

粘合树脂KOTA在全钢载重子午线轮胎带束层胶中的应用

李再琴¹, 姬贝贝², 裴 昆², 王 云²

(1. 黄果树轮胎有限公司, 广西 南宁 530000; 2. 八亿橡胶有限责任公司, 山东 枣庄 277800)

摘要:研究粘合树脂KOTA在全钢载重子午线轮胎带束层胶中的应用,并与间苯二酚-甲醛粘合树脂进行对比。结果表明:在全钢载重子午线轮胎带束层胶中用粘合树脂KOTA等量替代间苯二酚-甲醛粘合树脂,胶料的门尼粘度略大,焦烧时间稍短, F_L 和 F_{max} 略高,硫化速率变化较小;硫化胶的密度、硬度、定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和钢丝帘线抽出力相差不大;胶料在混炼、压延过程中的刺激性气味基本消失,烟雾量明显减小,工艺性能良好;成品轮胎的耐久性能相当;胶料成本降低。

关键词:全钢载重子午线轮胎;带束层;粘合树脂KOTA;耐久性能;成本

中图分类号:TQ330.38⁺7;U463.341⁺.3/.6

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2020)09-0546-04

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2020.09.0546



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

目前轮胎行业镀铜钢丝与橡胶的粘合体系主要有两大类,一类是间苯二酚-甲醛-白炭黑体系;另一类是以钴盐为基础的粘合增进剂,其配方中硫黄用量较大^[1-3]。间苯二酚-甲醛-白炭黑体系中,间苯二酚在炼胶过程中受热会产生大量烟雾,对环境和工人健康造成极大危害,而且价格较高。为了解决间苯二酚冒烟问题,轮胎企业广泛使用间苯二酚-甲醛树脂、间苯二酚-乙醛树脂、间苯二酚-硬脂酸混合等替代间苯二酚-甲醛-白炭黑体系。间苯二酚-甲醛树脂中仍存在游离间苯二酚,还会产生少量烟雾,而且其具有一定的吸湿性,易于聚集结块,对自动配料系统造成损坏^[1]。

粘合树脂KOTA是一种改性的非自固化酚醛类粘合树脂,用于促进橡胶与骨架材料的粘合,可以替代间苯二酚及间苯二酚-甲醛树脂,其不含游离间苯二酚,加工过程中不冒烟、不喷霜,无毒环保。粘合树脂KOTA和亚甲基给予体(如甲醛、多聚甲醛、六亚甲基四胺、六甲氧基甲基密胺以及2-N-2-甲基-1-丙醇)反应生成热固性树脂,可以明显提高橡胶与钢丝和纤维帘线的粘合性能。本

工作研究粘合树脂KOTA在全钢载重子午线轮胎带束层胶中的应用,并与间苯二酚-甲醛粘合树脂进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),STR20,泰国产品;炭黑N326,上海卡博特化工有限公司产品;0.37+6×0.32ST钢丝帘线,江苏江阴贝卡尔特合金材料有限公司产品;粘合树脂KOTA,上海麒祥化工科技有限公司产品。

1.2 配方

生产配方:NR 100,炭黑N326 60,氧化锌 8,新癸酸钴 1,间苯二酚-甲醛粘合树脂 1.5,粘合剂RA65 4,促进剂DZ 1.3,不溶性硫黄OT20 6,其他 3.5。

试验配方以1.5份粘合树脂KOTA等量替代间苯二酚-甲醛粘合树脂,配方其他组分及用量同生产配方。

1.3 主要设备和仪器

F270型密炼机、F370型密炼机和Φ660型开炼机,大连橡塑机械股份有限公司产品;X(S)K-230型开炼机和XLD-150T型平板硫化机,青岛亿朗橡

作者简介:李再琴(1987—),男,四川达州人,黄果树轮胎有限公司工程师,学士,主要从事全钢载重子午线轮胎配方设计工作。

E-mail:929317533@qq.com

胶装备有限公司产品;UM-2050型门尼粘度仪和UR-2010SD型硫化仪,中国台湾优肯科技股份有限公司产品;LX-A型邵氏A型硬度计,江都市腾达试验仪器厂产品;3366型电子拉力机,英国英斯特朗公司产品;401A型老化箱,上海实验仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在X(S)K-230型开炼机上进行,辊温控制在 $(70\pm 5)^{\circ}\text{C}$,混炼工艺为:加入已经塑炼好的NR进行初步混炼,然后加入活性剂和防老剂等小料,待小料分散后,加入炭黑至混炼均匀后,再加入粘合树脂和钴盐,混炼均匀后,打三角包3次、割胶3次,下片。一段混炼胶停放8 h后,采用X(S)K-230型开炼机进行二段混炼,混炼工艺为:加入一段混炼胶及硫黄、促进剂和粘合剂RA65,控制辊筒温度为 $(60\pm 5)^{\circ}\text{C}$,打三角包薄通6次,使硫化剂分散均匀,下片,得到厚度大约为2 mm的胶片备用。

大配合试验胶料采用四段混炼工艺。一段混炼采用F370型密炼机,压力为0.6 MPa,转子转速为 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:NR→压压砣(30 s)→小料、炭黑→压压砣(120°C)→提压砣→压压砣(145°C)→提压砣→排胶(160°C)。二段混炼采用F370型密炼机,转子转速为 $45\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:一段混炼胶、小料和炭黑→压压砣(115°C)→提压砣→压压砣(135°C)→提压砣→排胶(155°C)。三段混炼采用F370型密炼机,转子转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:二段混炼胶→压压砣(30 s)→提压砣→压压砣(115°C)→提压砣→压压砣(145°C)→提压砣→排胶(150°C)。终炼在F270型密炼机中进行,转子转速为 $20\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压力为0.5 MPa,混炼工艺为:三段混炼胶、硫黄、促进剂和粘合剂RA65→压压砣(35 s)→提压砣(30 s)→压压砣→排胶(100°C),胶料采用 $\Phi 660$ 型开炼机出片。

胶料采用平板硫化机硫化,硫化条件为 $150^{\circ}\text{C}\times 30\text{ min}$ 。

1.5 性能测试

(1) 胶料硫化特性和物理性能均按照相应国家标准进行测试。

(2) 抽出力是由拉力机对T形试样进行抽

出测试,取5个试样的平均值,拉伸速率为 $10\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

粘合树脂KOTA和间苯二酚-甲醛粘合树脂的理化性能分别见表1和2。从表1和2可以看出,粘合树脂KOTA和间苯二酚-甲醛粘合树脂的各项理化性能均满足企业标准要求,两者在外观、软化点和pH值方面具有一致性。

表1 粘合树脂KOTA的理化性能

项 目	实测值	企业标准指标值
外观	红棕色颗粒	红褐色颗粒
软化点(环球法)/ $^{\circ}\text{C}$	103.3	90~105
加热减量($105^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$)/%	0.34	≤ 1.0
pH值(50%乙醇溶液)	4.2	4~6

表2 间苯二酚-甲醛粘合树脂的理化性能

项 目	实测值	企业标准指标值
外观	红棕色颗粒	红棕色颗粒
软化点(环球法)/ $^{\circ}\text{C}$	102.2	95~105
湿气质量分数	0.001	≤ 0.007
pH值(50%乙醇溶液)	4.9	4~6

2.2 小配合试验

2.2.1 门尼粘度和门尼焦烧时间

小配合试验胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间见表3。从表3可以看出,在全钢载重子午线轮胎带束层胶中用粘合树脂KOTA等量替代间苯二酚-甲醛粘合树脂后,胶料的门尼粘度略微增大,门尼焦烧时间稍微缩短,加工安全性略有降低,但仍然能够满足加工要求。实际生产中可通过调整混炼工艺控制胶料的门尼粘度。

表3 小配合试验胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4) 100°C]	58	56
门尼焦烧时间 t_5 (138°C)/min	8.1	10.0

2.2.2 硫化特性

小配合试验胶料的硫化特性见表4。从表4可以看出:在全钢载重子午线轮胎带束层胶中用粘合树脂KOTA等量替代间苯二酚-甲醛粘合树脂后,胶料的 F_L 和 $F_{\max}$ 略高,主要是由于粘合树脂KOTA是非自固化酚醛类缩合树脂,表面具有类似

表4 小配合试验胶料的硫化特性(150 °C)

项 目	试验配方	生产配方
$F_L/(dN \cdot m)$	5.65	5.13
$F_{max}/(dN \cdot m)$	46.6	45.4
t_{10}/min	6.5	7.2
t_{60}/min	9.8	10.2
t_{90}/min	18.91	19.89

补强树脂的支化结构,导致胶料的硬度和模量均有提高;硫化速率变化较小。

2.2.3 物理性能

小配合试验硫化胶的物理性能见表5。从表5可以看出,在全钢载重子午线轮胎带束层胶中用粘合树脂KOTA等量替代间苯二酚-甲醛粘合树脂后,硫化胶的密度、硬度、定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和钢丝帘线抽出力相差不大。

表5 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/($Mg \cdot m^{-3}$)	1.193	1.192
邵尔A型硬度/度	84	83
100%定伸应力/MPa	5.7	5.4
200%定伸应力/MPa	11.9	11.7
300%定伸应力/MPa	17.7	17.8
拉伸强度/MPa	23.5	23.1
拉断伸长率/%	435	408
撕裂强度/($kN \cdot m^{-1}$)	89	88
钢丝帘线抽出力/N	1 281	1 319
100 °C × 48 h老化后		
密度/($Mg \cdot m^{-3}$)	1.193	1.194
邵尔A型硬度/度	86	85
100%定伸应力/MPa	11.4	11.9
拉伸强度/MPa	14.9	14.5
拉断伸长率/%	185	190
撕裂强度/($kN \cdot m^{-1}$)	34	37
钢丝帘线抽出力/N	1 178	1 206

2.3 大配合试验

2.3.1 门尼粘度和门尼焦烧时间

大配合试验胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间见表6。从表6可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果具有一致性。

2.3.2 硫化特性

大配合试验胶料的硫化特性见表7。从表7可

表6 大配合试验胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	77	74
门尼焦烧时间 t_5 (138 °C)/min	8.8	9.5

表7 大配合试验胶料的硫化特性(150 °C)

项 目	试验配方	生产配方
$F_L/(dN \cdot m)$	4.95	4.54
$F_{max}/(dN \cdot m)$	44.1	43.3
t_{10}/min	7.1	7.4
t_{60}/min	10.9	10.8
t_{90}/min	21.01	20.10

以看出,大配合试验胶料的 F_L 、 F_{max} 和 t_{10} 变化趋势与小配合试验结果一致, t_{60} 和 t_{90} 略有延长。

2.3.3 物理性能

大配合试验硫化胶的物理性能见表8。从表8可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果具有一致性。

表8 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/($Mg \cdot m^{-3}$)	1.192	1.191
邵尔A型硬度/度	83	82
100%定伸应力/MPa	5.4	5.2
200%定伸应力/MPa	11.3	11.1
300%定伸应力/MPa	17.3	16.9
拉伸强度/MPa	21.5	22.1
拉断伸长率/%	408	413
撕裂强度/($kN \cdot m^{-1}$)	85	84
钢丝帘线抽出力/N	1 329	1 352
100 °C × 48 h老化后		
密度/($Mg \cdot m^{-3}$)	1.193	1.192
邵尔A型硬度/度	87	86
100%定伸应力/MPa	10.5	10.4
拉伸强度/MPa	12.9	13.2
拉断伸长率/%	179	182
撕裂强度/($kN \cdot m^{-1}$)	38	40
钢丝帘线抽出力/N	1 196	1 219

2.4 工艺性能

在全钢载重子午线轮胎带束层胶中用粘合树脂KOTA等量替代间苯二酚-甲醛粘合树脂后,胶料在混炼、压延过程中的刺激性气味基本消失,烟雾量明显减小,带束层帘布停放7 d后未发现喷霜现象,同时其他工艺性能较好。

2.5 成品轮胎性能

采用试验配方胶料试制12R22.5 18PR全钢载重子午线轮胎,并按GB/T 4501—2008《载重汽车轮胎性能室内试验方法》进行耐久性试验,试验速度为55 $km \cdot h^{-1}$,按国家标准规定行驶47 h后,每行驶10 h试验负荷增大10%,直至轮胎损坏为止。成品轮胎的耐久性试验结果如表9所示。

表9 成品轮胎耐久性试验结果

项 目	试验轮胎	生产轮胎
累计行驶时间/h	136.4	137.1
累计行驶里程/km	7 325.6	7 439.8
试验结束时轮胎状况	胎圈裂口	胎圈裂口

从表9可以看出,试验轮胎的耐久性能与生产轮胎相当,试验结束时轮胎破坏部位并非带束层位置,耐久性能达到国家标准要求。

2.6 成本分析

由于粘合树脂KOTA的价格较间苯二酚-甲醛粘合树脂低,在全钢载重子午线轮胎带束层胶中用粘合树脂KOTA等量替代间苯二酚-甲醛粘合树脂后,每千克胶料成本降低了0.65元,具有较好的经济效益。

3 结论

在全钢载重子午线轮胎带束层胶中用粘合树

脂KOTA等量替代间苯二酚-甲醛粘合树脂,胶料的门尼粘度略大,焦烧时间稍短, F_L 和 F_{max} 略高,硫化速率变化较小;硫化胶的密度、硬度、定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和钢丝帘线抽出力相差不大;胶料在混炼、压延过程中的刺激性气味基本消失,烟雾量明显减小;成品轮胎的耐久性能相当,均达到国家标准要求;同时可以降低胶料成本。

参考文献:

- [1] 杜孟成,李云峰,杨振林,等. 间苯二酚-甲醛树脂HT1005在全钢载重子午线轮胎钢丝粘合胶中的应用[J]. 轮胎工业,2014,34(4): 225-228.
- [2] 万纪君,李英哲,李卓,等. 增粘树脂对间苯二酚-甲醛-胶乳体系浸渍连续玄武岩纤维帘线/橡胶粘合性能的影响[J]. 橡胶工业,2018,65(7):756-760.
- [3] 张静,黄义钢,王越,等. 半钢子午线轮胎带束层胶配方的开发[J]. 轮胎工业,2019,39(5):290-294.

收稿日期:2020-04-10

Application of Adhesive Resin KOTA in Belt Compound of Truck and Bus Radial Tire

LI Zaiqin¹,JI Beibei²,PEI Kun²,WANG Yun²

(1. Huangguoshu Tyre Co., Ltd, Nanning 530000, China; 2. Bayi Rubber Co., Ltd, Zaozhuang 277800, China)

Abstract: The application of adhesive resin KOTA in the belt compound of truck and bus radial tire was studied and compared with resorcinol formaldehyde adhesive resin. The results showed that, by using the same amount of adhesive resin KOTA to replace the resorcinol formaldehyde adhesive resin in the belt compound of truck and bus radial tire, the Mooney viscosity of the compound was slightly higher, the scorch time was slightly shorter, F_L and F_{max} were slightly higher, and the curing rate changed little. In addition, the density, hardness, modulus, tensile strength and tear strength of the vulcanizates had little difference, and the steel cord pull-out force was at the similar level as well. However, during the process of mixing and calendaring, the pungent odor disappeared, the smoke amount decreased significantly, the processing property of the compound was good, the durability of finished tire was equivalent to that with original formulation, and the compound cost was reduced.

Key words: truck and bus radial tire; belt; adhesive resin KOTA; durability; cost

一种含多功能硫化剂的轮胎橡胶配方及其应用

由中策橡胶集团有限公司申请的专利(公布号 CN 111363209A, 公布日期 2020-07-03)“一种含多功能硫化剂的轮胎橡胶配方及其应用”,公开了一种轮胎橡胶配方,引入新型多功能硫化交

联剂WY988改进现有轮胎橡胶配方,改变胎圈护胶的交联网络结构,提高其耐热性能和动态屈挠性能进而实现轮胎胎圈耐久性能的提高。结果表明,胶料的抗硫化返原性能、性能保持率、压缩温升以及拉伸性能等指标均得到改善。

(本刊编辑部 马 晓)