

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

杜孟成, 李云峰, 杨振林, 孔素娟

(国家橡胶助剂工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

摘要:研究国产间苯二酚-甲醛树脂 HT1005 在全钢载重子午线轮胎钢丝粘合胶中的应用, 并与普通间苯二酚和进口同类产品 B-20-S 进行对比。结果表明:以 HT1005 树脂替代间苯二酚用于钢丝粘合胶中, 胶料的门尼焦烧时间和 t_{90} 延长, 硫化胶的物理性能和粘合性能提高, 可有效解决胶料在加工过程中的冒烟问题, 减少环境污染; 加入 HT1005 树脂的胶料综合性能与加入 B-20-S 树脂的胶料基本相当。

关键词:间苯二酚-甲醛树脂; 全钢载重子午线轮胎; 钢丝粘合胶; 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)04-0225-04

间苯二酚是增进镀铜钢丝帘线与橡胶间粘合作用的一种重要添加剂, 被广泛用于橡胶与骨架材料的粘合体系中。间苯二酚在炼胶过程中受热会产生大量烟雾, 对环境和工人的健康造成极大危害。早期为了解决间苯二酚冒烟问题, 人们开发出简单的间苯二酚-甲醛树脂, 但是, 由于该树脂中仍存在游离的间苯二酚, 因此还会产生烟雾, 而且这些产品具有一定的吸湿性, 易于聚集结块并对自动配料系统造成损坏。

为了给轮胎客户提供高质量、低成本的解决方案, 山东阳谷华泰化工股份有限公司开发出极低游离间苯二酚含量且不具有吸湿性的苯乙烯改性间苯二酚-甲醛树脂 HT1005。本工作主要研究 HT1005 树脂在全钢载重子午线轮胎钢丝粘合胶中的应用, 并与普通间苯二酚和进口同类产品进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), SCR5, 云南农垦集团有限责任公司产品; 间苯二酚-甲醛树脂 HT1005、防焦剂 CTP、不溶性硫黄和促进剂 DZ-80, 山东阳谷华

泰化工股份有限公司产品; 间苯二酚-甲醛树脂 B-20-S, 进口产品; 间苯二酚, 国内某公司产品。

1.2 配方

基本配方: NR 100, 炭黑 N326 55, 活性剂 10, 防老剂 4020 2, 防焦剂 CTP 0.2, 间苯二酚-甲醛树脂(变品种) 2.5(或间苯二酚 2), 不溶性硫黄 5, 促进剂 DZ-80 1, 其他 8.75。

1[#] 试验配方中加入间苯二酚-甲醛树脂 HT1005; 2[#] 试验配方中加入间苯二酚; 3[#] 生产配方中加入间苯二酚-甲醛树脂 B-20-S。

1.3 主要设备和仪器

XK-160 型开炼机, 大连诚信橡塑机械有限公司产品; XSM-1/10~120 型密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; GK255N 型密炼机, 益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品; GK400 型密炼机, 德国克虏伯公司产品; HS-100T-RTMO 型平板硫化机, 佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品; MV2000 型门尼粘度计和 MDR2000 型无转子硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; GT-7017-M 型老化试验箱, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品; AGS-5KNJ 型万能拉力试验机, 岛津仪器(苏州)有限公司产品; 热重(TG)分析仪, 梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司产品。

作者简介:杜孟成(1973—), 男, 山东聊城人, 国家橡胶助剂工程技术研究中心高级工程师, 学士, 主要从事橡胶助剂的研发、应用和科研管理工作。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验

胶料采用三段混炼工艺进行混炼。一段和二
段混炼均在 XSM-1/10~120 型密炼机中进行,一
段混炼转子转速为 $60\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,加料顺序为:
NR、塑解剂→部分炭黑、氧化锌、硬脂酸、防老剂
等→剩余炭黑→排胶 $[(145\pm5)\text{ }^{\circ}\text{C}]$;二段混炼转
子转速为 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,加料顺序为:一段混炼
胶→间苯二酚-甲醛树脂(或间苯二酚)→排胶
 $[(115\pm5)\text{ }^{\circ}\text{C}]$;三段混炼在开炼机上进行,混炼
工艺为:二段混炼胶→促进剂、不溶性硫黄、防焦
剂→左右各割3刀,薄通4次,打4个卷后下片。

1.4.2 大配合试验

胶料采用三段混炼工艺进行混炼。一段和二
段混炼均在 GK400 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、塑解
剂→氧化锌、硬脂酸、防老剂等→炭黑→排胶($160\text{ }^{\circ}\text{C}$),挤出下片;二段混炼工艺为:一段混炼胶、间
苯二酚-甲醛树脂→提压砣2~3次→排胶($140\text{ }^{\circ}\text{C}$),挤出下片;三段混炼在 GK255N 型密炼机中
进行,转子转速为 $20\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:二段
混炼胶→不溶性硫黄、促进剂、防焦剂→提压砣
3~4次→排胶($100\text{ }^{\circ}\text{C}$),压片机翻炼出片。

1.5 性能测试

各项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

间苯二酚-甲醛树脂 HT1005 和 B-20-S 的理
化分析结果如表 1 所示。

表 1 间苯二酚-甲醛树脂的理化分析结果			
项 目	实测值		企业标准
	HT1005	B-20-S	
外观	红棕色颗粒	红棕色颗粒	红棕色颗粒
软化点(环球法)/ $^{\circ}\text{C}$	103	104	99~109
加热减量($105\text{ }^{\circ}\text{C}$)/%	0.3	0.4	≤ 0.7
游离酚质量分数 $\times 10^2$	2.7	3.0	≤ 5.0

从表 1 可以看出,两种间苯二酚-甲醛树脂的
理化性能均符合企业标准要求。

间苯二酚和间苯二酚-甲醛树脂的 TG 分析
曲线如图 1 所示。

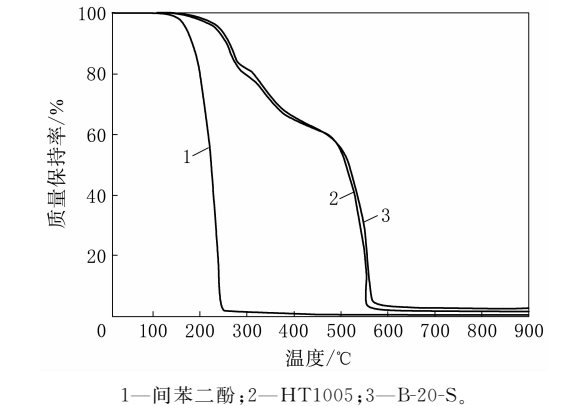


图 1 间苯二酚和间苯二酚-甲醛树脂的 TG 分析曲线

从图 1 可以看出,间苯二酚-甲醛树脂
HT1005 和 B-20-S 较为明显的热质量损失均出
现在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,而间苯二酚从 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时就开始
有明显的质量损失,说明如果混炼温度达到 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$,间苯二酚就会发生升华而出现质量损失、冒烟
现象,从而影响操作人员的身体健康。

2.2 小配合试验

小配合试验胶料的硫化特性如表 2 所示。

项 目	配方编号		
	1#	2#	3#
门尼粘度 $[\text{ML}(1+4)100\text{ }^{\circ}\text{C}]$	35.4	36.5	37.2
门尼焦烧时间($127\text{ }^{\circ}\text{C}$)/min			
t_5	16.45	15.75	16.65
t_{35}	26.62	23.67	27.37
硫化仪数据($151\text{ }^{\circ}\text{C}$)			
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.08	1.10	1.21
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	21.64	23.23	21.84
t_{10}/min	3.55	3.42	3.58
t_{50}/min	10.06	8.18	9.72
t_{90}/min	23.88	21.00	23.63
$t_{90}-t_{10}/\text{min}$	20.33	17.58	20.05

从表 2 可以看出,与间苯二酚相比,加入间苯
二酚-甲醛树脂的胶料门尼焦烧时间和 t_{90} 延长,
硫化速度略有减慢,交联密度(M_H)减小。
HT1005 树脂与 B-20-S 树脂相比,胶料的门尼焦
烧时间相当,硫化速度相差不大。HT1005 树脂
胶料的门尼粘度比 B-20-S 树脂胶料稍低,这与
 M_L 反映的趋势基本相同。门尼粘度低,焦烧时
间长,胶料的流动性好,有利于胶料渗入钢丝帘
线中。

小配合试验硫化胶的物理性能如表 3 所示。

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
硫化胶性能(151 ℃×30 min)			
邵尔 A 型硬度/度	77	77	77
100%定伸应力/MPa	4.7	4.2	4.5
300%定伸应力/MPa	19.3	18.2	18.4
拉伸强度/MPa	25.3	24.0	24.2
拉伸伸长率/%	402	403	388
拉伸永久变形/%	26	24	25
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	42	38	40
100 ℃×48 h 老化后			
100%定伸应力/MPa	8.4	8.1	8.6
拉伸强度/MPa	14.9	14.1	13.9
拉伸伸长率/%	160	163	153
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	18	17	17

从表 3 可以看出,与间苯二酚相比,加入间苯二酚-甲醛树脂的硫化胶定伸应力较大,有利于轮胎在使用过程中保持橡胶与钢丝帘线的粘合性能。两种间苯二酚-甲醛树脂硫化胶的拉伸强度和撕裂强度相当,且均略高于间苯二酚硫化胶。

钢丝 H 抽出力是表征橡胶与钢丝帘线粘合性能的一项重要指标。小配合试验胶料与钢丝帘线的粘合性能如表 4 所示。

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
老化前 ¹⁾			
H 抽出力 ²⁾ /N	590.2	525.6	578.3
附胶率/%	100	100	100
100 ℃×48 h 老化后			
H 抽出力 ²⁾ /N	407.6	386.6	402.5
附胶率/%	90	85	90
盐水 ³⁾ 老化 48 h 后			
H 抽出力 ²⁾ /N	391.5	376.9	396.6

注:1)硫化条件为 151 ℃×30 min;2)钢丝帘线规格为 7×4×0.20,埋胶深度为 12.5 mm;3)盐质量分数为 0.1。

从表 4 可以看出:老化前两种间苯二酚-甲醛树脂硫化胶的 H 抽出力相当,且均高于间苯二酚硫化胶,3 种硫化胶的附胶率相同;老化后两种间苯二酚-甲醛树脂硫化胶的 H 抽出力相当,附胶率相同,且均高于间苯二酚硫化胶。

2.3 大配合试验

为进一步研究间苯二酚-甲醛树脂 HT1005 在全钢载重子午线轮胎钢丝粘合胶中的应用效果,我研究中心与国内某轮胎公司合作进行了大

配合试验。加入 HT1005 树脂的胶料在混炼过程中没有产生冒烟现象,改善了车间的工作环境。大配合试验结果如表 5 所示。

表 5 大配合试验结果		
项 目	1 [#] 试验配方	生产配方
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	15.57	15.64
硫化仪数据(151 ℃)		
M_L /(dN·m)	2.59	2.64
M_H /(dN·m)	29.25	29.33
t_{10} /min	2.56	2.42
t_{90} /min	16.53	16.27
$t_{90}-t_{10}$ /min	13.97	13.85
硫化胶性能(151 ℃×30 min)		
邵尔 A 型硬度/度	76	76
100%定伸应力/MPa	4.1	4.1
300%定伸应力/MPa	21.7	21.6
拉伸强度/MPa	24.1	23.3
拉伸伸长率/%	442	459
拉伸永久变形/%	20	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	74	74
H 抽出力 ¹⁾ /N	1 081	1 069
100 ℃×48 h 老化后		
100%定伸应力/MPa	7.7	7.6
拉伸强度/MPa	15.3	15.1
拉伸伸长率/%	220	235
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	33	31
H 抽出力 ¹⁾ /N	936	913

注:1)钢丝帘线规格为 3+9+15×0.175+0.15,埋胶深度为 12.5 mm。

从表 5 可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

2.4 成品试验

采用 1[#] 试验配方胶料试制 11.00R20 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·h⁻¹,按国家标准行驶 47 h 后每行驶 10 h 试验负荷增加 10%,直至轮胎损坏为止。成品轮胎的耐久性试验结果如表 6 所示。

表 6 成品轮胎的耐久性试验结果		
项 目	试验轮胎	生产轮胎
累计行驶时间/h	109.35	107.68
累计行驶里程/km	6 212.34	6 149.52
试验结束时轮胎状况	胎肩脱层	胎肩脱层

从表 6 可以看出,试验轮胎的耐久性能优于生产轮胎,且达到国家标准要求。

3 结论

(1)国产间苯二酚-甲醛树脂 HT1005 与普通间苯二酚相比,能够有效解决胶料在混炼及加工过程中产生的冒烟现象,减少环境污染。

(2)以间苯二酚-甲醛树脂 HT1005 替代间苯

二酚用于全钢载重子午线轮胎钢丝粘合胶中,硫化胶的粘合性能及耐老化性能优异,完全可以达到国外领先产品水平,为橡胶行业增粘树脂的使用提供了一个良好的选择。

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 Resorcinol-Formaldehyde Resin HT1005 in Steel Cord Bonding Compound of Truck and Bus Radial Tire

DU Meng-cheng, LI Yun-feng, YANG Zhen-lin, KONG Su-juan

(National Engineering Technology Research Center for Rubber Chemicals, Yanggu 252300, China)

Abstract: The application of domestic resorcinol-formaldehyde resin HT1005 in the steel cord bonding compound of truck and bus radial tire was investigated and compared to common resorcinol and imported resorcinol-formaldehyde resin B-20-S. The results showed that, by using HT1005 resin to replace resorcinol in the steel cord bonding compound, the Mooney scorch time and t_{90} of the compound were extended, the physical properties and adhesion property of the vulcanizate were improved, and the smoking problem of the compound during processing could be solved. The comprehensive properties of compound by adding HT1005 resin were similar to those by adding imported B-20-S resin.

Key words: resorcinol-formaldehyde resin; truck and bus radial tire; steel cord bonding compound; adhesion property

国内外简讯 6 则

△2014年2月13日,天津赛象科技股份有限公司获得首批国家级知识产权示范企业殊荣。该公司表示今后将继续按照国家知识产权示范企业创建要求,进一步完善知识产权管理体系,不断提升知识产权创造、运用、保护与管理的水平,显著提升知识产权战略管控水平,增强市场竞争力。

(本刊讯)

△益阳橡胶塑料机械集团有限公司2013年实现营业收入83 710万元,利润2 708万元,出口交货值20 401万元,同比增长分别为33.94%,27.82%和409.15%,其中超额完成公司销售收入年度目标任务,创历史最好成绩。

(本刊讯)

△在贵州省2013年节能技术改造中央财政奖励项目财政奖励计划中,贵州轮胎股份有限公司能量系统优化项目获得319万元财政奖励资金。该项目总投资6 410.47万元,至2014年年底全部改造完工后,每年可减少耗标煤量17 454 t,节电158万kW·h,减少二氧化碳排放量

46 862 t,总节能量为1.77万t标煤。

(本刊讯)

△为扩大生产能力,提高生产效率,赛轮股份有限公司决定对密炼车间进行改扩建。该公司将投资2.4亿元在现有厂区内实施三期扩建项目。项目占地面积为12 284 m²,新建生产厂房和仓库各一处,建成8条炼胶生产线以及辅助生产系统等,形成终炼胶年产能9万t。

(本刊讯)

△米其林北美公司将在2014年3月4—8日的美国内华达州拉斯维加斯 ConExpo 贸易展上推出米其林 X Crane⁺ 和米其林 X-Super Terrain⁺ 新规格工程机械轮胎,以满足建筑业的需求。

MTD(www.moderntiredealer.com),2014-03-05

△美国商务部通过国际贸易管理机构对中策橡胶集团有限责任公司工程机械轮胎征收112%的反倾销税。作为杭州中策橡胶有限公司更名后的公司,中策橡胶集团有限责任公司需要承担与原公司相同的税务责任。

MTD(www.moderntiredealer.com),2014-02-12