二酚-甲醛树脂和促进剂DZ用量以及添加少量白炭黑,胶料的硫化速度减慢,抗硫化返原性能提高;硫化胶的物理性能相近,耐老化性能和粘合性能提高;成品轮胎的高速和耐久性能提高,可降低环境污染。

关键词:半钢子午线轮胎;带束层胶;钢丝帘线;钴盐;耐老化性能;粘合性能

中图分类号:U463.341⁺.4/.6;TQ330.38⁺9

文章编号:1006-8171(2019)05-0290-05

文献标志码:A

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2019.05.0290

钢丝帘线作为骨架材料已广泛应用于半钢子午线轮胎带束层中,可提供轮胎所需要的强度、刚度、稳定性和均匀性。橡胶与钢丝帘线间的粘合技术是轮胎生产过程中的关键技术之一,对轮胎的性能和使用寿命有决定性影响。常用的粘合技术是采用间苯二酚或树脂型间苯二酚作为间苯二酚给予体,六亚甲基四胺(HMT)或六甲氧基甲基蜜胺(HMMM)作为亚甲基给予体,组成间-甲粘合体系,有的加入白炭黑或钴盐作为粘合增进剂,以获得更优异的粘合性能^[1]。

在橡胶粘合体系中,钴盐主要起催化作用,可提高硫黄活性,在橡胶网络形成前使过量的硫黄向钢丝帘线表面迁移,并且在钢丝帘线表面快速形成硫化亚铜粘合层^[2]。然而,金属钴离子的存在会加速橡胶老化,导致硫化胶的物理性能下降,轮胎老化后在使用过程中存在较大安全隐患^[3]。另一方面,钴是一种昂贵的战略物资,而在橡胶粘合体系中,仅有20%的钴是有效粘合增进剂,这就造成了资源的浪费。此外,处理含钴的废旧轮胎也会对环境造成严重影响^[4]。

本研究取消现有半钢子午线轮胎带束层胶配方中的钴盐,开发不含钴盐的带束层胶新配方,并配合使用TAWI钢丝帘线,可大幅减小对人体有害的重金属钴在轮胎中的用量,减轻重金属钴加速

带束层胶老化的不良影响,从而延长轮胎使用寿命,降低环境污染,这也符合轮胎行业“绿色、安全、环保”的生产理念。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SMR20,马来西亚产品;炭黑N326,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;沉淀法白炭黑,牌号975,山东联科新材料股份有限公司产品;TAWI钢丝帘线和镀黄铜钢丝帘线,规格为2×0.30ST,贝卡尔特(山东)钢帘线有限公司产品;新癸酸钴,牌号20.5,美国Shepherd公司产品;间苯二酚-甲醛树脂,牌号B-20-S,美国Indspec公司产品;不溶性硫黄HD-OT20,伊士曼化工公司产品;促进剂DZ,山东尚舜化工有限公司产品。

1.2 配方

生产配方和试验配方见表1。

表1 生产配方和试验配方 份

组 分	试验配方				生产配方
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	
NR	100	100	100	100	100
炭黑N326	65	65	65	65	65
白炭黑	0	0	5	5	0
间苯二酚-甲醛树脂	1.2	2	2	2	1.2
新癸酸钴	0	0	0	0	0.8
不溶性硫黄	5	5	5	5	5
促进剂DZ	1	1	1.2	1.4	1
其他	15.8	15.8	15.8	15.8	15.8

作者简介:张静(1990—),女,山东临沂人,青岛双星轮胎工业有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎配方设计工作。

E-mail:zhangjing@doublestar.com.cn

1.3 主要设备和仪器

BL-6175-AL型开炼机,宝轮精密检测仪器有限公司产品;BB-1600IM型和BB430型密炼机,日本神户制钢所产品;XM270型密炼机,青岛双星橡塑机械有限公司产品;XLB-D型平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;PREMIER MDR型无转子硫化仪和PREMIER M型门尼粘度仪,美国阿尔法科技有限公司产品;5965型电子万能材料试验机,美国Instron公司产品;WAH17A型邵尔A硬度计,英国Wallace仪器公司产品;Digi test II型高低温回弹试验机,德国博锐仪器制造公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 混炼工艺

小配合试验胶料分两段混炼,一段混炼在BB-1600IM型密炼机中进行,转子转速为 $90\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,加料顺序为:NR和间苯二酚-甲醛树脂等小料→炭黑和白炭黑→排胶($145\text{ }^{\circ}\text{C}$)。一段混炼胶停放8 h后进行二段混炼,二段混炼加料顺序为:一段混炼胶→硫黄和促进剂等→下片。

大配合试验胶料分三段混炼,一段混炼在BB430型密炼机中进行,转子转速为 $45\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,加料顺序为:NR、间苯二酚-甲醛树脂等小料→部分炭黑和白炭黑→排胶($160\sim 170\text{ }^{\circ}\text{C}$);二段混炼在BB430型密炼机中进行,转子转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,加料顺序为:一段混炼胶→剩余炭黑→排胶($155\sim 165\text{ }^{\circ}\text{C}$);三段混炼在XM270型密炼机中进行,转子转速为 $20\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,加料顺序为:二段混炼胶→硫黄和促进剂等→排胶($90\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

1.4.2 硫化工艺

混炼胶停放8 h后在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为 $161\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ MPa}\times 15\text{ min}$ 。粘合性能测试制样:生产配方胶料与镀黄铜钢丝帘线硫化制样,试验配方胶料与TAWI钢丝帘线硫化制样。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家或企业标准测试。

2 结果与讨论

2.1 小配合试验

2.1.1 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:与生产配方胶料相比,3[#]和4[#]

表2 小配合试验胶料的硫化特性

项 目	试验配方				生产配方
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	
门尼粘度[ML(1+4) 100 $^{\circ}\text{C}$]	41	38	59	53	43
门尼焦烧时间 t_5 (127 $^{\circ}\text{C}$)/min	30.51	31.39	31.65	31.28	28.08
硫化仪数据(161 $^{\circ}\text{C}$)					
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.23	1.09	1.96	1.74	1.26
$F_{\text{max}}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	22.79	22.08	28.50	27.62	27.34
$F_{\text{max}}-F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	21.56	20.99	26.54	25.88	26.08
t_{52}/min	2.22	2.25	2.06	2.12	1.53
t_{10}/min	2.27	2.28	2.28	2.30	2.03
t_{90}/min	12.55	11.43	11.36	10.45	7.36
$R_{97}^{1)}/\text{min}$	28.55	28.53	28.12	24.47	15.55

注:1) R_{97} 为硫化返原3%的时间。

试验配方胶料的门尼粘度增大,这是由于添加5份白炭黑所致;1[#]和2[#]试验配方胶料的 $F_{\text{max}}-F_L$ 明显减小,而3[#]和4[#]试验配方胶料变化不大,这表明取消钴盐会导致胶料的交联密度降低,而增大促进剂用量则有利于交联密度的提高;1[#]—4[#]试验配方胶料的 t_{90} 均明显延长,其中4[#]试验配方胶料的延长幅度最小,这表明取消钴盐使胶料的硫化速度减慢,增大促进剂用量后,胶料的硫化速度加快;1[#]—4[#]试验配方胶料的 R_{97} 明显延长,说明胶料的抗硫化返原性能提高,这是因为取消钴盐后,减轻了重金属钴加速橡胶老化的不良影响。

2.1.2 物理性能

小配合试验硫化胶的物理性能和粘合性能如表3所示。

从表3可以看出:与生产配方硫化胶相比,1[#]—3[#]试验配方硫化胶的邵尔A型硬度减小,4[#]试验配方硫化胶的邵尔A型硬度相同;1[#]—4[#]试验配方硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率有小幅增大,撕裂强度明显增大,回弹值略有减小。经热空气老化后,与生产配方硫化胶相比,1[#]—3[#]试验配方硫化胶的邵尔A型硬度减小,4[#]试验配方硫化胶的邵尔A型硬度增大;1[#]—4[#]试验配方硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率略有增大;1[#]和2[#]试验配方硫化胶的撕裂强度略有减小,3[#]和4[#]试验配方硫化胶的撕裂强度略有增大。

从表3还可以看出:与生产配方硫化胶相比,1[#]和2[#]试验配方硫化胶的粘合力大幅减小,3[#]试验配方硫化胶的粘合力相近,4[#]试验配方硫化胶的粘合力略有增大;经热空气老化后,1[#]和2[#]试验配方硫

表3 小配合试验硫化胶的物理性能和粘合性能

项 目	试验配方				生产配方
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	
密度/(Mg·m ⁻³)	1.193	1.194	1.207	1.209	1.191
邵尔A型硬度/度	73	74	75	77	77
100%定伸应力/MPa	3.9	3.9	4.3	4.8	4.2
300%定伸应力/MPa	15.7	15.9	16.4	16.4	16.1
拉伸强度/MPa	21.2	19.7	20.8	20.2	19.3
拉伸伸长率/%	407	370	386	376	363
拉伸永久变形/%	20	20	20	24	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	65	65	70	73	36
回弹值/%	46.4	47.2	46.4	47.6	47.8
粘合力/N					
平均值	311	391	436	468	445
最小值	300	384	389	452	409
100℃×48 h老化后					
邵尔A型硬度/度	82	82	83	87	86
100%定伸应力/MPa	9.2	9.3	9.6	9.9	10.3
拉伸强度/MPa	12.7	12.9	15.1	13.0	12.6
拉伸伸长率/%	135	131	151	128	122
拉伸永久变形/%	4	4	4	8	4
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	18	18	23	22	21
回弹值/%	44.6	44.9	43.9	47.8	45.4
粘合力/N					
平均值	295	328	439	422	375
最小值	261	305	428	394	360

化胶的粘合力仍过低,3[#]和4[#]试验配方硫化胶的粘合力显著提高。由此表明,直接取消钴盐会导致硫化胶的硬度和粘合力明显下降;同时增大间苯二酚-甲醛树脂和促进剂用量,并配合使用白炭黑后,试验配方硫化胶的硬度和粘合力能够提升至生产配方硫化胶的水平。

2.2 大配合试验

通过小配合试验结果,综合对比胶料的硫化特性和硫化胶的物理性能,尤其是粘合性能,选定4[#]试验配方进行大配合试验,同时与生产配方进行对比。

2.2.1 硫化特性

大配合试验胶料的硫化特性如表4所示。

从表4可以看出,与生产配方胶料相比,4[#]试验配方胶料的门尼粘度略高,硫化速度略慢,抗硫化返原性能提高,这表明取消钴盐后,试验配方减轻了重金属钴加速橡胶老化的不良影响。

2.2.2 物理性能

大配合试验硫化胶的物理性能如表5所示。

从表5可以看出,与生产配方硫化胶相比,4[#]试验配方硫化胶的硬度相同,定伸应力略有增大,拉

表4 大配合试验胶料的硫化特性

项 目	4 [#] 试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	59	51
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	24.07	25.20
硫化仪数据(161℃)		
F_L /(dN·m)	1.96	1.22
F_{max} /(dN·m)	27.17	28.03
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	25.21	26.81
t_{s2} /min	2.08	1.37
t_{10} /min	2.21	1.48
t_{90} /min	9.41	7.24
$R_{97}^{1)}$ /min	22.11	17.13

注:同表2。

表5 大配合试验硫化胶的物理性能

项 目	4 [#] 试验配方	生产配方
密度/(Mg·m ⁻³)	1.208	1.196
邵尔A型硬度/度	77	77
100%定伸应力/MPa	5.0	4.8
300%定伸应力/MPa	18.4	16.8
拉伸强度/MPa	20.6	21.2
拉伸伸长率/%	342	397
拉伸永久变形/%	16	24
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	31	47
回弹值/%	51.8	45.5
100℃×48 h老化后		
邵尔A型硬度/度	83	85
100%定伸应力/MPa	11.0	10.3
拉伸强度/MPa	12.7	13.4
拉伸伸长率/%	117	120
拉伸永久变形/%	4	4
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	15	20
回弹值/%	49.6	42.2

伸强度和拉伸伸长率略有减小,拉伸永久变形和撕裂强度减小,回弹值增大,耐老化性能提高。

2.2.3 粘合性能

2.2.3.1 热空气老化后

大配合试验硫化胶的初始粘合力和热空气老化后粘合性如表6所示。

从表6可以看出:与生产配方硫化胶相比,4[#]试验配方硫化胶的初始粘合性增大,初始粘合性平均值增大了6.6%;经热空气老化后,4[#]试验配方硫化胶的粘合性仍高于生产配方硫化胶。

2.2.3.2 湿热老化后

大配合试验硫化胶湿热老化前后的粘合性和附胶率分别如图1和2所示。

从图1和2可以看出:随着老化时间的延长,生产配方硫化胶的粘合性和附胶率明显降低,而4[#]试

表6 大配合试验硫化胶的初始粘合力 热空气老化后粘合力			N
项 目	4 [#] 试验配方	生产配方	
初始粘合力			
平均值	469	440	
最小值	440	405	
100 ℃×48 h老化后			
平均值	419	382	
最小值	413	365	

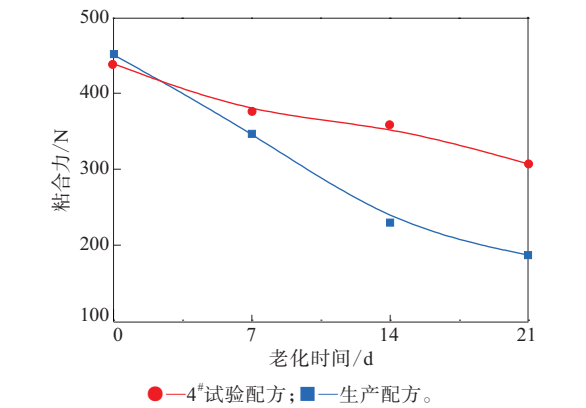


图1 大配合试验硫化胶湿热老化前后的粘合力

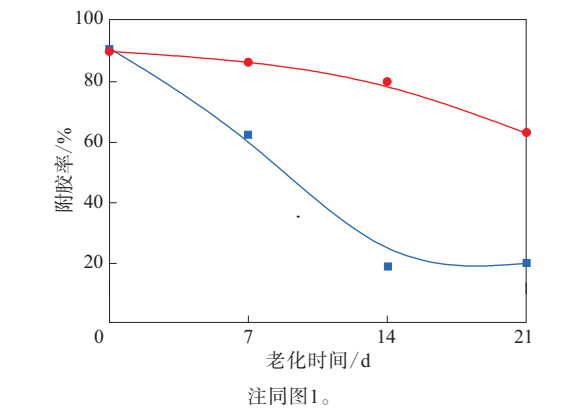


图2 大配合试验硫化胶湿热老化前后的附胶率
验配方硫化胶的粘合力 and 附胶率降低平缓, 这表明4[#]试验配方硫化胶与TAWI钢丝帘线体系具有更优异的耐湿热老化性能。

2.2.3.3 蒸汽老化后

大配合试验硫化胶蒸汽老化前后的粘合力 and 附胶率分别如图3和4所示。

从图3和4可以看出, 与生产配方硫化胶相比, 随着老化时间的延长, 4[#]试验配方硫化胶的粘合力 and 附胶率的保持率均明显提高, 这表明4[#]试验配方硫化胶与TAWI钢丝帘线体系具有更好的耐蒸汽老化性能。

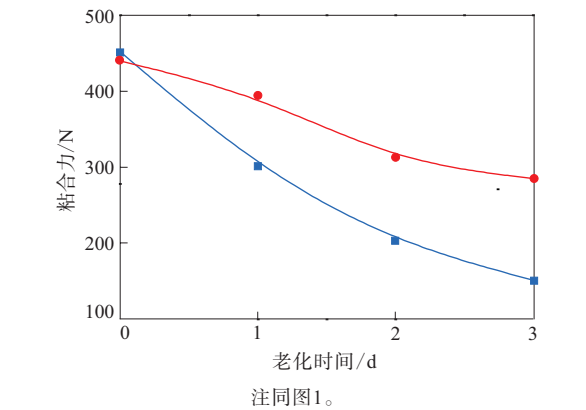


图3 大配合试验硫化胶蒸汽老化前后的粘合力

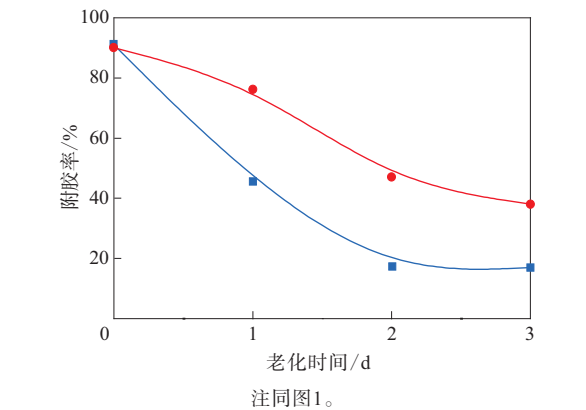


图4 大配合试验硫化胶蒸汽老化前后的附胶率

2.3 成品性能

采用4[#]试验配方胶料试制了一批205/55R16 91V DH01轮胎, 随机抽取2条试验轮胎分别进行室内高速和耐久性试验, 结果分别如表7和8所示。

表7 成品轮胎的高速性能试验结果		
项 目	试验轮胎	生产轮胎
最高行驶速度/(km·h ⁻¹)	290	280
行驶时间/min	8	9
累计行驶时间/min	108	99
试验结束时轮胎状况	胎爆	胎爆

注: 试验条件为试验负荷 438 kg, 充气压力 300 kPa。按照GB/T 4502—2016程序达到轮胎规定速度级别后, 每行驶10 min试验速度增大10 km·h⁻¹继续进行试验, 直至轮胎损坏为止。

从表7和8可以看出, 与生产轮胎相比, 试验轮胎的高速和耐久性能提高。

3 结论

(1) 开发半钢子午线轮胎带束层胶新配方。与生产配方相比, 试验配方中取消了钴盐, 适当增

表8 成品轮胎的耐久性试验结果

项 目	试验轮胎	生产轮胎
累计行驶时间/h	115.80	106.07
试验结束时轮胎状况	胎圈爆	胎冠爆

注:试验条件为充气压力 180 kPa,试验速度 120 km·h⁻¹。

按照GB/T 4502—2016规定程序运行35.5 h后,每10 h负荷率增大10%继续进行试验,当负荷率增大到150%时不再变化,直至轮胎损坏为止。

大了间苯二酚-甲醛树脂和促进剂DZ用量,并添加少量白炭黑。

(2)与生产配方胶料相比,试验配方胶料的硫化速度略慢,抗硫化返原性能提高,硫化胶的物理性能相近,初始粘合力显著提高,耐热空气老化、耐湿热老化和耐蒸汽老化性能明显改善,成品轮胎的高速和耐久性能提高。

(3)带束层胶试验配方降低了对人体有害的

重金属钴在轮胎中的用量,可减轻重金属钴加速带束层胶老化的不良影响,延长轮胎使用寿命。

致谢: 本工作得到贝卡尔特亚洲研发中心和我公司检测中心的大力协助,在此深表感谢!

参考文献:

- [1] 杨清芝.实用橡胶工艺学[M].北京:化学工业出版社,2005:190-197.
- [2] 陈新,赵燕超.轮胎用钢丝帘线与橡胶的粘合机理[J].轮胎工业,2013,33(6):326-333.
- [3] 张又文,马良清,李红伟,等.老化对轮胎及轮胎材料性能的影响[J].橡胶工业,2018,65(5):548-552.
- [4] Buytaert G, Wang B X, Luo Y W. Superior Adhesion of Rubber and Steel Cord Coated with Cu-Zn-Co Ternary Alloy[J]. Rubber World, 2015, 252(6):20-24.

收稿日期:2018-11-16

Development of Belt Compound of Steel-belted Radial Tire

ZHANG Jing, HUANG Yigang, WANG Yue, WANG Jing, WANG Jiangong, LI Zhipeng

(Qingdao Doublestar Tyre Industry Co., Ltd, Qingdao 266400, China)

Abstract: A new formulation of the belt compound of steel-belted radial tire was developed. The results showed that, by eliminating cobalt salt, adjusting the addition level of resorcinol-formaldehyde resin and accelerator DZ, and adding some silica, the curing rate of the compound decreased and the cure reversion resistance was improved. The physical properties of the vulcanizate were unchanged, the aging resistance and adhesion properties were improved. The high speed performance and endurance of the finished tire were improved, and the environmental pollution could be reduced.

Key words: steel-belted radial tire; belt compound; steel cord; cobalt salt; aging resistance; adhesion property

抚顺石化实现丁苯橡胶无磷制备

2019年3月6日,随着抚顺石化丁苯橡胶(SBR)1500E牌号产品各项性能指标的合格,该公司开发的SBR无磷新技术工业化试生产取得初步成功。新技术的应用从源头实现污水中磷的零排放,大幅减小污泥的产生量,年节约生产成本千万元以上。

抚顺石化年产20万t的SBR装置每天要产生大量的污泥。近年国家颁布的环保法规对含磷废水排放提出了更苛刻的要求,为实现环保生产,公司开始了SBR装置无磷制备工业化技术的攻关工

作。公司组织石油化工研究院的科研人员对配方和以电解质为中心的聚合体系进行了大胆探索,经过上百批次的小试聚合、中试聚合、凝聚试验、加工应用试验以及工业放大,突破了无磷合成中乳胶稳定性变差等技术难题。

2018年年末,该公司SBR无磷新技术进入工业化试生产前的准备阶段,2019年2月中旬随着设备改造、流程优化、水联运、仪表调校等几十项工作的完成,国内首创的SBR无磷新技术进入工业化试验阶段。

(摘自《中国化工报》,2019-03-13)