

粘合树脂 PN760 在半钢子午线轮胎带束层胶中的应用

任福君,许妃娟,徐从升
(中策橡胶集团有限公司,浙江 杭州 310018)

摘要:研究粘合树脂 PN760 在半钢子午线轮胎带束层胶中的应用。结果表明:在带束层胶中以粘合树脂 PN760 替代 R-80/B-20-S 并用体系,并适当增大促进剂用量,胶料的门尼焦烧时间和 t_{90} 相当,硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率增大,粘合性能提高;成品轮胎的高速和耐久性能均超过企业标准要求,轮胎带束层间剥离强度增大,覆胶情况良好。

关键词:粘合树脂;半钢子午线轮胎;带束层胶;粘合性能

中图分类号:TQ330.38⁺7;U463.341⁺.4/.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2015)01-0040-04

目前国内半钢子午线轮胎的带束层胶配方较多采用间-甲-钴粘合体系,以保证胶料与钢丝帘线之间良好的粘合性能。间苯二酚在胶料中使用的形式较多,不论是纯间苯二酚还是预分散体,在胶料混炼过程中均会产生烟雾,污染环境,对人体健康不利。

Alnovol PN760 是一种非自固化改性酚醛树脂,可作为间-甲粘合体系中的间苯二酚给予体(亚甲基接受体)。由于该产品中游离间苯二酚质量分数很小(<0.001),因此在胶料混炼过程中不会产生间苯二酚升华现象,减小了间苯二酚在加工过程中的损失,减少环境污染。本工作研究以粘合树脂 PN760 替代预分散间苯二酚 R-80 及苯乙烯改性酚醛粘合树脂 B-20-S 在半钢子午线轮胎带束层胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),STR20,泰国产品;炭黑 N326,卡博特(中国)投资有限公司产品;粘合树脂 PN760,美国氰特公司产品;预分散间苯二酚,牌号 R-80,国内某公司产品;苯乙烯改性酚醛粘合树脂,牌号 B-20-S,美国进口产品。

1.2 试验配方

试验配方如表 1 所示。

作者简介:任福君(1969—),男,黑龙江哈尔滨人,中策橡胶集团有限公司高级工程师,学士,从事橡胶配方设计及其管理工作。

表 1 试验配方

组 分	方案编号					对比 方案
	1	2	3	4	5	
B-20-S	1.6	0	0	0	0	0.8
R-80	0	1.6	0	0	0	0.8
PN760	0	0	1.4	1.6	2.2	0

注:配方其余组分及用量为 NR 100,炭黑 60,氧化锌 7,油 1.5,增塑剂 0.2,防老剂 3,硫黄 6,促进剂 0.8,其他 7.1。

1.3 主要设备和仪器

SK-160 型开炼机,上海橡胶机械厂产品;F370 型密炼机,大连橡胶塑料机械股份有限公司产品;M200E 型门尼粘度仪,北京友深电子仪器有限公司产品;GT-2000A 型无转子硫化仪,上海诺甲仪器仪表有限公司产品;TS-2000M 型拉力试验机,台湾高铁检测仪器有限公司产品;TJR-2-PC 型轮胎高速和耐久试验机,天津久荣车轮技术有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验

调节开炼机辊距至 1.1 mm,辊温为 (45 ± 5) °C,加入生胶塑炼包辊,每 30 s 交替从左右两边 3/4 处割刀,沿辊筒均匀加入硬脂酸、氧化锌和防老剂等小料,左右 3/4 处各割刀 1 次,以恒定速率沿辊筒均匀加入约一半炭黑后,将辊距调至 1.4 mm,左右两边 3/4 处分别割刀 2 次后加入剩余炭黑,并将散落在接料盘中的炭黑和小料加入胶料中,混匀后将辊距调至 1.8 mm,左右两边 3/4 处

分别割刀 2 次后加入硫黄和促进剂,左右两边3/4处分别割刀 3 次后,辊距调至 0.8 mm,将混炼胶打荷花包纵向薄通 6 次,下片。

1.4.2 大配合试验

胶料采用两段混炼工艺,在密炼机中进行混炼。一段混炼转子转速为 $55\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶、炭黑、氧化锌、硬脂酸和防老剂→提压砣→油→提压砣→排胶($150\text{ }^{\circ}\text{C}$);二段混炼转子转速为 $20\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:一段混炼胶、硫黄和促进剂→提压砣→提压砣→排胶($100\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

1.5 性能测试

动态力学性能(DMA)采用动态粘弹谱仪测试,试验频率为 10 Hz,温度为 $-50\sim+80\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,振幅为 $120\text{ }\mu\text{m}$,拉伸模式,试样尺寸为 $40\text{ mm}\times5\text{ mm}\times1\text{ mm}$ 。

其他性能均按相应的国家或企业标准测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

粘合树脂 PN760,R-80 和 B-20-S 的理化分析结果如表 2 所示。

表 2 3 种树脂的理化分析结果

项 目	PN760	R-80	B-20-S
外观	米黄色颗粒	白色柱状	红棕色颗粒
游离间苯二酚质量分数	≤ 0.001	0.8	0.03
灰分质量分数		0.01	0.005
加热减量($80\text{ }^{\circ}\text{C}$)/%		1	
环球软化点/ $^{\circ}\text{C}$	103		105

从表 2 可以看出,粘合树脂 PN760 的游离间苯二酚含量非常低。

2.2 小配合试验

小配合试验结果如表 3~5 所示。

从表 3 可以看出:方案 2 胶料的门尼焦烧时间最短;与对比方案胶料相比,添加粘合树脂 PN760 的胶料门尼焦烧时间相当, t_{90} 延长。

从表 4 可以看出:添加 PN760 的胶料老化前后的拉伸强度和拉断伸长率均对比比方案胶料略高;随着粘合树脂 PN760 用量的增大,硫化胶的硬度增大。

从表 5 可以看出:添加增粘树脂 PN760 的胶料 H 抽出力对比比方案胶料高(方案 5 热空气老

表 3 小配合试验胶料的硫化特性

项 目	方案编号					对比 方案
	1	2	3	4	5	
门尼焦烧时间						
$t_5(127\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$	15.40	13.07	15.25	15.52	15.35	15.37
硫化仪数据						
$160\text{ }^{\circ}\text{C}\times15\text{ min}$						
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	4.15	4.00	4.34	4.26	4.54	3.97
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	41.49	49.55	47.93	50.51	48.52	47.15
t_{90}/min	9.07	8.22	8.98	10.08	9.00	7.93
$185\text{ }^{\circ}\text{C}\times4\text{ min}$						
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	3.67	3.69	3.82	4.00	3.97	3.72
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	37.26	43.13	43.18	43.41	43.66	42.89
t_{90}/min	1.68	1.47	1.80	1.82	1.80	1.55

表 4 小配合试验硫化胶的物理性能

项 目	方案编号					对比 方案
	1	2	3	4	5	
邵尔 A 型硬度/度	77	77	79	80	81	79
100%定伸应力/MPa	4.31	4.78	5.02	4.93	5.72	4.61
300%定伸应力/MPa	16.83	17.05	16.97	16.84	17.83	16.00
拉伸强度/MPa	22.34	22.47	23.87	22.82	20.93	20.65
拉断伸长率/%	401	408	465	431	410	393
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	108	120	116	121	114	121
100 $^{\circ}\text{C}\times48\text{ h}$ 老化后						
邵尔 A 型硬度/度	85	84	86	86	87	86
100%定伸应力/MPa	7.88	8.43	9.14	9.44	8.96	9.13
拉伸强度/MPa	10.85	10.81	11.30	11.15	10.78	10.07
拉断伸长率/%	127	129	129	121	125	109
撕裂强度/ ($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	40	42	44	46	43	47

注:硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}\times15\text{ min}$ 。

表 5 小配合试验硫化胶的 H 抽出力 N

项 目	方案编号					对比 方案
	1	2	3	4	5	
老化前 ¹⁾	556.8	556.3	612.8	624.7	602.4	570.9
热空气老化后						
100 $^{\circ}\text{C}\times48\text{ h}$	454.3	434.9	463.7	433.1	452.7	422.2
100 $^{\circ}\text{C}\times7\text{ d}$	286.6	227.9	368.8	264.4	240.6	262.0
盐水 ²⁾ 老化 7 d 后	307.0	281.6	290.7	286.2	271.5	251.3

注:1)硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}\times20\text{ min}$;2)盐水质量分数为 0.05,室温 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

化 7 d 的胶料除外);其中热空气老化 7 d 后方案 3 胶料的 H 抽出力最大。总体来看,方案 3 胶料的粘合性能处于较高水平。

综合各项物理性能及粘合性能,选择粘合树脂 PN760 用量为 1.4 份的方案 3 作为大配合试验配方。考虑到方案 3 胶料的正硫化时间对比比

方案胶料长,因此将促进剂用量增大 0.1 份(即为方案 6)。

2.3 大配合试验

大配合试验结果如表 6~9 所示。

从表 6 可以看出,与小配合试验结果相同,方案 6 胶料的门尼焦烧时间与对比方案胶料相当。由于方案 6 是在方案 3 的基础上增加 0.1 份促进

表 6 大配合试验胶料的硫化特性

项 目	方案 6	对比方案
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	71	68
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	15.30	15.32
硫化仪数据		
160℃×15 min		
$M_L/(dN \cdot m)$	3.24	3.34
$M_H/(dN \cdot m)$	38.46	36.95
t_{10}/min	1.95	1.80
t_{90}/min	9.03	8.97
185℃×4 min		
$M_L/(dN \cdot m)$	3.26	3.40
$M_H/(dN \cdot m)$	34.21	37.02
t_{10}/min	0.50	0.45
t_{90}/min	1.83	1.77

表 7 大配合试验硫化胶的物理性能

项 目	方案 6	对比方案
邵尔 A 型硬度/度	77	77
100%定伸应力/MPa	4.89	4.77
300%定伸应力/MPa	16.76	16.91
拉伸强度/MPa	21.08	20.25
拉断伸长率/%	442	370
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	119	117
100℃×48 h 老化后		
邵尔 A 型硬度/度	83	83
100%定伸应力/MPa	8.86	8.85
拉伸强度/MPa	10.96	10.19
拉断伸长率/%	124	113
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	38	37

注:同表 4。

表 8 大配合试验硫化胶的 H 抽出力 N

项 目	方案 6	对比方案
老化前 ¹⁾	610.2	597.0
热空气老化后		
100℃×48 h	481.3	477.5
100℃×7 d	322.6	317.5
盐水 ²⁾ 老化 7 d 后	372.6	306.4

注:同表 5。

表 9 大配合试验硫化胶的压缩生热及 DMA 数据

项 目	方案 6	对比方案
压缩疲劳试验 ¹⁾		
温升/℃	27.0	27.5
永久变形/%	14.75	15.05
DMA 数据(60℃)		
储能模量/MPa	17.38	18.81
损耗因子(tanδ)	0.080	0.078

注:1)冲程 4.45 mm,负荷 1 MPa,温度 100℃。

剂,因此正硫化时间与对比方案相近。

从表 7 可以看出,与对比方案胶料相比,方案 6 胶料老化前后的拉伸强度和拉断伸长率均略有增大,其他物理性能相近。

从表 8 可以看出,与对比方案胶料相比,方案 6 硫化胶老化前后的 H 抽出力均略有增大。

从表 9 可以看出,与对比方案胶料相比,方案 6 胶料的温升和永久变形接近,60℃时的 tanδ 相近,两种试验方法预测生热的结果一致。

2.4 成品试验

采用方案 6 胶料试制 205/65R15 94H 轿车子午线轮胎,并进行成品性能测试。

2.4.1 高速性能和耐久性能

高速性能按 Q/HZR A05102-003—2012 进行测试。试验过程中保持负荷不变,行驶速度从 42.5 km·h⁻¹开始增加,直至轮胎损坏为止。试验轮胎和对比轮胎的最高行驶速度分别为 240 和 250 km·h⁻¹,均超过了企业标准要求(≥210 km·h⁻¹)。

耐久性能按 Q/HZR A05102-003—2012 进行测试。试验过程中保持轮胎行驶速度不变(120 km·h⁻¹),轮胎负荷从 85%开始增加,直至轮胎损坏为止。试验轮胎和对比轮胎的累计行驶时间分别为 115 和 120 h,均超过了企业标准要求(≥34 h)。

2.4.2 带束层间剥离强度

分别对新胎、耐久性试验后及 8 万 km 路试后轮胎的带束层进行了剥离强度测试,试验结果如表 10 所示。

从表 10 可以看出,老化前后试验轮胎带束层间的剥离强度均比对比轮胎高。

2.4.3 轮胎路试后带束层间剥离覆胶情况

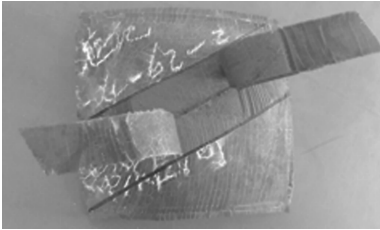
将试验轮胎与对比轮胎放至出租车上进行 8

表 10 轮胎带束层间的剥离强度 $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$

项 目	试验轮胎	对比轮胎
新胎带束层间		
老化前	8.10	7.78
100℃×48 h 老化后	5.93	4.69
耐久性试验后带束层间		
老化前	8.90	7.42
100℃×48 h 老化后	5.27	4.75
路试后带束层间		
老化前	6.20	5.10
100℃×48 h 老化后	4.71	3.84

万 km 路试后,带束层老化前后的剥离情况分别如图 1 和 2 所示。

从图 1 和 2 可以看出,试验轮胎与对比轮胎



(a) 试验轮胎



(b) 对比轮胎

图 2 路试后带束层老化后的剥离情况

带束层间老化前后的剥离覆胶情况均较好,无露钢丝现象。

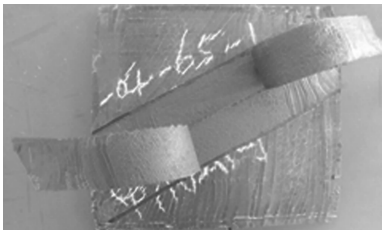
3 结论

在半钢子午线轮胎带束层胶配方中以粘合树脂 PN760 替代 R-80/B-20-S 并用体系,并适当增大促进剂用量,胶料的门尼焦烧时间和 t_{90} 相当,硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率增大,粘合性能提高,生热相当;成品轮胎的高速和耐久性能均超过企业标准要求,轮胎带束层间的剥离强度增大,覆胶完好,无钢丝露出。粘合树脂 PN760 具有价格优势,其用量可以略微降低。

收稿日期:2014-08-13



(a) 试验轮胎



(b) 对比轮胎

图 1 路试后带束层老化前的剥离情况

Application of Adhesive Resin PN760 in Belt Compound of Steel Belted Radial Tire

REN Fu-jun, XU Fei-juan, XU Cong-sheng
(Zhongce Rubber Group, Ltd, Hangzhou 310008, China)

Abstract: The application of adhesive resin PN760 in the belt compound of steel belted radial tire was investigated. The results showed that, by using PN760 to replace R-80/B-20-S blend system and increasing the addition level of accelerator properly in the belt compound, the Mooney scorch time and t_{90} of the compound changed little, the tensile strength and elongation at break of the vulcanizates increased, and the adhesion property was improved. The high speed and endurance performance of the finished tire exceeded the requirements of national standards, the peel strength between belts increased, and the molding of belt compound was good.

Key words: adhesive resin; steel belted radial tire; belt compound; adhesion property