

间苯二酚-甲醛树脂 SL3022 在全钢载重子午线轮胎带束层中的应用

冯瑞娜,高升日,刘玉成,张守昌,王勤莹
(山东恒宇橡胶有限公司,山东 东营 257335)

摘要:研究间苯二酚-甲醛树脂 SL3022 在全钢载重子午线轮胎带束层中的应用。结果表明:以间苯二酚-甲醛树脂 SL3022 替代间苯二酚树脂用于全钢载重子午线轮胎带束层胶料,钴盐用量减小,胶料的抽出力变化较小,稳定性提高,成本降低,车间工作环境改善。

关键词:全钢载重子午线轮胎;间苯二酚-甲醛树脂;粘合体系;钴盐;带束层;H 抽出力

中图分类号:U463.341+.3/.6;TQ330.38+7 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2013)08-0475-03

间苯二酚-甲醛树脂 SL3022 是用于橡胶与钢丝帘线的高效粘合促进剂,是间苯二酚和苯乙烯与甲醛的反应产物,其游离间苯二酚含量极小。目前国内全钢载重子午线轮胎带束层胶料普遍采用间苯二酚或进口间苯二酚-甲醛树脂/促进剂 HMMM/钴盐粘合体系,国内厂家为降低成本,一般都使用间苯二酚,但在炼胶温度下间苯二酚易挥发,产生刺激性烟雾不利于车间工人的身体健康。

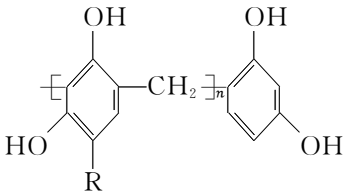
本工作研究以国产间苯二酚-甲醛树脂 SL3022 替代间苯二酚树脂,并同时降低钴盐用量用于全钢载重子午线轮胎带束层中,探讨保持胶料成本基本不变的可行性。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SMR20,马来西亚产品;氧化锌,山东邹平鑫桥锌业有限公司产品;间苯二酚-甲醛树脂 SL3022(其化学分子式如图 1 所示),华奇(张家港)化工有限公司产品;间苯二酚,日本住友公司产品;癸酸钴,韩国韩永化学公司产品;不溶性硫黄(牌号 OT20),美国富莱克斯公司产品;促进剂 HMMM,江苏宜兴国立化工科技有

限公司产品;促进剂 NOBS,镇江振邦化工有限公司产品。



R 为 H、芳烷基或苯乙烯。

图 1 间苯二酚-甲醛树脂 SL3022 的化学分子式

1.2 试验配方

试验配方如表 1 所示。

组 分	试验配方		份
	1#	2#	
炭黑 N375	46	46	45
间苯二酚-甲醛树脂 SL3022	1.5	1.5	0
间苯二酚	0	0	1.5
癸酸钴	1	0.8	1.2
促进剂 NOBS	1.4	1.4	1.2

注:配方其余组分和用量为 NR 100,白炭黑 Z175 10,氧化锌 8,硫黄 5,促进剂 HMMM 5,其他 4。

1.3 主要设备和仪器

S(X)K-160 型两辊开炼机,沈阳橡胶机械厂产品;CH400 型密炼机,上海昊华南方橡胶机械有限公司产品;F270 型密炼机,大连橡胶塑料机械股份有限公司产品;GT-M2000A 型硫化仪、GT-7080S2型门尼粘度仪和GT-TCS-2000型拉

作者简介:冯瑞娜(1986—),女,山东聊城人,山东恒宇橡胶有限公司助理工程师,学士,主要从事全钢子午线轮胎配方设计工作。

力机,台湾高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用四段混炼工艺进行混炼,一、二、三段在密炼机中进行。一段混炼加料顺序为:生胶→氧化锌、7/10 炭黑、白炭黑等配合剂→排胶(160 ℃)。二段混炼加料顺序为:一段混炼胶→3/10 炭黑、间苯二酚树脂(或间苯二酚-甲醛树脂 SL3022)、钴盐→排胶(145 ℃)。三段混炼加料顺序为:二段混炼胶→排胶(145 ℃)。四段混炼在两辊开炼机上进行,混炼工艺为:三段混炼胶→硫黄、促进剂、粘合剂等→排胶(低于 95 ℃)。

1.5 性能测试

各项性能均按相应国家和企业标准测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

间苯二酚-甲醛树脂 SL3022 的理化分析结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出,间苯二酚-甲醛树脂 SL3022 的各项理化分析结果均符合指标要求。

2.2 硫化特性

试验配方和生产配方胶料的硫化特性如表 3 所示。

从表 3 可以看出,与生产配方胶料相比,试验配方胶料虽然增加了促进剂 NOBS 用量,但硫化

表 2 间苯二酚-甲醛树脂 SL3022 的理化分析结果

项 目	实测值	指标 ¹⁾
外观	红棕色颗粒	红棕色颗粒
湿度/%	0.1	≤1.0
软化点/℃	101.3	95.0~109.0
pH 值(质量分数为 0.5 的乙醇溶液)	5.0	4.0~6.0

注:1)为华奇(张家港)化工有限公司企业标准。

表 3 试验配方和生产配方胶料的硫化特性

项 目	试验配方		生产配方
	1 [#]	2 [#]	
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	74.4	73.8	73.3
门尼焦烧时间(127 ℃)/min	21.9	26.8	19.5
硫化仪数据(151 ℃)			
M _L /(dN·m)	2.7	2.6	2.6
M _H /(dN·m)	26.9	25.4	26.9
t ₁₀ /min	5.75	6.28	5.02
t ₉₀ /min	23.60	23.78	20.52

速度较慢,焦烧时间延长,最小转矩基本不变,但 2[#] 试验配方胶料的最大转矩略有降低。说明间苯二酚-甲醛树脂 SL3022 具有延缓胶料硫化的作用,但硫化速度延缓和焦烧时间延长有利于粘合界面铜多硫键的形成,对提高粘合效果有利。

2.3 物理性能

试验配方和生产配方胶料的物理性能如表 4 所示。

从表 4 可以看出:与生产配方胶料相比,试验

表 4 试验配方和生产配方胶料的物理性能

项 目	试验配方								生产配方			
	1 [#]				2 [#]							
硫化时间(151 ℃)/min	20	30	40	60	20	30	40	60	20	30	40	60
邵尔 A 型硬度/度	75	77	79	79	72	74	75	76	73	74	74	75
100%定伸应力/MPa	4.5	5.0	4.8	5.2	4.5	4.9	5.0	4.8	4.1	4.3	4.9	4.9
300%定伸应力/MPa	17.5	18.9	17.9	17.3	18.4	18.3	18.1	17.0	18.9	18.6	18.7	19.2
拉伸强度/MPa	23.7	22.6	22.0	21.8	24.1	23.8	23.2	21.2	26.2	26.6	23.6	23.6
拉断伸长率/%	402	373	352	330	395	390	350	322	413	414	372	368
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		54				48				51		
抽出力 ¹⁾ /N		1 459				1 336				1 430		
100 ℃×48 h 老化后												
邵尔 A 型硬度/度	81	82			81	81			81	82		
100%定伸应力/MPa	9.9	9.4			10.7	10.1			10.8	10.5		
拉伸强度/MPa	15.9	11.0			15.7	12.8			17.0	18.4		
拉断伸长率/%	159	114			145	123			159	167		
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		22.2				22.8				30.7		
抽出力 ¹⁾ /N		1 232				1 332				1 366		

注:1)钢丝帘线规格为 3+9+15×0.175+0.15。

配方胶料的 300%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率均减小,但都在粘合配方技术指标要求范围内;1[#] 试验配方胶料的撕裂强度和抽出力增大,2[#] 试验配方胶料减小。

从表 4 还可以看出,老化后 2[#] 试验配方胶料抽出力保持率较大。结合带束层胶料性能要求综合分析来看,2[#] 试验配方胶料钴盐用量较小,钴盐用量减小有利于提高老化后抽出力保持率,由于钴盐既是粘合增进剂,又能促进胶料老化,因此钴盐用量较小的 2[#] 试验配方胶料的综合性能更好。

2.4 工艺性能

与生产配方胶料相比,由于间苯二酚-甲醛树脂 SL3022 中游离的间苯二酚含量较小,试验配方胶料在混炼、压延过程中的刺激性气味基本消失、烟雾量明显减小,其他工艺性能效果也较好。

2.5 投产后胶料快检抽出力

结合上述试验结果,将 2[#] 试验配方投入生产,投产后对胶料快检的抽出力指标进行了跟踪。胶料快检抽出力数据如表 5 所示。

从表 5 可以看出,与生产配方胶料相比,钴盐用量减小的 2[#] 试验配方胶料的抽出力平均值提高了 5.47%,标准偏差较小。说明添加间苯二酚-

表 5 胶料快检的抽出力数据

抽出力	2 [#] 试验配方	生产配方
平均值/N	1 421.3	1 347.5
标准偏差	88.73	107.56

甲醛树脂 SL3022 后胶料的抽出力较稳定。

2.6 成本分析

与生产配方相比,2[#] 试验配方的钴盐用量减小,每千克胶料节约成本约 0.24 元,经济效益较可观。

3 结论

(1)与生产配方胶料相比,试验配方胶料的 300%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率均减小,但都在粘合配方技术指标要求范围内;1[#] 试验配方胶料的撕裂强度和抽出力增大,2[#] 试验配方胶料减小。

(2)与生产配方胶料相比,2[#] 试验配方胶料虽然钴盐用量减小,但胶料快检的抽出力平均值提高了 5.47%,标准偏差较小。

(3)与生产配方胶料相比,2[#] 试验配方中钴盐用量减小,每千克胶料节约成本约 0.24 元,经济效益较可观。

第 17 届中国轮胎技术研讨会论文

Application of Resorcinol-formaldehyde Resin SL3022 in Belt of Truck and Bus Radial Tire

FENG Rui-na ,GAO Sheng-ri ,LIU Yu-cheng ,ZHANG Shou-chang ,WANG Qin-xuan

(Shandong Hengyu Rubber Co. ,Ltd,Dongying 257335,China)

Abstract: The application of resorcinol-formaldehyde resin SL3022 in the belt of truck and bus radial tire was investigated. The results showed that, by using SL3022 instead of resorcinol resin in the belt compound, the needed amount of cobalt salt decreased, the pull-out force of the compound changed little, the adhesion stability increased, the cost reduced, and the work environment was improved.

Key words: truck and bus radial tire; resorcinol-formaldehyde resin; adhesion system; cobalt salt; belt; pull-out force

启事 “兴达杯”第 7 届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会定于 2013 年 9 月 12—14 日在陕西省西安市召开,会议主题为以新型骨架材料助橡胶行业绿色发展。欢迎广大读者参会。