

橡胶粘合剂在斜交轮胎帘布胶中的应用

张立, 陈永周

(鹤壁安黎环燕轮胎有限责任公司, 河南 鹤壁 456250)

摘要: 研究复合型橡胶粘合剂在斜交轮胎帘布胶中的应用。结果表明 在帘布胶中加入 5 份橡胶粘合剂, 胶料的 M_H 值增大, t_{90} 缩短, 说明橡胶粘合剂能够促进胶料的交联, 其活性基团在胶料硫化过程中起到了活化作用; 硫化胶的 H 抽出力有所提高, $100\text{ }^\circ\text{C}\times 48\text{ h}$ 老化后硫化胶的 H 抽出力保持率上升明显; 可提高轮胎的高速、耐久性, 延长胎体的使用寿命; 轮胎生产成本降低。

关键词: 橡胶粘合剂; 帘布胶; H 抽出力; 经济效益

在全球金融危机的风暴中, 橡胶行业也遭受到了前所未有的打击。在国家宏观政策调控下, 国内各轮胎生产厂都在根据自己的实际情况, 采取各种措施, 积极应对市场变化。今年我公司在打好原有市场的基础之上, 加大了配套轮胎规格的市场开发。保质量、降成本已成为技术研发部门的首要课题。

轮胎在高温、高速、高负荷条件下使用, 热累积效应使橡胶逐渐老化, 胶料与帘线间的粘合强度下降, 最终导致帘布层之间或帘布与胎面之间出现脱层现象, 造成轮胎早期肩空或冠空等质量问题。因此, 胶与帘布之间优良的粘合性能是影响轮胎使用寿命的一个重要因素。橡胶粘合剂是一种由高活性有机胺类化合物为主的化合物和含有大量活性基团的无机物组成的混合物, 将其加入到以纤维帘线作骨架材料的橡胶制品胶料中, 能在橡胶与帘线之间起到桥梁作用, 产生牢固的化学结合, 提高粘合强度, 改善帘线覆胶率。我公司在轮胎胎体帘布胶中添加了橡胶粘合剂, 轮胎成品的整体性能有所改善, 生产成本降低。本文介绍橡胶粘合剂在轮胎胎体帘布胶中的试验情况。

1 实验

1.1 原材料

天然橡胶(NR), 10[#] 标准胶, 越南产品; 顺丁橡胶(BR), 牌号 9000, 北京燕山石化公司产品;

充油丁苯橡胶(SBR), 牌号 1712, 齐鲁石化公司产品; 炭黑 N330 和 N660, 石家庄新兴化碳公司产品; 橡胶粘合剂, 山东临清市春雨橡胶助剂有限公司产品; 其它产品均为橡胶生产常用原材料。

1.2 配方

外层帘布胶试验配方: NR/SBR1712/BR9000 70/20/10, 炭黑 N330/N660 45, 防老剂 3, 硫化体系 3.2, 芳烃油 7, 橡胶粘合剂 5, 其它 7.6, 合计 170.8。

外层帘布胶对比配方(正常生产配方): 未使用橡胶粘合剂, 其余组分及用量与外层帘布胶试验配方相同。

内层帘布胶试验配方: NR/SBR1712/BR9000 70/20/10, 炭黑 N330/N660 42, 防老剂 2.5, 硫化体系 3.2, 芳烃油 9, 橡胶粘合剂 5, 其它 20, 合计 181.7。

内层帘布胶对比配方(正常生产配方): 未使用橡胶粘合剂, 其余组分及用量与内层帘布胶试验配方相同。

1.3 主要设备和仪器

XK160 mm×320 mm 型开炼机, 广东湛江橡胶机械厂产品; GK270N 密炼机, 湖南益阳橡胶机械厂; XK660 型压片机, 大连第一橡胶机械厂产品; 45 t 平板硫化机, 新乡橡塑机械厂产品; GT-M2000-A 型无转子密闭模硫化试验机、GT-7080-S2 型门尼粘度计、GT-AI7000-S 型伺服控制电脑系统拉力试验机, 高铁检测仪器(东莞)

有限公司产品; ST-CN 热空气老化箱, 南通宏达试验仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料采用开炼机混炼, 加料顺序为: 生胶→防老剂、橡胶粘合剂、氧化锌和硬脂酸→炭黑→芳烃油→促进剂和硫黄, 薄通后加大辊距下片, 备用。

大配合试验胶料混炼分两段进行, 采用 GK 270N 密炼机, 一段混炼转子转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 二段混炼转子转速为 $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 压力均为 0.50 MPa 。

一段混炼工艺为: 生胶 (35 s)→炭黑、小料 ($105 \text{ }^\circ\text{C}$)→油 ($130 \text{ }^\circ\text{C}$)→提砵 ($150 \text{ }^\circ\text{C}$)→排料。

二段混炼工艺为一段混炼胶加硫黄和促进剂, 时间为 2.83 min 。

1.5 性能测试

用 GT-M2000-A 型无转子密闭模硫化试验机测试一定剪切速率下混炼胶的硫化特性, 得到胶料 t_{s2} , t_{90} , M_L 和 M_H 等数据。

硫化胶的各项性能均按相应的国家标准进行测定。

轮胎的耐久性能试验按国家标准进行, 延时试验在执行国家标准之后执行企业标准, 试验速度定为 $65 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$, 试验负荷每 10 h 递增 10% , 加载到额定负荷的 150% , 直至轮胎损坏。高速性能试验按国家标准进行, 延时试验在执行国家标准之后执行企业标准, 试验负荷为额定负荷, 试验速度每 30 min 递增 10% , 加速到 $130 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$, 直至轮胎损坏。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

橡胶粘合剂的理化分析结果见表 1。可以看出橡胶粘合剂的理化性能达到指标要求。

表 1 橡胶粘合剂理化分析结果

项 目	实测值	企业标准
外观	浅黄色粉末	浅黄色粉末或粉状
加热减量 ($105 \text{ }^\circ\text{C}$)/%	3.5	≤ 4.0
灼烧减量 ($105 \text{ }^\circ\text{C}$)/%	7.6	≤ 8.0
pH 值	9.1	7.0~11.0

2.2 小配合试验

内层帘布胶试验配方、外层帘布胶试验配方与对比配方胶料性能结果见表 2 和表 3。从表 2 和表 3 可以看出, 与对比配方胶料相比, 试验配方胶料的邵尔 A 型硬度、 300% 定伸应力稍有提高, 帘线的 H 抽出力和热空气老化后的 H 抽出力保持率明显提高; 其他性能与对比配方胶料相当。

2.3 大配合试验

将外层帘布胶和内层帘布胶试验配方进行车间大配合试验。大配合试验结果见表 4 和表 5。试验结果基本与小配合试验一致。从胶料的硫化特性看, 试验配方胶料的 M_H 值比对比配方胶料高, 说明橡胶粘合剂能够促进交联; 试验配方胶料的焦烧时间 t_5 和正硫化时间 t_{90} 比对比配方胶料有缩短的现象, 说明橡胶粘合剂中的活性基团在胶料中起到了加速硫化的作用。在硫化胶物理性能方面, 与对比配方硫化胶相比, 试验配方硫化胶的 300% 定伸应力、H 抽出力稍有提高, 热空气老化后的 H 抽出力保持率明显提高, 橡胶粘合剂不仅促进了橡胶与帘线之间的粘合, 还兼有对胶料的补强效果。

2.4 成品轮胎性能

为了进一步检验添加橡胶粘合剂的胶料的综合性能, 采用试验配方生产了 8.25-16 16PR 轮胎。成品轮胎性能结果见表 6 和表 7。

从表 6 可以看出, 试验配方轮胎各帘布层间的粘合强度也比对比配方轮胎有不同程度的提高。从表 7 可知, 试验配方较对比配方成品轮胎的耐久性能提高了 11% , 高速性能提高了 15.6% 。

2.5 经济效益分析

橡胶粘合剂用于斜交轮胎可以降低材料成本, 在配方中使用 5 份橡胶粘合剂, 配方材料成本每千克可降低 0.13 元 , 按月生产帘布胶 350 t 计算, 每年可节约 50 万元 , 同时从成品轮胎试验结果看, 轮胎的耐久性能有所提高, 从这两方面综合来看, 使用橡胶粘合剂的经济效益良好。

3 结论

1. 在以 NR 为主的外层帘布胶和内层帘布胶

表2 小配合试验胶料的硫化特性

项 目	内层帘布胶		外层帘布胶	
	对比配方	试验配方	对比配方	试验配方
门尼粘度 [ML(1+4)(100 °C)]	68.2	63.3	68.0	63.3
门尼焦烧时间(120 °C)				
t_5/min	42.13	39.60	32.97	29.77
$t_{35}-t_5/\text{min}$	8.08	8.53	7.77	7.40
硫化仪数据 (143 °C)				
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2.41	2.13	2.45	2.18
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	20.89	21.48	23.53	23.86
t_{52}/min	6.03	5.78	4.58	4.58
t_{10}/min	5.78	5.58	4.50	4.55
t_{90}/min	16.37	16.27	14.53	14.52
CIR1	6.33	6.02	5.51	5.34
CIR10	18.32	16.11	12.92	12.00

表3 小配合试验硫化胶物理性能

项 目	内层帘布胶				外层帘布胶			
	对比配方		试验配方		对比配方		试验配方	
硫化时间(143 °C)/min	20	30	20	30	20	30	20	30
邵尔 A 型硬度/度	59	61	60	61	61	61	62	62
300%定伸应力/MPa	8.3	8.6	8.2	9.2	9.9	10.4	10.6	11.1
拉伸强度/MPa	23.5	22.5	22.0	22.2	23.9	22.9	23.1	22.3
拉断伸长率/%	613	578	588	545	559	516	522	495
拉断永久变形/%	26	24	28	24	26	22	26	21
H 抽出力/N	178.0		191.4		184.4		190.0	
100 °C×24 h 老化后								
邵尔 A 型硬度/度	64		65		65		67	
300%定伸应力/MPa	10.4		10.8		12		12.6	
拉伸强度/MPa	19.9		19.4		18.6		18.2	
拉断伸长率/%	508		490		443		423	
拉断永久变形/%	23		20		18		18	
H 抽出力/N	170.0		188.6		161.2		170.3	
H 抽出力保持率/%	96		99		87		90	
100 °C×48 h 老化后								
H 抽出力/N	138.9		152.3		148.7		160.2	
H 抽出力保持率/%	78		80		81		84	

表4 大配合试验胶料的硫化特性

项 目	内层帘布胶		外层帘布胶	
	对比配方	试验配方	对比配方	试验配方
门尼粘度 [ML(1+4)(100 °C)]	72.2	68.2	69.8	73.7
门尼焦烧时间(120 °C)				
t_5/min	42.85	31.73	28.67	24.33
$t_{35}-t_5/\text{min}$	9.68	7.15	6.67	6.87
硫化仪数据(143 °C)				
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2.39	2.44	2.59	2.85
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	21.27	22.23	21.82	23.64
t_{52}/min	5.32	4.13	4.43	3.77
t_{10}/min	4.98	3.98	4.25	3.67
t_{90}/min	16.55	13.75	13.77	12.88
CIR1	6.16	5.87	6.06	5.58
CIR10	17.06	15.33	16.40	13.48

表 5 大配合试验硫化胶物理性能

项 目	内层帘布胶				外层帘布胶			
	对比配方		试验配方		对比配方		试验配方	
硫化时间(143 °C)/min	20	30	20	30	20	30	20	30
邵尔 A 型硬度/度	59	60	61	61	60	60	61	61
300%定伸应力/MPa	7.7	7.9	7.9	8.0	9.0	8.9	9.1	9.4
拉伸强度/MPa	23.5	22.0	21.6	21.8	24.1	21.2	23.0	23.1
拉断伸长率/%	629	595	596	598	584	537	573	562
拉断永久变形/%	30	27	30	26	26	18	24	20
H 抽出力/N	155.3		163.8		159.9		165.4	
100 °C×24 h 老化后								
邵尔 A 型硬度/度	64		65		63		65	
300%定伸应力/MPa	10.3		10.4		11.6		12.2	
拉伸强度/MPa	19.9		19.4		20.8		19.7	
拉断伸长率/%	506		480		478		449	
拉断永久变形/%	24		23		20		18	
H 抽出力/N	157.5		169.7		163.2		171.9	
H 抽出力保持率/%	101		104		102		104	
100 °C×48h 老化后								
H 抽出力/N	130.3		146.7		141.2		153.9	
H 抽出力保持率/%	84		90		88		93	

表 6 轮胎帘布层间粘合强度

kN · m⁻¹

帘布层	试验配方			对比配方		
	试验前	高速试验后	耐久试验后	试验前	高速试验后	耐久试验后
2-3 层	7.7	4.8	3.5	6.9	3.1	2.4
3-4 层	7.3	5.1	4.8	7.5	4.9	4.2
4-5 层	7.6	4.9	4.6	6.5	3.7	3.2
5-6 层	7.0	5.0	4.8	7.2	7.6	6.2
6-7 层	7.8	6.2	5.8	7.3	5.0	5.9
7-8 层	9.1	7.8	7.1	8.6	6.1	6.7
8-9 层	10.1	9.1	8.3	9.2	8.7	7.1

表 7 成品轮胎性能试验结果 h

项 目	试验配方	对比配方
高速性能试验时间	5.2	4.5
耐久性能试验时间	101	91

中加入 5 份橡胶粘合剂,胶-帘线的粘合性能得到改善,热空气老化后硫化胶的 H 抽出力保持率较

高,同时可降低生产成本。

2. 成品轮胎耐久性能试验表明,试验配方轮胎胎体的粘合性能优于对比轮胎。橡胶粘合剂应用在斜交轮胎帘布胶中,可达到提高产品质量的目的。

3. 橡胶粘合剂呈粉状,在车间生产配料时有粉尘飞扬,建议制造厂家对产品进行造粒,以进一步改善其在胶料中的分散及使用效果。

东洋公司推出新型 Proxes Ne 轮胎

东洋欧洲轮胎橡胶有限公司日前推出一款新型低滚动阻力轮胎——Proxes Ne 轮胎。该款轮胎采用帝人纤维有限公司的世界首创“EcoCircle”再生聚酯帘布层,这类产品具有超低滚动阻力和

良好湿路面操纵性能,同时具有噪声低和节省油耗等特征。Proxes Ne 轮胎适用的轮辋直径为 15~18 英寸,具体规格为:145/65R15, 155/60R15, 175/55R15, 185/65R15, 195/50R15, 195/65R15, 195/55R16, 205/55R16XL, 215/45R17, 225/45R18。 尚 轮