

镀钴钢丝帘线在子午线轮胎带束层中的应用

张宁,龙飞飞,郑涛*,姜杰,刘加强,孙世悦,徐岩

(山东丰源轮胎制造股份有限公司,山东 枣庄 277300)

摘要:研究镀钴钢丝帘线在子午线轮胎带束层中的应用。结果表明:与含钴盐(癸酸钴)带束层胶相比,不含钴盐带束层胶的加工性能和物理性能相差不大;不含钴盐带束层胶与镀钴钢丝帘线老化前后的粘合性能均高于含钴盐带束层胶与普通钢丝帘线的粘合性能;与采用普通钢丝帘线和含钴盐带束层胶的轮胎相比,采用镀钴钢丝帘线和不含钴盐带束层胶的轮胎的高速性能和耐久性能提高。

关键词:镀钴钢丝帘线;子午线轮胎;带束层;钴盐

中图分类号:U463.341;TQ330.38⁺9 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)12-32-04

轮胎的粘合性能极为重要。橡胶与纤维帘线、橡胶与钢丝帘线以及橡胶与橡胶之间的粘合性能直接影响轮胎的性能和使用寿命。有机酸盐是橡胶与镀黄铜或镀锌钢丝帘线的专用粘合剂。目前癸酸钴(钴质量分数为0.20左右)已广泛用于高性能全钢子午线轮胎生产。

钴盐可以单独加入橡胶中作为橡胶与金属粘合的增进剂^[1]。钴盐与间-甲-白粘合体系并用可以控制胶料中的金属钴含量,保证胶料的加工性能。通常金属钴的用量不宜超过橡胶用量的0.3%。由于不同钴盐粘合剂的金属钴含量不同,在配方设计时需要根据金属钴质量折算出钴盐粘合剂用量。

从橡胶与钢丝帘线的粘合机理来分析,如果钴离子含量过低,黄铜难以与硫黄生成活性硫化亚铜,无法获得良好的粘合性能;如果胶料中钴离子含量过高,在生成大量非活性硫化铜的同时会催化并加速胶料老化。从轮胎配方设计考虑,添加适量的钴盐对粘合是有利的,但高用量钴盐不仅降低胶料蒸汽老化后的粘合性能,而且对胶料热老化后的强伸性能也有不利影响,从而影响轮胎的使用性能。为了减小胶料中钴含量同时保证胶料与钢丝的粘合性能,镀钴钢丝帘线应运而生。

本工作研究镀钴钢丝帘线在子午线轮胎带束

层中的应用,对比采用镀钴钢丝帘线和不含钴盐带束层胶的轮胎与采用普通无钴钢丝帘线和含钴盐带束层胶的轮胎的性能。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),STR20,马来西亚产品;炭黑N326,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;氧化锌,安丘市恒山化工有限公司产品;硬脂酸,中国石化齐鲁石化公司产品;癸酸钴CN20.5(钴质量分数为0.205),美国Shepherd化学公司产品;间苯二酚粘合树脂SL-3005,华奇(中国)化工有限公司产品;防焦剂CTP,山东阳谷华泰化工有限公司产品;防老剂RD、防老剂4020、促进剂NS和促进剂H,山东尚舜化工有限公司产品;预分散硫黄母胶TS-5(STR20质量分数为0.34,不溶性硫黄OT25质量分数为0.66),八亿橡胶有限责任公司产品;3×0.30ST普通钢丝帘线和3×0.30ST镀钴钢丝帘线,贝卡尔特钢帘线有限公司产品。

1.2 配方

TA1配方:NR 96.98,炭黑N326 60,氧化锌 8,硬脂酸 0.45,癸酸钴CN20.5 0.6,石油树脂 1,间苯二酚粘合树脂SL-3005 1.2,防老剂RD 1,防老剂4020 2,防焦剂CTP 0.25,预分散硫黄母胶TS-5 8.89,促进剂NS 1,促进剂H 0.7。

TA2配方:除了不添加癸酸钴之外,其他组分

作者简介:张宁(1990—),女,山东枣庄人,山东丰源轮胎制造股份有限公司助理工程师,学士,主要从事轮胎配方研究工作。

*通信联系人

及用量与TA1配方相同。

1.3 主要设备和仪器

X(S)M-1.5X型密炼机、XK-160型开炼机和XLB-400-400型四立柱平板硫化机,青岛科高橡塑机械技术装备公司产品;XM370型密炼机和XM305型开炼机,软控股份有限公司产品;MV3000型门尼粘度仪,德国Montech公司产品;M-3000A型无转子硫化仪,高铁检测仪器有限公司产品;Zwick Z3130型硬度计和Zwick Z010型拉力试验机,德国Zwick公司产品。

1.4 胶料混炼

小配合试验胶料一段混炼在X(S)M-1.5X型密炼机中进行,二段混炼在XK-160型开炼机上进行。一段混炼工艺为:生胶→氧化锌、硬脂酸和粘合剂等小料→炭黑→下片,停放4 h;二段混炼工艺为:一段混炼胶→预分散硫磺母胶、促进剂NS、促进剂H和防焦剂CTP→下片。

大配合试验胶料混炼工艺采用SSM低温一步法炼胶工艺^[2]。胶料在XM370型密炼机中初步混炼后,排放到XM305型开炼机(双驱全自动)上,压制成片后分流给4组全自动开炼机,胶料在每组混炼开炼机上自动混炼,全过程为补充混炼、冷却、下片。

1.5 性能测试

胶料各项性能按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 镀钴钢丝帘线性能

两种钢丝帘线的基本性能如表1所示。从表1可以看出,与普通钢丝帘线相比,镀钴钢丝帘线的线密度较小,可以减小帘布质量,有利于降低轮胎生产成本。

表1 两种钢丝帘线的基本性能

项 目	普通钢丝帘线	镀钴钢丝帘线	测试标准
线密度/(g·m ⁻¹)	1.686	1.458	GB/T 11181—2003
破断力			GB/T 11181—2003
平均值/N	676	576	
最小值/N	661	564	
粘合力/N	536	491	GB/T 16586—2014
镀层质量/(g·kg ⁻¹)		3.53	YB/T 135—1998
镀层铜质量分数		0.627	YB/T 135—1998

2.2 小配合试验

2.2.1 物理性能

小配合试验胶料物理性能如表2所示。从表2可以看出,与含钴盐的TA1配方胶料相比,不含钴盐的TA2配方胶料的撕裂强度和老化后拉伸强度提高约9%,其他物理性能差异不大。

表2 小配合试验胶料物理性能

项 目	配方编号	
	TA1	TA2
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	72	73
门尼焦烧时间 t_5 (130℃)/min	10.6	10.4
硫化仪数据(150℃)		
F_L /(dN·m)	3.1	3.0
F_{max} /(dN·m)	37.9	36.3
t_{10} /min	2.8	2.6
t_{50} /min	4.7	4.3
t_{90} /min	9.8	9.6
硫化胶性能(150℃×30 min)		
密度/(Mg·m ⁻³)	1.17	1.17
邵尔A型硬度/度	79	79
50%定伸应力/MPa	3.75	3.59
100%定伸应力/MPa	7.18	6.82
200%定伸应力/MPa	15.34	14.93
拉伸强度/MPa	19.82	19.26
拉断伸长率/%	263	259
拉断永久变形/%	16	14
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	46	50
回弹值/%	55	56
炭黑分散等级	8	8
100℃×72 h老化后		
邵尔A型硬度/度	87	87
拉伸强度/MPa	8.60	9.37
拉断伸长率/%	66	68
拉断永久变形/%	2	2

2.2.2 粘合性能

小配合试验胶料粘合性能如表3所示。从表3可以看出,与TA1配方胶料与普通钢丝帘线的粘合力及附胶率相比,TA2配方胶料与镀钴钢丝帘线老化前后的粘合力及附胶率均明显提高,特别是湿热老化和盐水老化后粘合性能表现优异,这表明镀钴钢丝帘线与不含钴盐带束层胶配合使用能显著提高胶料与钢丝老化后的粘合性能。

2.3 大配合试验

2.3.1 物理性能

大配合试验胶料物理性能如表4所示。从表4可以看出,TA2配方胶料除了拉断伸长率略小外,其他加工性能和物理性能与TA1配方胶料相差不大,

表3 小配合试验胶料粘合性能

项 目	配方编号	
	TA1	TA2
H抽出力/N	474	572
附胶率/%	78	83
100℃×7 d热老化后		
H抽出力/N	430	472
附胶率/%	83	90
120℃×2 d蒸汽老化后		
H抽出力/N	322	359
附胶率/%	37	63
湿热老化(93℃×14 d,湿度为95%)后		
H抽出力/N	358	407
附胶率/%	23	80
湿热老化(93℃×21 d,湿度为95%)后		
H抽出力/N	315	437
附胶率/%	23	80
盐水(氯化钠质量分数为0.15)老化14 d后		
H抽出力/N	270	474
附胶率/%	50	77

注:TA1配方胶料测试采用普通钢丝帘线,TA2配方胶料测试采用镀锌钢丝帘线。

表4 大配合试验胶料物理性能

项 目	配方编号	
	TA1	TA2
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	80	77
门尼焦烧时间 t_5 (130℃)/min	12.6	12.0
硫化仪数据(150℃×30 min)		
F_L /(dN·m)	3.0	3.0
F_{max} /(dN·m)	37.1	36.6
t_{10} /min	3.4	3.2
t_{50} /min	5.4	5.0
t_{90} /min	11.1	10.8
硫化胶性能(150℃×30 min)		
密度/(Mg·m ⁻³)	1.18	1.18
邵尔A型硬度/度	78	79
50%定伸应力/MPa	3.68	3.74
100%定伸应力/MPa	7.23	7.39
200%定伸应力/MPa	15.79	15.99
拉伸强度/MPa	21.60	20.78
拉伸伸长率/%	280	264
拉伸永久变形/%	18	18
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	48	46
回弹值/%	52	50
炭黑分散等级	5	6
100℃×72 h老化后		
邵尔A型硬度/度	86	87
50%定伸应力/MPa	7.33	7.62
拉伸强度/MPa	10.15	9.76
拉伸伸长率/%	72	65
拉伸永久变形/%	4	4

这与小配合试验结果基本吻合。

2.3.2 粘合性能

大配合试验胶料粘合性能如表5所示。从表5可以看出,TA2配方胶料与镀锌钢丝帘线老化前后的粘合力及附胶率均明显高于TA1配方胶料与普通钢丝帘线老化前后的粘合力及附胶率,这与小配合试验结果一致。

表5 大配合试验胶料粘合性能

项 目	配方编号	
	TA1	TA2
H抽出力/N	462	566
附胶率/%	79	83
100℃×7 d热老化后		
H抽出力/N	420	468
附胶率/%	82	91
120℃×2 d蒸汽老化后		
H抽出力/N	312	352
附胶率/%	37	64
湿热老化(93℃×14 d,湿度为95%)后		
H抽出力/N	336	400
附胶率/%	22	80
湿热老化(93℃×21 d,湿度为95%)后		
H抽出力/N	306	430
附胶率/%	21	80
盐水(氯化钠质量分数为0.15)老化14 d后		
H抽出力/N	268	454
附胶率/%	49	77

注:同表3。

2.4 成品轮胎性能

采用镀锌钢丝帘线和大配合试验带束层胶制备成品轮胎,进行耐久性能和高速性能试验,并与生产轮胎进行对比。

试验轮胎的耐久性能和高速性能分别如表6和7所示。从表6和7可以看出,采用镀锌钢丝帘线和不含钴盐带束层胶制备的试验轮胎的耐久性能比生产轮胎提高2.4%,高速性能提高5.7%,试验轮胎损坏时胎面损坏处温度及花纹沟底温度均略有降低。

表6 试验轮胎的耐久性能

项 目	生产轮胎	试验轮胎	试验轮胎性能增幅/%
累计行驶时间/h	70	73	4.3
累计行驶里程/km	8 404.9	8 602.7	2.4
胎冠表面温度/℃	52.4	52.3	-0.2
花纹沟底温度/℃	52.9	52.6	-0.6

表7 试验轮胎的高速性能

项 目	生产轮胎	试验轮胎	试验轮胎性能增幅/%
最高速度/(km·h ⁻¹)	300	310	3.3
最高速度行驶时间/min	5	1	
累计行驶时间/min	105	111	5.7
损坏处温度/℃	54.5	53.1	-2.6
胎冠表面温度/℃	53.7	53.1	-1.1
花纹沟底温度/℃	54.9	54.2	-1.3

3 结论

本工作使用镀钴钢丝帘线和不含钴盐的带束层胶制备子午线轮胎,带束层胶与镀钴钢丝帘线

老化前后的粘合性能明显提高,其他加工性能和物理性能相差不大,成品轮胎的高速性能和耐久性能均提高,从而有效提高了轮胎质量及市场占有率。

参考文献:

- [1] 陈秀娟. 钴粉对钴盐粘合增进剂质量影响的探讨[J]. 中国橡胶, 2007, 23(13): 36-38.
- [2] 王中江, 郑涛, 李民军, 等. SSM一步法炼胶工艺对胎面气孔率的影响[J]. 轮胎工业, 2017, 37(1): 40-43.

收稿日期: 2017-08-24

Application of Cobalt Plated Steel Cord in Belt of Radial Tire

ZHANG Ning, LONG Feifei, ZHENG Tao, JIANG Jie, LIU Jiaqiang, SUN Shiyue, XU Yan

(Shandong Fengyuan Tire Manufacturing Co., Ltd., Zaozhuang 277300, China)

Abstract: The application of cobalt plated steel cord in the belt of radial tire was studied. The results showed that, compared with the belt compound containing cobalt salt (cobalt decanoate), the processing performance and physical properties were similar. The adhesion properties between the cobalt plated steel cord and belt compound without cobalt salt were higher than that between the ordinary brass plated steel cord and belt compound containing cobalt salt. The high speed performance and endurance performance of the finished tire were improved by using cobalt plated steel cord and belt compound without cobalt salt.

Key words: cobalt plated steel cord; radial tire; belt; cobalt salt

三角轮胎斥巨资在美国新建轮胎生产基地

中图分类号: TQ336.1; F74 文献标志码: D

三角轮胎股份有限公司董事会已通过在美国建立首个海外轮胎生产基地项目的决议。

基地初步选址在美国北卡罗来纳州,拟包括两个分期建设的项目。项目计划由三角轮胎或其控制的美国全资子公司投资实施,第1期是年产500万条乘用车轮胎项目,预计总投资额约为2.98亿美元,于2018年开始设计建设,2021年之前完工;第2期是年产100万条商用车轮胎项目,预计总投资额约为2.82亿美元,于2020年开始设计建设,

在2~2.5年内完工。

三角轮胎此举是为了推进全球化发展战略,实现产品、研发、市场的全球化布局,进一步提升三角轮胎在美国及全球的影响力和核心竞争力,更好地提供本地化服务,为区域内提供高性能轮胎产品。根据目前的市场状况及当地投资政策、经济环境,该项目预计投资回收期为6年左右。

三角轮胎已在美国成立了技术研发中心和销售公司,组建了北美研发和销售团队,相关的技术服务与市场支持能力为公司海外本土化制造和营销打下了坚实的基础。

(本刊编辑部)

欢迎加入全国橡胶工业信息中心会员组织