

产品应用

间甲树脂 SL-3022 在全钢载重汽车子午线轮胎带束层胶中的应用

何井武, 王迎怀

(山东永盛橡胶集团有限公司, 山东 东营 257335)

摘要: 考察间苯二酚-甲醛树脂 SL-3022(以下简称间甲树脂 SL-3022)在全钢载重汽车子午线轮胎带束层胶中的应用效果。结果表明, 在带束层胶中使用间甲树脂 SL-3022 代替间苯二酚, 可解决间苯二酚的升华发烟问题; 通过调整配方, 试验胶料的各项物理性能均满足全钢载重汽车子午线轮胎的技术设计要求, 同时可降低胶料成本, 经济效益和社会效益较好。

关键词: 间苯二酚-甲醛树脂; 全钢载重汽车子午线轮胎; 带束层

在子午线轮胎钢丝粘合胶料中, 间苯二酚是间甲粘合体系的羟甲基接受体, 间甲体系赋予胶料很好的物理性能、粘合性能及热老化和盐水老化后良好的物理性能、粘合保持性能。因此, 间苯二酚成为子午线轮胎生产不可或缺的原材料之一。但是, 间苯二酚相对分子质量较低, 在一定的加工温度下会升华, 产生的烟雾对人的呼吸道有较强刺激性。虽然其毒性中等, 但在橡胶原材料中属毒性较强的品种。随着人们环保意识的增强, 对工作环境的要求也随之提高。因此, 如何解决间苯二酚的升华发烟问题成为近年来橡胶助剂行业和橡胶配方设计者研究的课题之一。部分助剂厂家考虑将间苯二酚分散到丁苯橡胶等载体中, 试图减轻间苯二酚的升华发烟现象, 但效果不明显。因为预分散的间苯二酚仍以游离态存在, 在一定的加工温度下仍会升华发烟, 不能从根本上解决间苯二酚的升华发烟问题。受酚醛增粘树脂生产反应原理的启发, 一些研究人员将间苯二酚与树脂进行接枝聚合, 并将聚合物中的游离间苯二酚含量控制得很低, 使间苯二酚升华发烟问题的得到较好解决, 取得了良好效果。

间甲树脂 SL-3022 是华奇(张家港)化工有限公司开发的具有自主知识产权的新型粘合助剂, 该产品是由间苯二酚、苯乙烯与甲醛聚合而成, 游离的间苯二酚含量为 2%~8%。以下是其在全钢载重汽车子午线轮胎带束层胶中的应用情况。

1 实验

1.1 主要原材料

间甲树脂 SL-3022, 华奇(张家港)化工有限公司产品; 粘合剂 RA-65, 常州曙光化工厂产品; 其它原材料为轮胎工业常用原材料。

1.2 设备及仪器

X(S)K-160 型开炼机、XLB-Q600×3 平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; GK255N 型密炼机、GK400N 型密炼机, 益阳橡胶机械厂产品; MV2000 型门尼粘度计、MDR2000 型流变仪、T2000 型电子拉力机, 美国埃迩法公司产品。

1.3 试样制备

小配合试验胶料在开炼机上混炼, 加料顺序为: 生胶→活性剂→炭黑→间甲树脂 SL-3022→钴盐和粘合剂 RA-65→防老剂→促进剂和硫黄→下片。

大配合试验一段、二段和三段混炼在 GK400N 型密炼机上进行, 终炼在 GK255N 型密炼机上进行。

一段混炼工艺(转子转速 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$): 生胶→压压砣 $\xrightarrow{55 \text{ s}}$ 小料、炭黑→压压砣 $\xrightarrow{55 \text{ s}}$ 清扫→压压砣 $\xrightarrow{30 \text{ s}}$ 清扫→压压砣 $\xrightarrow{45 \text{ s 或 } 160^\circ \text{C}}$ 排胶。

二段混炼工艺(转子转速 $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$): 一段

混炼胶→压压砣^{45 s}→小料、炭黑→压压砣^{30 s}→
清扫→压压砣^{50 s 或 135 ℃}→排胶。
三段混炼工艺(转子转速 25 r · min⁻¹):二段
混炼胶→压压砣^{45 s}→清扫→压压砣^{30 s}→清扫
→压压砣^{50 s 或 130 ℃}→排胶。
终炼混炼工艺(转子转速 15 r · min⁻¹):三段
混炼胶、小料→压压砣^{55 s}→清扫→压压砣^{45 s}→
清扫→压压砣^{50 s 或 100 ℃}→排胶。

1.4 性能测试
胶料各项物理性能相应按国家标准进行测试。

2 结果与讨论
2.1 小配合试验

根据美国 INDSPEC 公司(间甲树脂、间苯二酚主要生产商)专家对使用间甲树脂和 HMMM-65 使用配比的建议,结合本公司对带束层胶要求,在考虑最高性价比的前提下对小配合试验配方进行设计和试验,见表 1~3。

表 1 小配合试验胶料配方 份

组 分	生产配方	1 [#] 试验配方	2 [#] 试验配方	3 [#] 试验配方
生胶	100	100	100	100
炭黑	42	42	45	48
白炭黑	10	10	10	8
活性剂	8	8	8	8.5
HMMM-65	5	5	3	3
间苯二酚	1.5	0	0	0
间甲树脂 SL-3022	0	1.5	1.2	1
不溶性硫黄	5.2	5.2	5.5	5.5
促进剂	1.2	1.2	1.2	1.25
其它	2	2	2	2.5

表 2 小配合试验胶料物理性能

项 目	生产配方		1 [#] 试验配方		2 [#] 试验配方		3 [#] 试验配方	
门尼粘度[M L(1+ 4)100 ℃]	80		84		82		83	
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	14. 82		16. 2		15. 8		14. 63	
硫化仪数据(151 ℃)								
M_H /(dN ° m)	29. 41		25. 36		27. 26		28. 68	
M_L /(dN ° m)	2. 74		3. 07		3. 24		3. 16	
t_{10} / min	4. 44		5. 15		4. 18		5. 10	
t_{30} / min	8. 05				7. 12		8. 05	
t_{60} / min	10. 04		11. 04		10. 01		10. 51	
t_{90} / min	18. 21		20. 37		18. 01		18. 5	
t_{s2} / min	4. 08		4. 36		3. 46		4. 27	
t_{90} 时的 $\tan \delta$	0. 05		0. 05		0. 04		0. 04	
硫化时间(151 ℃)/m in	30	60	30	60	30	60	30	60
IRHD 硬度/ 度	87	87	78	76	79	78	78	79
邵尔 A 型硬度/ 度	80	81	74	74	74	76	74	77
100%定伸应力/ MPa	5. 8	5. 0	4. 4	3. 8	4. 7	4. 1	5. 0	4. 9
300%定伸应力/ MPa	19. 7	17. 7	16. 2	15. 0	17. 6	15. 9	20. 0	18. 2
拉伸强度/ MPa	21. 0	18. 9	21. 7	21. 4	20. 1	19. 8	22. 1	19. 4
拉断伸长率/ %	321	309	389	409	337	367	329	313
拉断永久变形/ %	21	14	23	18	18	11	19	12
撕裂强度/(kN ° m ⁻¹)	56		61		73		52	
回弹值/ %	47		51		48		45	
100 ℃× 48 h 老化后								
IRHD 硬度/度	89		85		86		87	
邵尔 A 型硬度/ 度	85		82		84		84	
拉伸强度/ MPa	7. 5		7. 6		6. 3		7. 9	
拉断伸长率/ %	72		75		74		82	
拉断永久变形/ %	2		2		1		2	
撕裂强度/(kN ° m ⁻¹)	19		19		11		19	

表 3 小配合试验胶料粘合力

项 目	生产配方		1 [#] 试验配方		2 [#] 试验配方		3 [#] 试验配方	
	平均值	最小值	平均值	最小值	平均值	最小值	平均值	最小值
老化前粘合力/N	1 292	1 272	1 188	999	1 246	1 163	1 299	1 180
热老化后粘合力 ¹⁾ /N	1 087	1 014	976	947	974	854	1 037	923
保持率/%	84. 1		82. 2		78. 2		79. 8	
盐水老化后粘合力 ²⁾ /N	1 128	911	1 055	961	1 108	991	1 181	1 101
保持率/%	87. 3		88. 8		88. 9		90. 9	

注: 硫化条件为 151 ℃× 40 min, 钢丝规格为 3× 0. 24/9× 0. 225+ 0. 15。1)热老化条件为 100 ℃× 48 h; 2)盐水老化条件为在含量 7%的盐水中浸渍 10 天。

从表 2 可以看出, 直接使用间甲树脂 SL-3022 等量代替间苯二酚, 配方其它组分不变, 试验配方胶料的硫化速度明显变慢, 硬度、300%定伸应力明显降低, 拉断伸长率变大, 说明间甲树脂的活性明显低于间苯二酚, 因为间苯二酚接枝树脂分子对酚羟基产生空间位阻效应, 导致酚羟基活性降低。从生产配方胶料及 2[#]和 3[#]试验配方胶料的物理性能看, 3[#]试验配方胶料物理性能除硬度较低外, 其它性能均与生产配方胶料基本接近(撕裂强度试验影响因素较多, 数据不做评判), 可以满足带束层胶的性能要求。

从表 3 可以看出, 生产配方胶料与试验配方胶料老化前粘合力基本相当, 使用间甲树脂 SL-3022 的胶料热老化粘合力保持率较使用间苯二酚胶料稍小, 但盐水老化粘合力保持率稍大于使用间苯二酚胶料。

2.2 大配合试验

根据小配合试验结果, 结合胶料的性价比最高原则, 选择 3[#]试验配方进行车间大料试验, 试验结果见表 4 和表 5。

大配合试验结果基本重现了小配合试验结果, 且试验配方胶料在生产过程中基本没有发烟现象, 进一步证明了在带束层胶中使用间甲树脂 SL-3022代替传统间苯二酚的可行性。

3 成品轮胎试验

使用间甲树脂 SL-3022 的胶料压延一批带束层帘布(用于 1[#]和 2[#]带束层), 并生产 11.00R20 和 12.00R20 轮胎各 10 条, 从中各抽取一条与正常生产的相应规格轮胎进行耐久性试验对比, 试验严格按 GB/T 4510 载重汽车轮胎耐久性试验方法(转鼓法)进行。机床对比试验结果如表 6 所示。

表 4 大配合试验结果

项 目	生产配方		试验配方	
门尼粘度 ML(1+4)100 ℃]	80		81	
门尼焦烧时间(127 ℃t ₅ /min	15. 18		14. 27	
硫化仪数据(151 ℃)				
M _H /(dN · m)	29. 41		28. 68	
M _L /(dN · m)	2. 99		3. 16	
t ₁₀ /min	4. 39		5. 01	
t ₃₀ /min	7. 58		8. 24	
t ₆₀ /min	11. 41		11. 17	
t ₉₀ /min	21. 2		19. 52	
t _{s2} /min	3. 46		4. 37	
硫化时间(151 ℃)/min	30	60	30	60
IRHD 硬度/度	86	88	82	84
邵尔 A 型硬度/度	79	79	78	76
100%定伸应力/MPa	5. 3	5. 2	4. 7	4. 9
300%定伸应力/MPa	19. 2	18. 2	18. 5	17. 6
拉伸强度/MPa	23. 1	18. 9	22. 3	20. 8
拉断伸长率/%	331	303	355	354
拉断永久变形/%	21	13	22	21
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	70		57	
回弹值/%	42		42	
100 ℃× 48 h 老化后性能				
IRHD 硬度/度	89		86	
邵尔 A 型硬度/度	94		91	
拉伸强度/MPa	6. 8		6. 3	
拉断伸长率/%	59		58	
拉断永久变形/%	4		4	
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	10		16	
回弹值/%	39		42	

表 5 大配合试验胶料粘合力

项 目	生产配方		试验配方	
	平均值	最小值	平均值	最小值
老化前粘合力/N	1 250	1 074	1 166	1 056
热老化后粘合力 ¹⁾ /N	993	937	972	958
保持率/%	79. 4		83. 3	
盐水老化后粘合力 ²⁾ /N	1 019	894	1 159	1 058
保持率/%	81. 5		99. 4	

注: 同表 3。

表 6 机床耐久性试验数据

成品轮胎	累计试验时间/min	损坏部位
11.00R20 生产轮胎	4 977	肩空
11.00R20 试验轮胎	5 478	肩空
12.00R20 生产轮胎	5 220	肩空
12.00R20 试验轮胎	5 541	肩空

按国标要求, 轮胎耐久性试验时间超过 47 h 即达到合格品要求, 超过 77 h 即达到优品要求。表 6 显示, 11.00R20 和 12.00R20 成品轮胎均达到国标优品水平; 使用间甲树脂 SL-3022 胶料生产的轮胎耐久性能均有提高, 11.00R20 轮胎提高 10.13%, 12.00R20 轮胎提高 6.09%。说明使用间甲树脂带束层胶可以使轮胎的使用寿命延长 5%~10%。

4 结语

1. 通过对配方的调整, 用间甲树脂 SL-3022 代替间苯二酚树脂的全钢载重汽车子午线轮胎带

束层胶各项指标均达到满意的结果。胶料每千克成本降低 0.3 元, 按每条 11.00R20 轮胎消耗 4.4 kg 带束层胶, 每年生产 200 万套全钢子午线轮胎计算, 每年可节约成本 $0.30 \times 4.4 \times 200$ (万套) = 264 万元人民币, 经济效益较显著。

2. 使用间甲树脂 SL-3022 的带束层胶轮胎已投产, 市场反馈良好。

3. 使用间甲树脂 SL-3022 解决了使用传统间苯二酚产生大量烟雾, 严重影响生产环境和职工身心健康的问题, 间甲树脂 SL-3022 是一种理想的环保型粘合树脂。

4. 因添加间甲树脂 SL-3022 会导致胶料的粘度偏高, 致使胶料加工过程中生热较高, 导致钢丝帘布表面喷霜, 因此, 使用间甲树脂后, 需通过配方和工艺调整, 将胶料的粘度控制在一个合理范围, 一般来讲, 在原配方胶料门尼粘度基础上下调 5 个门尼粘度值即可。

丁苯橡胶反倾销期终复审裁定

商务部 2009 年 9 月 7 日发布公告, 从今年 9 月 8 日起我国继续对原产于俄罗斯、日本和韩国的进口丁苯橡胶实施反倾销措施, 实施期限为 5 年。2003 年 9 月 9 日, 商务部曾作出决定, 对原产于上述国家的进口丁苯橡胶实施最终反倾销措施, 实施期限为 5 年。5 年后, 应国内丁苯橡胶产业界申请, 商务部决定对原产于上述国家的进口丁苯橡胶所适用的反倾销措施进行终期复审调查。商务部调查认为, 如果终止反倾销措施, 原产于上述国家的进口丁苯橡胶对中国的倾销可能继续发生, 对中国国内产业造成的损害将再度发生, 因此裁定继续实施反倾销措施。余雯

东洋公司计划在中国独资兴建轮胎厂

日本东洋橡胶公司看好中国迅猛发展的汽车工业对轮胎巨大的需求, 认为中国是仅次于北美市场的创收基地, 决定在中国独资兴建轮胎厂。

东洋公司拟将工厂厂址选在中国沿海地区,

目前选址等工作已经开始实施, 工厂计划于 2011 年年末投产, 首期工程投资约 100 亿日元, 生产规模是年产 200 万套适用于中国市场的轿车轮胎和轻型载重卡车轮胎, 预计员工约 400 人。随着市场需求的扩大, 将分阶段地增大投入。另外, 东洋公司还决定, 随着独资厂的发展, 将逐步解除其在中国的合资运营轮胎生产协议。侯建国

风神公司完成一批专用型轮胎的设计

为满足不同客户的要求, 风神轮胎股份有限公司采取品牌战略, 以设计实用型、专用型轮胎为研发重点, 近期已完成 9 个品种的实用型、专用型“短途”、“长途”系列规格轮胎设计, 这些轮胎的研发已进入模具加工阶段。

在这批已完成设计的轮胎中, 风力牌“短途”系列轮胎适用于较差路面, 花纹代号为 HN598; 风力牌和风神牌“长途”系列轮胎均适用于驱动轮, 花纹代号分别为 HN336 和 HN338, 这 3 种轮胎的规格均为 10.00R20, 11.00R20 和 12.00R20。栗红宾