

环保型酚醛树脂在半钢子午线轮胎带束层胶中的应用

徐 凯¹, 解晓吼¹, 杨振国²

(1. 山东华盛橡胶有限公司, 山东 广饶 257300; 2. 广饶县计量测试检定所, 山东 广饶 257300)

摘要:研究环保型酚醛树脂SL-2005在半钢子午线轮胎带束层胶中的应用。结果表明:酚醛树脂SL-2005的游离酚含量低于酚醛树脂SL-3061, 环保性能更好;与酚醛树脂SL-3061相比,采用酚醛树脂SL-2005胶料的硫化特性、物理性能、工艺性能以及成品轮胎性能相当, 粘合性能提高约25%, 成本降低。

关键词:酚醛树脂; 半钢子午线轮胎; 带束层胶; 粘合性能; 成本

中图分类号: TQ330.38⁺7

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2023)08-0480-05

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2023.08.0480



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

目前轮胎工业使用的酚醛树脂主要分为3类:以苯酚和甲醛为原料合成的苯酚-甲醛树脂、以间苯二酚和甲醛为原料合成的间苯二酚-甲醛树脂、以间甲基苯酚和甲醛为原料合成的间甲酚-甲醛树脂^[1-2]。第一类通常用于补强体系,第二和第三类普遍用于粘合体系,然而间苯二酚类、间甲酚类树脂在原料端的环保监管逐渐加强,且其产品通常具有强烈刺激性气味,在使用过程中会对环境和人体产生不利影响,因此应用越来越受限制^[3-4]。据悉,国外部分轮胎企业开始使用低价且易获得的苯酚-甲醛树脂与亚甲基给予体来替代当前主流的间-甲粘合体系^[5]。环保型酚醛树脂SL-2005是一种低游离酚含量的非改性热塑性苯酚-甲醛树脂,其与亚甲基给予体六甲氧基甲基密胺(HMMM)、六亚甲基四胺等共同使用,在发挥补强作用的同时还具有良好的粘合性能^[6-7]。

本工作研究酚醛树脂SL-2005与HMMM代替酚醛树脂SL-3061与对羟基苯甲酸(POB)在半钢子午线轮胎带束层胶中的应用,探讨保持粘合性能的同时,提高环保性能和降低成本的可行性。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), STR20, 泰国泰华树胶有限公司产品;炭黑N326, 龙星化工股份有限公司产品;

作者简介:徐凯(1990—),男,山东青岛人,山东华盛橡胶有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎配方与性能研究工作。

E-mail: 805507197@qq.com

造粒氧化锌, 潍坊奥龙锌业有限公司产品;硬脂酸, 东营兴隆新材料科技有限公司产品;酚醛树脂SL-2005和SL-3061, 华奇(中国)化工有限公司产品;POB, 浙江圣效化学品有限公司产品;粘合剂RA-65(HMMM质量分数为65%), 江苏国立化工科技有限公司产品;硼酰化钴(钴质量分数为22.5%), 大连爱柏斯化工股份有限公司产品;防老剂4020和RD以及不溶性硫黄(HS-OT20), 山东尚舜化工有限公司产品;促进剂DZ, 科迈化工股份有限公司产品;防焦剂CTP, 山东阳谷华泰化工股份有限公司产品。

1.2 配方

试验配方粘合体系用酚醛树脂SL-2005/HMMM代替生产配方粘合体系酚醛树脂SL-3061/POB。

生产配方: NR 100, 炭黑N326 60, 氧化锌 10, 硬脂酸 0.5, 防老剂4020 1, 防老剂RD 1, 酚醛树脂SL-3061 1, POB 1, 硼酰化钴 0.9, 不溶性硫黄 7.5, 促进剂DZ 0.5, 防焦剂CTP 0.5。

试验配方: NR 100, 炭黑N326 52, 氧化锌 8, 硬脂酸 0.3, 防老剂4020 1, 防老剂RD 1, 酚醛树脂SL-2005 3, 粘合剂RA-65 6.15, 硼酰化钴 0.9, 不溶性硫黄 5, 促进剂DZ 0.9, 防焦剂CTP 0.3。

1.3 主要设备和仪器

X(S)M-1.5X(0-120)型实验室用密炼机和XK-160型实验室用开炼机, 青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品;BB430型和BB305型密

炼机,日本神钢集团公司产品;MV2000型门尼粘度仪和MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;RH-2000N型橡胶压缩生热试验机、GT-7004-60A型盐水喷雾试验机、GT-TCS-2000型电子拉力机、HDD-2 Shore A型硬度计,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;轮胎高速耐久试验机,青岛高测科技股份有限公司产品;LC-20A型高效液相色谱仪,日本岛津公司产品;TGA 2型热重分析仪(TGA)、ME104E型电子天平(精度为0.000 1 g),梅特勒-托利多集团公司产品;SZF-06型索氏抽提器,上海洪纪仪器设备有限公司产品;DHG-9075A型恒温干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司产品。

1.4 混炼工艺

1.4.1 小配合试验

胶料混炼分两段进行。一段混炼在1.5 L密炼机中进行,转子转速为 $70\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砷压力为25 MPa,混炼工艺:生胶→炭黑→小料→排胶($130\sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$)→薄通→下片,停放4 h;二段混炼在开炼机上进行,加料顺序为:一段混炼胶→硫黄、促进剂和防焦剂→混炼均匀→下片。

1.4.2 大配合试验

胶料混炼分4段进行。一段混炼在BB430型密炼机中进行,转子转速为 $55\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砷压力为15 MPa,混炼工艺:生胶、部分炭黑→压砷(30 s)→升降压砷1次(25 s)→提压砷(25 s)→排胶[(175 ± 5) $^{\circ}\text{C}$];二段混炼在BB430型密炼机中进行,转子转速为 $45\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砷压力为12 MPa,混炼工艺:一段混炼胶、剩余炭黑、小料→压砷(25 s)→升降压砷1次(20 s)→提压砷(20 s)→排胶[(175 ± 5) $^{\circ}\text{C}$];三段混炼在BB430型密炼机中进行,转子转速为 $45\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砷压力为12 MPa,混炼工艺:二段混炼胶、钴盐→压砷(25 s)→升降压砷1次(20 s)→提压砷(20 s)→排胶($150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下);四段混炼在BB305型密炼机中进行,转子转速为 $30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砷压力为10 MPa,混炼工艺:三段混炼胶、硫黄、促进剂和防焦剂→压砷(25 s)→升降压砷1次(25 s)→提压砷(25 s)→排胶[(110 ± 5) $^{\circ}\text{C}$]。各段混炼胶的停放时间不短于4 h。

1.5 性能测试

(1)理化性质。按照企业标准进行测试,其中软化点采用环球法测试,游离酚含量采用高效液

相色谱法测试。

(2)混炼胶性能。按照GB/T 1232.1—2016测试门尼粘度,按照GB/T 16584—1996测试硫化特性。

(3)硫化胶物理性能。按照GB/T 531.1—2008测试邵尔A型硬度,按照GB/T 528—2009测试拉伸性能,按照GB/T 529—2008测试撕裂强度,按照GB/T 1689—2014测试耐磨性能,按照GB/T 3512—2014测试耐热空气加速老化性能。

(4)成品轮胎性能。按照GB/T 4502—2016测试成品轮胎高速性能和耐久性能。

2 结果与讨论

2.1 理化性质

酚醛树脂SL-3061与SL-2005的理化性质如表1所示。

表1 酚醛树脂SL-3061与SL-2005的理化性质

项 目	SL-3061	SL-2005
外观	琥珀色颗粒	淡黄色颗粒
加热减量($60\text{ }^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$)/%	1.52	1.27
软化点/ $^{\circ}\text{C}$	99	102
游离酚质量分数/%	6.83	0.75
灰分质量分数($750\text{ }^{\circ}\text{C}$)/%	0.54	0.06

从表1可以看出,与酚醛树脂SL-3061相比,酚醛树脂SL-2005的游离酚含量明显较低,环保性能更好。

2.2 小配合试验

2.2.1 门尼粘度和硫化特性

小配合试验胶料的门尼粘度和硫化特性见表2。

表2 小配合试验胶料的门尼粘度和硫化特性

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	47	46
门尼焦烧时间 t_5 (125 $^{\circ}\text{C}$)/min	34.4	39.3
硫化仪数据(160 $^{\circ}\text{C}$)		
F_L /(dN·m)	3.8	3.2
$F_{\max}$ /(dN·m)	32.3	34.1
$F_{\max}-F_L$ /(dN·m)	28.5	30.9
t_{10} /min	1.9	1.8
t_{90} /min	11.8	12.7
$t_{90}-t_{10}$ /min	9.9	10.9

从表2可以看出,与生产配方胶料相比,试验配方胶料的门尼粘度相当,门尼焦烧时间较短,硫化速度较快。

2.2.2 物理性能

小配合试验硫化胶的物理性能见表3。

表3 小配合试验硫化胶的物理性能

项 目	试验配方	生产配方
密度/(Mg·m ⁻³)	1.179	1.187
邵尔A型硬度/度	74	72
100%定伸应力/MPa	5.1	5.3
300%定伸应力/MPa	15.3	16.6
拉伸强度/MPa	23.6	22.8
拉断伸长率/%	405	357
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	64	56
回弹值/%	46	45
压缩疲劳性能 ¹⁾		
压缩疲劳温升/℃	31.5	32.0
压缩永久变形/%	14.9	16.3
100℃×48 h热空气老化后		
邵尔A型硬度/度	77	75
100%定伸应力/MPa	7.6	7.7
拉伸强度/MPa	19.7	18.9
拉断伸长率/%	236	209
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	56	48

注:1)冲程 4.45 mm,负荷 1 MPa,频率 30 Hz,温度 55℃。

从表3可以看出,与生产配方硫化胶相比,试验配方硫化胶老化前后的拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度均提高,硬度、回弹值和压缩疲劳温升相当,压缩永久变形减小。

2.3 大配合试验

2.3.1 门尼粘度和硫化特性

大配合试验胶料的门尼粘度和硫化特性见表4。

表4 大配合试验胶料的门尼粘度和硫化特性

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	59	60
门尼焦烧时间 t_5 (125℃)/min	34.5	36.2
硫化仪数据(160℃)		
F_L /(dN·m)	3.1	3.1
F_{max} /(dN·m)	33.2	36.7
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	30.1	33.6
t_{10} /min	1.8	1.6
t_{90} /min	10.1	10.3
$t_{90}-t_{10}$ /min	8.3	8.7

从表4可以看出,与生产配方胶料相比,试验配方胶料的门尼粘度和硫化速度相当,门尼焦烧时间较长。

2.3.2 物理性能

大配合试验硫化胶的物理性能见表5。

表5 大配合试验硫化胶的物理性能

项 目	试验配方	生产配方
密度/(Mg·m ⁻³)	1.178	1.191
邵尔A型硬度/度	75	73
100%定伸应力/MPa	4.5	4.8
300%定伸应力/MPa	17.3	17.6
拉伸强度/MPa	24.4	24.2
拉断伸长率/%	408	401
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	59	59
回弹值/%	47	47
压缩疲劳性能 ¹⁾		
压缩疲劳温升/℃	28.5	31.2
压缩永久变形/%	13.8	14.8
100℃×48 h热空气老化后		
邵尔A型硬度/度	79	77
100%定伸应力/MPa	7.1	7.3
拉伸强度/MPa	20.1	19.4
拉断伸长率/%	255	227
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	52	49
抽出力/N		
老化前	525	556
100℃×24 h热老化后	511	512
10%氯化钠溶液×168 h老化后	476	479

注:同表3。

从表5可以看出:与生产配方硫化胶相比,试验配方硫化胶的物理性能基本相当;老化前抽出力较低,热老化后和盐水老化后抽出力相当。

2.4 工艺性能

2.4.1 压延工艺性能

大配合试验胶料的压延工艺性能见表6。

表6 大配合试验胶料的压延工艺性能

项 目	试验配方	生产配方
压延速率/(m·min ⁻¹)	38	38
挤出温度/℃	102	105
喂料机堆积胶温度/℃	109	110
压延辊堆积胶温度/℃	108	109
压延温度/℃	85	86
压延胶料剥离力/N		
停放1 d	15.5	14.5
停放3 d	13.0	11.0

从表6可以看出,与生产配方胶料相比,试验配方胶料的挤出温度较低,压延胶料的自粘性较好。

2.4.2 加工性能

采用试验配方胶料作为185/65R15 88H半钢子午线轮胎带束层胶进行压延,同时对压延胶料进行裁断,裁断过程中无异常,满足现场生产工艺要求,其他部位均为正常生产中的材料。成型工艺与硫化工艺正常,成品轮胎外观质量符合工厂

质量标准要求,经X光、动平衡及均一性检查均无异常,满足生产工艺需求。

2.5 成品轮胎性能

2.5.1 高速性能和耐久性能

为验证成品轮胎性能,将试验配方胶料作为185/65R15 88H半钢子午线轮胎带束层胶,试制试验轮胎,并将试验轮胎与正常生产轮胎进行高速性能和耐久性能试验对比,结果见表7。

表7 成品轮胎的高速性能和耐久性能			
累计行驶时间	试验轮胎	正常生产轮胎	指标
高速性能/min	78	79	≥60
耐久性能/h	82	82	≥34

从表7可以看出,试验轮胎与正常生产轮胎的高速性能和耐久性能相当,即在带束层胶中使用酚醛树脂SL-2005与HMMM代替酚醛树脂SL-3061与POB的粘合体系,可以满足使用要求。

2.5.2 耐氮氧老化性能

为了验证成品轮胎的耐氮氧老化性能,在室内充气(氮氧混合气体)的步入式氮氧老化房内对充气压力为340 kPa的试验轮胎与正常生产轮胎进行老化。老化后轮胎先测试强度性能,再分离出1[#]和2[#]带束层测试粘合性能,结果见表8。

表8 成品轮胎的耐氮氧老化性能		
项 目	试验轮胎	正常生产轮胎
破坏能/J	724.5	718.2
最大剥离力/N		
50 mm样品	1 431	1 442
25 mm样品	1 412	1 451
70 ℃×49 d氮氧老化后		
破坏能/J	711.6	708.4
最大剥离力/N		
50 mm样品	549	412
25 mm样品	578	402

从表8可以看出,经过氮氧老化后,试验轮胎带束层胶剥离力大于正常生产轮胎,粘合性能提高约25%。其中强度测试时,破坏能大于标准值585.1 J时,轮胎均未破坏。

2.5.3 实车路试

为了进一步验证成品轮胎的性能,进行了实车路试,测试结果见表9。

从表9可以看出,试验轮胎与正常生产轮胎均

表9 成品轮胎的实车路试

项 目	试验轮胎	正常生产轮胎
轮胎安装方案	右前轮、左后轮	左前轮、右后轮
行驶情况		
里程/km	31 000	31 000
时间/月	3	3
剩余花纹深度/mm	5.50	5.52

行驶正常,实车路试情况相当。

2.6 成本分析

由于酚醛树脂SL-2005与粘合剂RA-65均为通用产品,价格相对便宜且采购较容易。因此,在半钢子午线轮胎带束层胶中,用酚醛树脂SL-2005与HMMM代替酚醛树脂SL-3061与POB后,在保持轮胎整体性能稳定的同时,可以降低生产成本。以目前市场价格计算,每千克带束层胶成本可降低0.2元。

3 结论

环保型酚醛树脂SL-2005生产工艺成熟,技术指标符合标准要求。在半钢子午线轮胎带束层胶中用酚醛树脂SL-2005与HMMM代替酚醛树脂SL-3061与POB作为粘合体系,对胶料的加工性能、硫化特性与物理性能无不利影响,且成品轮胎性能基本保持一致,在降低成本的同时有利于环保要求和生产连续性。

参考文献:

[1] 倪海超,陈建军,薛彬彬. 环保型酚醛树脂ALNOVOL PN760在全钢载重子午线轮胎带束层胶中的应用[J]. 橡胶科技,2019,17(8): 467-471.

[2] 薛彬彬,陈建军,徐凯,等. 环保型改性间甲酚-甲醛树脂LUKATOTAC MK61在半钢子午胎带束层中应用研究[J]. 中国橡胶,2021,37(3):48-52.

[3] 张文洁. 间苯二酚树脂粘合体系在天然橡胶中的作用机理[D]. 青岛:青岛科技大学,2018.

[4] 赵之朋,马德龙,孙庆刚,等. 不同粘合树脂在粘合体系中的应用与评价研究[J]. 轮胎工业,2022,42(3):161-166.

[5] 张成. 酚醛树脂在轮胎中的应用进展[J]. 轮胎工业,2021,41(3): 195-201.

[6] 苍飞飞,贡哈,杨雄,等. 新型粘合树脂AN220理化性质的表征[J]. 橡胶工业,2022,69(1):59-63.

[7] 王彬,田可旺,刘婷,等. 无机粒子改性碳/酚醛树脂基复合材料抗烧蚀性能研究进展[J]. 塑料科技,2022,50(4):108-111.

Application of Environmental-friendly Phenolic Resin in Belt Compound of Steel-belted Radial Tire

XU Kai¹, XIE Xiaohou², YANG Zhenguo²

(1. Shandong Huasheng Rubber Co., Ltd, Guangrao 257300, China; 2. Metrological Testing and Verification Institute of Guangrao County, Guangrao 257300, China)

Abstract: The application of environmental-friendly phenolic resin SL-2005 in the belt compound of steel-belted radial tires was studied. The results showed that the free phenol content of phenolic resin SL-2005 was lower than that of phenolic resin SL-3061, and the environmental performance was better. Compared with the compound with SL-3061, the curing characteristics, physical properties and processability of the compound with SL-2005 were equivalent, and the adhesive property was improved by about 25%. Moreover, the performance of the finished tire with SL-2005 was also the same as the tire with SL-3061, but the cost was reduced.

Key words: phenolic resin; steel-belted radial tire; belt compound; adhesive property; cost

2023第20届亚太国际塑料橡胶工业展览会在青岛举办

2023年7月18—21日,2023第20届亚太国际塑料橡胶工业展览会在青岛世界博览城国际展览中心(西海岸新区)举办。

7月18日上午,举行了2022年度山东省橡胶行业综合实力50强颁奖典礼和展览会开幕式,中国石油和化学工业联合会副会长周竹叶、青岛科技大学副校长吕万翔、山东省工业和信息化厅二级巡视员吴炎、山东省橡胶协会会长张洪民等出席。

随着我国经济增长,天然橡胶市场需求持续升高,伴随中国制造业的升级和转型,对先进技术的需求会持续上升,橡塑行业也将向智能化、绿色化发展。本届展会聚焦橡塑行业最新智能装备和热点新材料,1 000多家全球优质供应商携自动化控制系统、数智化产品、科技创新成果等亮相,参展产品涵盖橡塑产业创新成果、橡胶机械及检测设备、橡胶原材料和化学品、非轮胎橡胶制品、塑料机械设备、塑料原材料及辅料等,展出面积为7万m²。橡胶轮胎行业有赛轮集团股份有限公司、山东玲珑轮胎股份有限公司、山东万达宝通轮胎

有限公司、浦林成山(山东)轮胎有限公司、东营市方兴橡胶有限责任公司、大连轮胎有限公司、山东雄鹰轮胎集团有限公司、山东省三利轮胎制造有限公司、青岛奥诺轮胎有限公司、山东昌丰轮胎有限公司、山东振泰集团有限公司、山东华盛橡胶有限公司、山东昊华轮胎有限公司、青岛福诺化工科技有限公司、山东法恩新材料科技有限公司、青岛科高橡塑机械技术装备有限公司、软控股份有限公司等企业参展。

《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》三刊编辑部受邀参展,在展会期间赠阅杂志,宣传2023年国际橡胶会议、行业技术研讨会和培训活动,推广公众号“橡胶工业传媒”和电子刊,展位观众络绎不绝。三刊编辑部新媒体平台“橡胶工业传媒”还借此次展会,采访或走访了数家企业展位,并实地走访了青岛相关重点企业。

本届展会吸引海内外观众超过7万人,参观人次超过9万,采购团85家,展会规模与品质再创新高,谱写了2023年橡塑产业高质量发展的新篇章。第21届亚太国际塑料橡胶工业展览会将于2024年7月10—13日在青岛举办。

(本刊编辑部)