

胎圈钢丝附胶粘合性能的影响因素分析

刘华侨, 顾培霜, 赵相帅, 朱家顺

[特拓(青岛)轮胎技术有限公司, 山东 青岛 266061]

摘要: 研究胎圈钢丝附胶配方设计和硫化方案对其与胎圈钢丝粘合力的影响。结果表明, 延长胶料的 t_{10} 以确保硫磺与金属的化学反应充分, 可以显著提高胎圈钢丝附胶与胎圈钢丝的粘合力; 与粘合树脂SL-3022相比, 补强树脂SL-2101搭配适量的促进剂HMT可以在一定程度上提高粘合力; 氧化锌和硬脂酸用量对胶料的 t_{10} 影响不大, 对粘合力的影响也不明显; 硫化时保证加压时间超过 t_{10} 即能保证足够的粘合力。

关键词: 胎圈钢丝附胶; 胎圈钢丝; 粘合力

中图分类号: TQ336.1

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2024)02-0097-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2024.02.0097



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

轮胎胎圈设计直接影响轮胎与轮辋的契合程度, 与轮胎的脱圈阻力、制动滑移和保气性能等关系密切, 是影响轮胎安全性能的关键^[1-2]。单根胎圈钢丝经过挤出附胶后缠绕成特定横截面形状的胎圈部件, 用以在三角胶贴合工序与三角胶复合, 因此胎圈钢丝附胶在未硫化前需要有较适宜的自粘性, 自粘性过高会导致胎圈之间粘连漏胶, 自粘性过低会导致胎圈与三角胶复合不良。与胎圈钢丝的粘合力是胎圈钢丝附胶最重要的性能指标之一, 硫化后, 胎圈钢丝附胶与胎圈钢丝之间需要具有足够的粘合力。

轮胎用带束层钢丝表面镀层是以铜为主的铜锌合金, 橡胶与金属粘合力的大小取决于硫化亚铜的界面结构^[3]。胎圈钢丝表面镀层是以锌为主的铜锌合金, 橡胶与金属的粘合以共价键较弱的硫化锌为主, 其粘机理与钢丝带束层差别较大。在配方设计上, 胎圈钢丝附胶一般以丁苯橡胶(SBR)1502为主体橡胶, 填充较大用量的炭黑, 并添加较大用量的氧化锌和硫磺等^[4]。本工作研究配方因素对胎圈钢丝附胶与胎圈钢丝粘合力的影响, 以期更加全面地认识胎圈钢丝附胶配方的设计方向。

作者简介: 刘华侨(1989—), 男, 山东青岛人, 特拓(青岛)轮胎技术有限公司工程师, 博士, 主要从事轮胎配方与材料的研究工作。

E-mail: cm0004@tta-solution.com

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), TSR20, 泰国产品; SBR, 牌号1502, 中国石化北京燕山石油化工有限公司产品; 炭黑N660, 江西黑猫炭黑股份有限公司产品; 碳酸钙, 淄博白云纳米材料科技有限公司产品; 环保芳烃油V500, 德国汉圣公司产品; 粘合树脂SL-3022和补强树脂SL-2101, 华奇(中国)化工有限公司产品; 促进剂HMT, 太原市元太生物化工有限公司产品。

1.2 试验配方

胎圈钢丝附胶试验配方如表1所示。

表1 试验配方

组 分	配方编号							份
	A	B	C	D	E	F	G	
氧化锌	4	4	4	4	0	4	8	
硬脂酸	1	1	1	1	0	2	2	
粘合树脂SL-3022	4	4	0	0	4	4	4	
补强树脂SL-2101	0	0	4	4	0	0	0	
促进剂HMT	1.3	1.3	1.3	0.4	1.3	1.3	1.3	
防焦剂CTP	0	0.35	0	0	0	0	0	

注: 其余配方组分(共用组分)及用量(份)为NR/SBR 20/80, 炭黑N660 95, 碳酸钙 15, 环保芳烃油V500 17, 防老剂4020 1.5, 不溶性硫磺 6, 促进剂TBBS 1。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160型开炼机, 无锡市后宅振新机械有限公司产品; XLB-D型平板硫化机, 湖州顺力橡胶机械有限公司产品; M-2000-AN型无转子硫化

仪,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;UT-2060型拉力试验机(物理性能测试用),中国台湾优肯科技股份有限公司产品;T200E型电子拉力机(粘合力测试用),北京友深电子仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 混炼

胶料分两段进行混炼。

共用组分在X(S)K-160型开炼机上集中混炼,工艺为生胶破胶塑炼,设置辊距2 mm,加入防老剂和碳酸钙,吃料1 min后辊距调整为4 mm,炭黑分4次逐渐加入,且在第3次加入炭黑后加入油品,吃料时间按粉料残存量调整,待无粉料后调整辊距为2 mm,加入不溶性硫黄和促进剂TBBS,吃料1 min,最小辊距打卷5次,辊距3 mm下片待用。

取上述共用组分子母胶,按照试验配方添加不同组分,调整初始辊距为2 mm加入其余小料,待包辊不见明显小料后左右割刀2次,最小辊距打卷5次,辊距2 mm下片待用。

1.4.2 硫化

各试样的硫化方案如表2所示。

表2 各试样的硫化方案

项 目	硫化方案			
	1	2	3	4
配方编号	A—G	A	A	A
模具下压合模硫化时间 (压力10 MPa)/min	30	17	13	8
模具释放压力热板停放时间 (压力0 MPa)/min	0	13	17	22

1.5 性能测试

硫化胶与金属的粘合力按照GB/T 3513—2018《硫化橡胶与单根钢丝粘合力的测定 抽出法》进行测试,胶料其余性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

硫黄与金属的化学反应必须早于橡胶与硫黄的交联反应,以保证在交联反应消耗硫黄前有充分的硫黄与金属反应,否则橡胶与硫黄的交联反应一旦开始,硫黄与金属的化学反应难以争夺到游离的硫黄,因此充足的焦烧延迟时间是保证金属与橡胶粘合性能的关键。

不同配方胶料的 t_{10} 和 t_{90} 如图1所示。

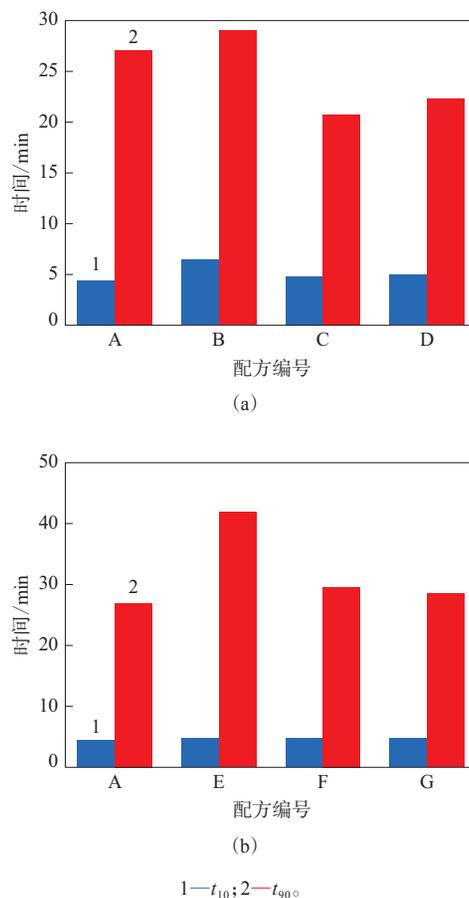


图1 胶料的 t_{10} 和 t_{90}

从图1(a)可以看出:防焦剂CTP对胶料的 t_{10} 和 t_{90} 均有明显的延迟作用,这是因为防焦剂CTP主要是延缓促进剂M的释放从而延长 t_{10} ;补强树脂SL-2101等量替换粘合树脂SL-3022后胶料的 t_{90} 缩短较多,且与促进剂HMT用量直接相关,这可能是因为促进剂HMT在硫化温度下分解释放出甲醛和氨,补强树脂与甲醛进一步缩聚的反应较为剧烈。

从图1(b)可以看出,配方体系中没有活化体系氧化锌和硬脂酸时,胶料的 t_{10} 变化不大,但 t_{90} 延长较多;增大硬脂酸用量对胶料的硫化速度有不利影响, t_{10} 和 t_{90} 均有轻微延长;增大氧化锌用量,胶料的硫化速度变化不大, t_{90} 有轻微缩短。这主要是因为起始硫化焦烧延迟主要是促进剂TBBS分解为促进剂M,活性中间体M与硫黄结合的过程与活化体系关系较小;但是氧化锌和硬脂酸参与促进剂活性中间络合物的生成,能够降低硫化活化能,

提高硫化速度。

2.2 物理性能

硫化胶的物理性能如表3所示。

表3 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号						
	A	B	C	D	E	F	G
邵尔A型硬度/度	79	80	82	80	78	80	80
50%定伸应力/MPa	3.7	4.1	4.2	4.3	3.6	3.9	4.6
100%定伸应力/MPa	7.9	8.1	9.1	8.5	7.8	8.3	9.5
200%定伸应力/MPa	16.9				14.8	16.4	
拉伸强度/MPa	17.6	16.4	16.6	15.4	16.1	16.5	16.8
拉伸伸长率/%	207	184	176	190	216	208	191
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	42	46	51	46	47	48	48

为保证与胎圈钢丝的刚性相匹配,胎圈钢丝附胶的硬度和模量需较大。从表3可以看出,补强树脂SL-2101替换粘合树脂SL-3022后硫化胶的硬度和模量有增大趋势,降低适配补强树脂SL-2101的促进剂HMT用量,硫化胶的模量降低。对比配方A,E,F和G可以看出,氧化锌和硬脂酸作为活化体系可以降低活化能,提高硫化胶的交联密度,但单独增大硬脂酸用量反而会轻微降低硫化胶的交联密度。

2.3 粘合力

配方A,B,C,D,E,F和G硫化胶与钢丝的粘合力分别为1 228.13,1 438.23,1 461.17,1 248.11,1 187.89,1 312.81和1 448.00 N。

从粘合力数据可以看出,单加防焦剂CTP可以延长胶料的焦烧时间,硫黄和金属的硫化反应增强,硫化胶与钢丝的粘合力提高。补强树脂SL-2101等量替代粘合树脂SL-3022,硫化胶与钢丝的粘合力提高,这可能是因为补强树脂SL-2101生成与橡胶分子链互穿的三维网络结构,使得橡胶对金属的包覆作用增强,所以随着促进剂HMT用量的减小,硫化胶与钢丝的粘合力下降。

此外,还可以看出,配方体系中没有氧化锌和硬脂酸时,硫化胶与钢丝的粘合力仅稍微下降,总体仍保持较高水平,进一步增大氧化锌用量,硫化胶与钢丝的粘合力有所提高,这是因为胎圈钢丝与胶料粘合主要是硫黄和镀层锌生成硫化锌界面层,胶料体系中的锌仅起到进一步提高粘合力的作用,并不能直接决定硫化胶与钢丝粘合力的下限。

胎圈钢丝附胶因配方设计的原因,硫化速度一般较慢,根据轮胎硫化工艺设定原则,保证轮胎硫化开模时胶料的等效硫化程度大于 t_{10} ,即在硫化压力下达达到起硫点,排除硫化气泡安全隐患,且累加后硫化效应的总等效硫化程度大于 t_{90} 。本工作研究了采用不同硫化方案模拟硫化加压时间和后硫化效应对硫化胶粘合力的影响。

采用硫化方案1,2,3和4的配方A硫化胶与钢丝的粘合力分别为1 161,1 398,1 365和1 290 N。可以看出,所有硫化方案的前提均为保证抽出试样在加压状态下的硫化时间长于 t_{10} ,即保证超过起硫点。硫化方案2,3和4在加压硫化不同时间后释放压力,仅为热板持续加温,可以看出各试样与钢丝的粘合力均维持相当高的水平,随着加压硫化时间的延长,粘合力有提高的趋势,但采用硫化方案1直接加压硫化30 min的试样与钢丝的粘合力最低,这可能是因为硫化锌层的过度反应降低了粘合界面与橡胶间的物理嵌合作用。

3 结论

(1) 延长胶料 t_{10} 以确保硫黄与金属的化学反应充分,可以显著提高硫化胶与钢丝的粘合力。

(2) 补强树脂SL-2101替代粘合树脂SL-3022可提高硫化胶与钢丝的粘合力,同时缩短 t_{90} ,保证轮胎的总等效硫化程度大于 t_{90} 。

(3) 氧化锌和硬脂酸的用量对硫化胶与钢丝的粘合力下限无影响,即使配方体系中没有氧化锌和硬脂酸仍可保证充足的粘合力水平。

(4) 硫化胶与钢丝的粘合力试样在硫化时保证加压时间超过 t_{10} 即能保证足够的粘合力,过长的加压时间反而在一定程度上降低了粘合力。

参考文献:

- [1] 谭苗,任乔伟,杨姣,等. $\phi 1.3$ mm高强度胎圈钢丝在半钢子午线轮胎中的应用[J]. 橡胶科技,2021,19(8):390-392.
- [2] 李明. 环保型195/50R15轿车子午线轮胎的设计开发[J]. 轮胎工业,2015,35(6):336-339.
- [3] 孙彬. 胎圈钢丝涂层及橡胶配方对胎圈钢丝与橡胶黏合性能的影响[D]. 青岛:青岛科技大学,2016.
- [4] 余腾龙. 全钢子午线轮胎胎圈钢丝覆胶配方的优化[J]. 轮胎工业,2020,40(11):678-680.

收稿日期:2023-10-23

Analysis of Influencing Factors on Adhesion Performance of Bead Steel Wire Coating Compound

LIU Huaqiao, GU Peishuang, ZHAO Xiangshuai, ZHU Jiashun

[TTA (Qingdao) Tire Technology Co., Ltd., Qingdao 266061, China]

Abstract: The influence of the formula design and vulcanization plan of bead steel wire adhesion on its adhesion to bead steel wire was studied. The results showed that prolonging the t_{10} of the compound to ensure sufficient chemical reaction between sulfur and metals could significantly improve the adhesive force between bead steel wire coating compound and bead steel wire. Compared with adhesive resin SL-3022, the reinforcing resin SL-2101 with an appropriate amount of accelerator HMT could improve the adhesive force to a certain extent. The amount of zinc oxide and stearic acid had little effect on t_{10} of the compound, and the effect on the adhesive force was also not significant. During vulcanization the adhesive force could be ensured sufficient if the pressurization time exceeded t_{10} .

Key words: bead steel wire coating compound; bead steel wire; adhesive force

圣奥化学实现以进促稳

为统筹协调平稳运行与转型发展,圣奥化学科技有限公司(简称圣奥化学)立足国企本职,深耕精细化工产业、增强运营核心功能,持续转型升级,不断锤炼自身善于下“先手棋”的能力本领。

(1)发挥骨干企业主力军作用。圣奥化学“向己”钻研,夯实多元化产品的“宽视域”。在建的连云港圣奥一期项目,以促进剂为最终产品,拓宽上游原料、形成产业链内部循环,围绕多种绿色聚合物添加剂产品,拓展多产品系列及应用领域。“向内”借力,积极推动“内生态”共建。立足中国中化集团公司内部研发资源、产品资源、产业资源的大平台,主动担当聚合物添加剂领域研发创新的龙头,增强与兄弟单位的多维合作,推动联合“补链强链延链”的生态圈走实走深。“向外”延展,服务大市场。圣奥化学泰国项目不断扩展橡胶防老剂产品线和应用领域,打造自主可控、安全可靠的产业链和供应链,持续满足全球客户对绿色环保、高品质产品的需求。

(2)锤炼科技创新的系统能力。圣奥化学将绿色发展和科技创新紧密结合,持续深化科技创新系统建设,通过全方位的技术革新、工艺改造和生产管理,不断强化产品与工艺的绿色和科技内

核,促进专利技术迭代升级。同时,围绕橡胶、高性能材料添加剂以及配套的重要原料、中间体,培育具有高技术水平、强创新能力的添加剂产品,并于2022年通过国家高新技术企业认定。圣奥化学在拳头产品自主研发的优势赛道上不断提级加速,其研发的橡胶防老剂中间体“RT培司低温液相催化加氢”清洁生产工艺技术,使废水排放量较传统工艺下降99%。

(3)夯实战略发展的安全底线。圣奥化学党建引领安全,营造“人人讲安全”的良好氛围;把安全生产法律法规“大学习、大培训、大考试”落实到岗位上,通过“安全生产技能比武+安全理论知识竞赛+现场互动”的形式,以赛促练、以练促用,合力打造一支高素质、强技能的安全人才队伍。同时,圣奥化学贯彻HSE领跑战略,持续向外传递安全理念。

(4)数字化、智能化赋能卓越运营。圣奥化学持续加大信息化建设投入,构筑公司运营管理的数据获取、协同、分析、优化、卓越运营和预知六大能力,以数字化转型赋能智能制造,以智能制造驱动卓越运营。围绕供应链管理指标体系,搭建数字化驾驶舱平台。自主研发的碳排放管理系统“碳管家”解决方案,协助实现“双碳”精准管控。

(摘自《中国化工报》,2023-12-26)