

粘合树脂 PN760 在全钢载重子午线轮胎 钢丝胶中的应用

刘 君, 郭燕莉

(双钱集团股份有限公司 轮胎研究所, 上海 200245)

摘要:研究粘合树脂 PN760 在全钢载重子午线轮胎钢丝胶中的应用。结果表明:在钢丝胶中以粘合树脂 PN760 替代间苯二酚,胶料的门尼粘度增大,门尼焦烧时间缩短, t_{90} 延长;硫化胶的物理性能变化不大,粘合性能提高;成品轮胎的耐久性能提高,可减少环境污染。

关键词:粘合树脂;全钢载重子午线轮胎;钢丝胶;粘合性能

中图分类号:TQ330.38⁺7;U463.341⁺.3/.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2014)06-0349-04

全钢载重子午线轮胎钢丝胶主要采用间-甲-白或间-甲-白-钴粘合体系,该体系胶料的物理性能较好,粘合强度较大,热老化后粘合强度保持率较高^[1-2]。但是由于间苯二酚易升华,在高温下容易产生大量的刺激性烟雾,污染环境,影响车间工人的身体健康^[3],而且间苯二酚易挥发、迁移,在混炼过程中通常会导致配料不准确,过多的游离间苯二酚往往会迁移到橡胶制品表面,影响橡胶成品、半成品的质量。

粘合树脂 PN760 是一种环保型、低软化点、非自固化的改性苯酚树脂,游离苯酚质量分数不超过 0.01,在与胶料混炼过程中不产生任何刺激性气体和烟雾,大大减少了对环境的污染,被用作钢丝帘线和纤维帘线的粘合促进剂,在硫化温度下可很快与亚甲基给予体发生化学反应而起到增进粘合的作用,可替代纯间苯二酚、预分散型间苯二酚和预缩合型间苯二酚而对胶料性能不产生负面影响^[2]。本工作主要研究粘合树脂 PN760 替代间苯二酚在全钢载重子午线轮胎钢丝胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),STR20,泰国产品;炭黑

N326,江西黑猫炭黑化工股份有限公司产品;粘合树脂 PN760,美国 Allnex 公司产品;间苯二酚,国内某公司产品;钢丝帘线,规格为 $3 \times 0.20 + 6 \times 0.35$,贝卡尔特钢帘线有限公司产品。

1.2 配方

基本配方:NR 100,炭黑 N326 60,氧化锌 8,不溶性硫黄 7.5,促进剂 DZ 0.5,其他 15.95。

生产配方中加入 1 份间苯二酚;试验配方 A 中加入 1 份粘合树脂 PN760;试验配方 B 中加入 2 份粘合树脂 PN760。

1.3 主要设备和仪器

XK-160 型开炼机,无锡双象橡胶机械有限公司产品;BB430 型密炼机,日本神户制钢公司产品;XM270 型密炼机,大连橡胶塑料机械股份有限公司产品;XLB-Q 型平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品;MV2000 型门尼粘度仪和 MDR2000 型硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;H10 KS 型电子拉力机,英国 Hounsfield 公司产品;GT-7011-D 型橡胶疲劳试验机,高铁检测仪器公司产品;RH-2000 型压缩生热试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;Pyris 1 型热重(TG)分析仪,美国 Perkin Elmer 公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验

采用开炼机制备混炼胶,依次加入 NR、炭

黑、粘合树脂 PN760、小料、硫黄和促进剂。

1.4.2 大配合试验

大配合试验胶料采用密炼机分三段工艺混炼。一、二段混炼在 BB430 型密炼机中进行,转子转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,一段混炼加料顺序为:NR→炭黑→粘合树脂 PN760→排胶($150\text{ }^{\circ}\text{C}$);二段混炼加料顺序为:一段混炼胶→小料→排胶($150\text{ }^{\circ}\text{C}$)。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→排胶($100\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

1.5 性能测试

胶料性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

粘合树脂 PN760 的理化分析结果如表 1 所示。从表 1 可以看出,粘合树脂 PN760 的理化性能满足企业标准要求。

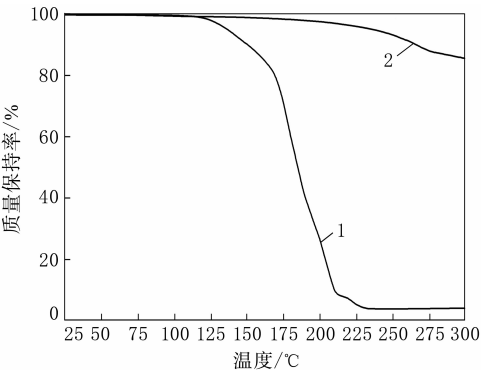
表 1 粘合树脂 PN760 的理化分析结果

项 目	实测值	指标 ¹⁾
外观	浅黄色颗粒	浅黄色颗粒
软化点(环球法)/ $^{\circ}\text{C}$	97	95~115
玻璃化温度/ $^{\circ}\text{C}$	36	28~44

注:1)企业标准 Q/LT 103018—2013。

2.2 TG 分析

间苯二酚在高温下易升华而损失,不仅污染环境,而且间苯二酚有毒,对操作人员身体健康很不利。间苯二酚和粘合树脂 PN760 的 TG 分析曲线如图 1 所示。



1—间苯二酚;2—粘合树脂 PN760。

测试条件:温度范围 25~300 $^{\circ}\text{C}$,升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

图 1 两种树脂的 TG 分析曲线

从图 1 可以看出,间苯二酚在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时开始出现质量损失,在 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时苯二酚质量已损失约 95%,这进一步说明间苯二酚在高温下升华而分解,产生大量烟雾,污染环境,损害操作人员健康。而粘合树脂 PN760 在 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内质量损失很小,说明粘合树脂 PN760 在炼胶和硫化时不会因为温度高而产生质量损失。

2.3 小配合试验

2.3.1 硫化特性

胶料的硫化特性如表 2 所示。

表 2 胶料的硫化特性

项 目	试验配方		生产配方
	A	B	
门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	60.7	63.9	57.5
门尼焦烧时间($125\text{ }^{\circ}\text{C}$)			
t_5/min	27.4	28.8	30.7
t_{35}/min	37.6	37.9	42.1
硫化仪数据($150\text{ }^{\circ}\text{C}\times 60\text{ min}$)			
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	3.55	3.99	3.43
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	59.38	61.83	60.11
t_{10}/min	5.76	5.98	5.66
t_{50}/min	10.56	12.17	10.18
t_{90}/min	26.62	30.85	24.27

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稍高,加工性能基本接近;门尼焦烧时间略有缩短,但不会引起胶料的早期焦烧; M_L 和 M_H 变化不大; t_{90} 略有延长,硫化速度稍有减慢趋势。

2.3.2 物理性能

硫化胶的物理性能如表 3 所示。

从表 3 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相差不大,说明在钢丝胶配方中可以使用粘合树脂 PN760 替代间苯二酚。采用 1 份粘合树脂 PN760 的硫化胶压缩生热低于采用 1 份间苯二酚的硫化胶,但随着粘合树脂 PN760 用量的增大,硫化胶的压缩生热有升高趋势。

2.3.3 粘合性能

硫化胶的粘合性能如表 4 所示。

从表 4 可以看出,以粘合树脂 PN760 等量替代间苯二酚,硫化胶在老化前、热空气老化和盐水老化后的 T 抽出力均提高。随着增粘树脂

表 3 硫化胶的物理性能			
项 目	试验配方		生产 配方
	A	B	
邵尔 A 型硬度/度	80	80	80
10%定伸应力/MPa	1.88	2.20	1.85
50%定伸应力/MPa	3.89	4.26	3.92
100%定伸应力/MPa	6.50	7.09	6.75
300%定伸应力/MPa	18.35	19.12	18.62
拉伸强度/MPa	25.33	24.97	24.95
拉断伸长率/%	386	361	362
拉断永久变形/%	22	22	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	64	60	57
压缩生热 ¹⁾ /℃	26.3	31.8	28.7
100℃×48 h 老化后			
邵尔 A 型硬度/度	85	86	85
10%定伸应力/MPa	2.68	3.14	2.78
50%定伸应力/MPa	6.14	6.38	6.34
100%定伸应力/MPa	11.24	11.78	11.35
拉伸强度/MPa	13.46	13.69	13.62
拉断伸长率/%	154	159	160
拉断永久变形/%	4	4	4
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	24	27	24

注:1)冲程 4.45 mm,预应力 1 MPa,温度 55℃。硫化条件为 150℃×30 min。

表 4 硫化胶的粘合性能			
项 目	试验配方		生产 配方
	A	B	
老化前			
T 抽出力/N	732	743	712
附胶率/%	90	90	90
100 ℃×48 h 老化后			
T 抽出力/N	701	714	652
附胶率/%	80	80	80
盐水 ¹⁾ 老化 7 d 后			
T 抽出力/N	679	698	635
附胶率/%	60	70	50

注:1)盐质量分数为 0.10。硫化条件为 150 ℃×30 min。

PN760 用量的增大,盐水老化后的附胶率有增大趋势,而 T 抽出力变化不大。

2.4 大配合试验

根据小配合试验结果,决定采用试验配方 A 进行大配合试验,试验结果如表 5 所示。

从表 5 可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方胶料的 t_{90} 有所延长,硫化胶的物理性能基本相当,T 抽出力增大;试验配方胶料没有产生烟雾现象,加工性能较好。

2.5 成品试验

采用试验配方 A 胶料生产 50 条 8.25R16 14PR

表 5 大配合试验结果			
项 目		试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]		57.6	55.4
门尼焦烧时间(125 ℃)			
t_5/min		28.6	30.3
t_{35}/min		39.5	41.6
硫化仪数据(150 ℃×60 min)			
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$		3.34	3.28
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$		58.73	59.26
t_{10}/min		5.69	5.52
t_{50}/min		10.48	10.36
t_{90}/min		26.36	24.65
邵尔 A 型硬度/度		80	80
10%定伸应力/MPa		1.82	1.79
50%定伸应力/MPa		3.95	3.92
100%定伸应力/MPa		6.52	6.63
300%定伸应力/MPa		18.26	18.52
拉伸强度/MPa		25.12	24.65
拉断伸长率/%		398	386
拉断永久变形/%		20	18
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		63	59
压缩生热 ¹ /℃		26.5	27.6
T 抽出力/N		724	693
附胶率/%		90	90
100 ℃×48 h 老化后			
邵尔 A 型硬度/度		85	85
10%定伸应力/MPa		2.82	2.75
50%定伸应力/MPa		6.36	6.52
100%定伸应力/MPa		11.12	11.26
拉伸强度/MPa		13.69	13.86
拉断伸长率/%		170	158
拉断永久变形/%		5	4
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		24	23
T 抽出力/N		710	663
附胶率/%		80	80
盐水 ² 老化 7 d 后			
T 抽出力/N		652	589
附胶率/%		70	50

注:同表 3 和 4。

RR9 全钢载重子午线轮胎,并从中抽取轮胎按企业标准 Q/LT 107001—2011 进行室内耐久性试验。试验条件为:试验速度 50 km·h⁻¹,充气压力 770 kPa,额定负荷 1 800 kg,负荷率由 65%逐渐增大至 200%,试验直至轮胎损坏为止。

试验轮胎和生产轮胎的累计行驶时间分别为 120.56 和 112.23 h,试验结束时轮胎状况均为胎侧脱层。可以看出,试验轮胎的耐久性能比生产轮胎有所提高。

3 结论

(1)TG 分析表明,粘合树脂 PN760 的热稳定性优于间苯二酚,特别是在 220 ℃时,间苯二酚的质量已损失约 95%,而粘合树脂 PN760 的质量仅损失约 5%。采用粘合树脂 PN760 可以避免间苯二酚在生产过程中产生大量烟雾,减少环境污染以及对操作人员健康的危害。

(2)在全钢载重子午线轮胎钢丝胶中以粘合树脂 PN760 替代间苯二酚,硫化胶的物理性能变化不大,粘合性能提高,成品轮胎的耐久性能提高。若优先考虑配方性能,建议使用 2 份粘合树

脂 PN760;但若优先考虑配方成本,1 份粘合树脂 PN760 即可满足性能要求。

参考文献:

- [1] 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.
 - [2] 黄义钢,林向阳,孙淑海,等. 环保型 Alnovol® PN759 树脂在全钢载重子午线轮胎胎圈补强带胶中的应用[J]. 轮胎工业,2007,27(11):673-675.
 - [3] 李庄,李强,诸夫强. 增粘剂 PN759 在橡胶与钢丝帘线粘合中的应用研究[J]. 世界橡胶工业,2010,37(11):11-14.
- 第 7 届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文

Application of Adhesive Resin PN760 in Steel Cord Compound of Truck and Bus Radial Tire

LIU Jun, GUO Yan-li

(Double Coin Holdings Ltd, Shanghai 200245, China)

Abstract: In this study, adhesive resin PN760 was applied to replace resorcinol in the steel cord compound of truck and bus radial tire. With PN760, the Mooney viscosity of the compound increased, the Mooney scorch time was reduced, and the t_{90} extended. The physical properties of the vulcanizates changed little, and the adhesion property was improved. The endurance performance of finished tire was improved, and environmental pollution could be reduced.

Key words: adhesive resin; truck and bus radial tire; steel cord compound; adhesion property

一种带有防爆气门嘴的防爆胎

中图分类号:TQ336.1;U463.341 文献标志码:D

由启东恒瑞防爆通讯电气有限公司申请的专利(公开号 CN 103707718A, 公开日期 2014-04-09)“一种带有防爆气门嘴的防爆胎”,涉及的带有防爆气门嘴的防爆轮胎包括内胎和外胎,其外胎包裹于内胎外部,内胎内部由多个独立气室串联成一个整体,并设有充气胎,充气胎上连接有气门嘴,气门嘴与充气胎之间设有橡胶层,在橡胶层内引出多个报警装置。本发明采用充气胎、内胎和外胎的结构,有效地保护了充气胎不被损坏,保证车辆的正常行驶;在打气过程中,报警装置可预报充气胎中气量,对延长轮胎使用寿命作用明显。

(本刊编辑部 马 晓)

天平式液压双模硫化机 定位导向装置

中图分类号:TQ330.4⁺7 文献标志码:D

由青岛盛华隆橡胶机械有限公司申请的专利(公开号 CN 103481407A, 公开日期 2014-01-01)“天平式液压双模硫化机定位导向装置”,涉及的天平式液压双模硫化机定位导向装置的机架上设有上下托板,上托板上对称设有左右上模下托面,左右上模下托面上均设有胶囊夹盘,上下托板为水平板,其间设置有直线导轨及定位导向装置。本装置彻底解决了天平式液压双模轮胎定型硫化机合模时上模左右摆动、对中性差的问题,定位导向装置使设备运行平稳、受力均匀,可延长设备寿命,并达到节能、环保、提质、降耗的目的。

(本刊编辑部 马 晓)