

功能树脂在带束层骨架材料粘合胶中的应用

赵之朋^{1,2},徐霄平^{1,2},俞正洲^{1,2},郭虎^{1,2},刘玉帅^{1,2}

(1. 山东阳谷华泰化工股份有限公司, 山东 阳谷 252300; 2. 国家橡胶助剂工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

摘要:研究功能树脂在带束层骨架材料粘合胶中的应用。结果表明:加入功能树脂胶料的门尼焦烧时间缩短,交联密度减小,硫化速度减慢,抗硫化返原性能提高;当间苯二酚用量减小时,加入适量功能树脂可以提高硫化胶的拉伸性能和撕裂强度,胶料的钢丝抽出力保持在正常生产配方胶料水平;当间苯二酚和功能树脂用量分别为0.5和1份时,胶料的综合性能最佳。

关键词:功能树脂;间苯二酚;粘合胶;硫化特性;物理性能;粘合性能

中图分类号:TQ330.38⁺7/⁺9

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2022)08-0486-04

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2022.08.0486



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

在轮胎、输送带和胶管等橡胶制品的加工过程中,需要添加一种或多种具有反应活性的化学物质,使橡胶与纤维织物或带束层骨架材料在硫化温度下可以发生化学键合,这类化学物质就是键合剂,或称粘合剂。由于粘合剂是在混炼时随其他助剂直接加入胶料中,因此又称为添加型直接粘合剂^[1-2]。

在橡胶工业中最常用的直接粘合剂主要有钴盐、间-甲-白、间-甲-白-钴和三嗪等粘合体系。粘合体系对橡胶制品性能的影响至关重要,包括胶料的物理性能以及橡胶与带束层骨架材料的粘合性能^[3-5]。橡胶与带束层骨架材料之间的传统粘合体系为间苯二酚-甲醛给予体树脂,但因游离的间苯二酚在加工过程中易升华,对人体造成伤害,因此近年来出现了一些可替代间苯二酚的新型树脂,它们在加工过程中不会产生有毒气体^[6-11]。

本工作研究低聚多烯酸聚酯功能树脂(简称功能树脂)替代间苯二酚在带束层骨架材料粘合胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),印度尼西亚产品;功能树脂[牌

作者简介:赵之朋(1983—),男,山东聊城人,山东阳谷华泰化工股份有限公司工程师,学士,主要从事橡胶助剂的应用性能评价和分析工作。

E-mail:zpz18863000515@163.com

号LSR-395,外观呈黄色粉末状,软化点 $\geq 50\text{ }^{\circ}\text{C}$,加热减量($65\text{ }^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$) $\leq 1\%$ 、间苯二酚母胶粒R-80(80%间苯二酚,20%特种橡胶与分散剂)、亚甲基给予体HMMM-55、不溶性硫黄HD OT20-80和促进剂DZ-80,山东阳谷华泰化工股份有限公司产品;新癸酸钴,山东阳谷福泰化工有限公司产品;镀黄铜钢丝帘线,规格为 $3\times 0.20+6\times 0.35\text{HT}$,贝卡尔特钢帘线有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方见表1。

表1 试验配方

组 分	配方编号						
	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7
功能树脂	0	1	1.5	1	1.5	1	1.5
间苯二酚	1.5	1.5	1.5	1	1	0.5	0.5

注:配方其余组分及用量为NR 100,炭黑N330 55,氧化锌(ZnO-80) 10,新癸酸钴 0.8,亚甲基给予体HMMM-55 4.5,防老剂4020 1.5,不溶性硫黄HD OT20-80 6.5,促进剂DZ-80 1.5。V1为正常生产配方。

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;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型门尼粘度仪和MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;3365型万能电子拉力试验机,美国英斯特朗公司产品;GT-

7017-M型老化试验箱,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 混炼工艺

胶料采用3段混炼工艺。一段和二段混炼均在密炼机中进行,转子转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。一段混炼工艺为:NR→炭黑N330、小料、新癸酸钴、功能树脂,混炼275 s→排胶[(150±3) °C];二段混炼工艺为:一段混炼胶混炼180 s→排胶[(125±3) °C];三段混炼在开炼机上进行,加入间苯二酚、亚甲基

给予体HMMM-55、不溶性硫黄HD OT20-80、促进剂DZ-80等,胶料停放待测。

1.5 性能测试

各项性能均按照相应的国家或企业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

功能树脂对胶料硫化特性的影响见表2。

表2 功能树脂对胶料硫化特性的影响

项 目	配方编号						
	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	52	54	53	54	56	52	58
门尼焦烧时间 t_5 (127 °C)/min	22.73	21.02	20.64	20.62	20.58	21.88	20.98
151 °C硫化仪数据							
F_L /(dN·m)	1.72	1.77	1.76	1.72	1.91	1.65	1.93
F_{\max} /(dN·m)	30.23	30.15	30.10	29.14	28.86	27.00	27.68
$F_{\max} - F_L$ /(dN·m)	28.51	28.38	28.34	27.42	26.95	25.35	25.75
t_{s2} /min	3.82	3.77	3.70	3.67	3.86	4.56	4.42
t_{10} /min	4.73	4.62	4.58	4.61	4.78	5.36	5.23
t_{30} /min	7.15	7.04	7.02	7.42	7.68	8.34	8.21
t_{60} /min	9.70	9.66	9.71	10.19	10.62	11.27	11.20
t_{90} /min	15.72	15.76	15.86	16.46	17.18	17.61	17.60
$t_{90} - t_{10}$ /min	11.00	11.14	11.28	11.85	12.40	12.25	12.37
t_{100} /min	27.09	27.50	27.33	27.82	29.30	28.86	28.38
$t_{R97}^{1)}$ /min	39.87	39.93	39.90	41.68	41.47	42.38	41.92
185 °C硫化仪数据							
F_L /(dN·m)	1.57	1.6	1.56	1.56	1.73	1.49	1.74
F_{\max} /(dN·m)	26.99	27.1	27.36	26.03	25.8	24.16	24.55
$F_{\max} - F_L$ /(dN·m)	25.42	25.5	25.8	24.47	24.07	22.67	22.81
t_{s2} /min	0.52	0.52	0.51	0.51	0.51	0.53	0.53
t_{10} /min	0.55	0.55	0.54	0.54	0.55	0.56	0.55
t_{30} /min	0.75	0.77	0.77	0.78	0.81	0.85	0.84
t_{60} /min	1.01	1.04	1.04	1.06	1.10	1.15	1.14
t_{90} /min	1.58	1.65	1.64	1.70	1.71	1.77	1.75
$t_{90} - t_{10}$ /min	1.03	1.10	1.09	1.16	1.17	1.21	1.20
t_{100} /min	2.50	2.68	2.52	2.66	2.63	2.73	2.63
$t_{R97}^{1)}$ /min	3.36	3.48	3.41	3.49	3.45	3.50	3.48

注:1) t_{R97} 为硫化返原3%时所用的时间。

从表2可以看出:与正常生产配方胶料相比,加入功能树脂胶料的门尼焦烧时间缩短,交联密度($F_{\max} - F_L$)减小,硫化速度($t_{90} - t_{10}$)减慢,抗硫化返原性能提高;当间苯二酚用量分别为1.5,1和0.5份时,随着功能树脂用量的增大,胶料的硫化速度略有减慢,整体与正常生产配方胶料相近或因间苯二酚用量减小而略慢。

2.2 物理性能

功能树脂对硫化胶物理性能的影响见表3。

从表3可以看出:当间苯二酚用量分别为1.5,1和0.5份时,与正常生产配方胶料相比,加入功能树脂胶料的硬度变化不大,拉断永久变形增大;与加入1.5份功能树脂的胶料相比,加入1份功能树脂胶料的拉伸强度和拉断伸长率较大,且均大于

表3 功能树脂对硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号						
	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7
密度/(Mg·m ⁻³)	1.173	1.173	1.182	1.178	1.176	1.180	1.177
邵尔A型硬度/度	75	76	74	75	75	74	76
50%定伸应力/MPa	2.2	1.8	1.9	1.9	1.9	2.3	1.8
100%定伸应力/MPa	4.6	4.0	3.8	4.2	4.1	4.5	3.9
200%定伸应力/MPa	11.2	10.2	9.3	10.6	10.3	11.0	9.8
300%定伸应力/MPa	18.2	16.9	15.5	17.2	17.4	18.1	16.2
拉伸强度/MPa	19.6	20.1	19.8	20.4	19.8	23.0	19.9
拉断伸长率/%	322	356	356	357	343	387	347
拉断永久变形/%	12	14	15	17	13	20	16
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	97	102	108	98	88	89	106
100℃×48h老化后							
邵尔A型硬度/度	85	84	85	85	84	86	82
50%定伸应力/MPa	4.4	4.2	4.6	4.8	4.2	4.9	4.3
100%定伸应力/MPa	9.0	8.6	9.6	9.7	8.2	9.0	9.4
拉伸强度/MPa	12.0	11.8	12.0	13.9	11.4	11.4	11.1
拉断伸长率/%	128	134	124	139	131	120	117

注:硫化条件为151℃×30min。

正常生产配方胶料;V6配方胶料的定伸应力与正常生产配方胶料相当,拉伸强度和拉断伸长率最大;老化后,V4配方胶料的拉伸强度和拉断伸长率最大。

2.3 粘合性能

功能树脂对硫化胶粘合性能的影响见表4。

从表4可以看出:当间苯二酚用量分别为1.5,1和0.5份时,老化前加入1份功能树脂胶料的钢丝抽出力大于加入1.5份功能树脂胶料;老化后加入1份功能树脂胶料的钢丝抽出力小于加入1.5份功

能树脂胶料;但通过湿热老化7d后的数据来看,随着湿热老化时间的延长,加入1.5份功能树脂胶料的钢丝抽出力下降速度比加入1份功能树脂胶料略快。

3 结论

综合3组不同用量间苯二酚的功能树脂增量试验数据得出,功能树脂的使用对胶料的硫化速度影响不大,在间苯二酚用量减小的情况下,合理使用功能树脂能够提高胶料的拉伸性能和撕裂强

表4 功能树脂对硫化胶粘合性能的影响

项 目	配方编号						
	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7
老化前 ¹⁾							
钢丝抽出力/N	837	778	766	847	681	801	719
覆胶率/%	92.50	88.61	86.67	93.06	80.56	90.56	83.89
100℃×48h老化后							
钢丝抽出力/N	673	678	705	655	680	683	691
覆胶率/%	88.06	83.94	92.78	86.94	76.06	86.11	80.00
100℃×96h老化后							
钢丝抽出力/N	593	591	594	535	575	584	598
覆胶率/%	71.67	72.22	72.78	69.44	72.78	74.44	74.17
湿热老化 ²⁾ 5d后							
钢丝抽出力/N	635	661	695	618	675	579	690
覆胶率/%	86.11	82.22	88.89	81.94	85.83	82.5	88.06
湿热老化 ²⁾ 7d后							
钢丝抽出力/N	598	647	611	677	635	677	641
覆胶率/%	67.20	67.78	67.50	69.44	68.33	68.33	68.33

注:1)硫化条件为151℃×30min;2)测试条件为温度85℃,湿度95%。

度,胶料的钢丝抽出力和覆胶率也能保持正常配方胶料水平,可有效减小间苯二酚的用量。当间苯二酚用量为0.5份、功能树脂用量为1份时,功能树脂可最大发挥间苯二酚的使用效果,保证胶料具有较优的综合性能。

参考文献:

- [1] 谢遂志,刘登祥,周鸣蛮. 橡胶工业手册(修订版) 第一分册 生胶与骨架材料[M]. 北京:化学工业出版社,1989.
- [2] 王梦蛟,龚怀耀,薛广智. 橡胶工业手册(修订版) 第二分册 配合剂[M]. 北京:化学工业出版社,1989.
- [3] 王佳莉. 天然橡胶与钢丝帘线的粘合及微观结构研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2017.
- [4] 邹立,罗鹏,孙琰,等. 纳米填料对芳纶纤维与天然橡胶粘合性能的影响[J]. 橡胶工业,2020,67(1):17-22.
- [5] 曲晓,孙洪广. 粘合树脂在全钢子午线轮胎胎体胶中的应用[J]. 世界橡胶工业,2013,40(6):33-36.
- [6] 张文洁. 间苯二酚树脂粘合体系在天然橡胶中的作用机理[D]. 青岛:青岛科技大学,2018.
- [7] 仇培超,王慧,庄儒彬,等. 苯酚-甲醛树脂与间苯二酚-甲醛树脂在半钢子午线轮胎纤维帘布胶中的应用比较[J]. 橡胶科技,2020,18(10):566-569.
- [8] 王峰,李元杰,张方志,等. 间苯二酚甲醛树脂粘合剂的制备及其在橡胶工业中的应用[J]. 山东科学,2012,25(5):83-87.
- [9] 范汝良,徐立新. 应用新型高活性间苯二酚-甲醛树脂的载重轮胎胎体帘布胶低生热性能研究[J]. 轮胎工业,2020,40(8):451-457.
- [10] 冯坤豪. 功能树脂对白炭黑填充SSBR/BR抗湿滑性能的影响[D]. 广州:华南理工大学,2019.
- [11] 高元伟. 纤维种类对车用酚醛树脂力学性能和摩擦性能的影响[J]. 塑料科技,2020,48(9):58-61.

收稿日期:2022-03-25

Application of Functional Resin in Adhesive Compound of Belt Skeleton Material

ZHAO Zhipeng^{1,2}, XU Xiaoping^{1,2}, YU Zhengzhou^{1,2}, GUO Hu^{1,2}, LIU Yushuai^{1,2}

(1. Shandong Yanggu Huatai Chemical Co., Ltd., Yanggu 252300, China; 2. National Rubber Additive Engineering Technology Research Center, Yanggu 252300, China)

Abstract: The application of functional resin in the adhesive compound of belt skeleton material was studied. The results showed that the Mooney scorch time of the compound by adding functional resin was shortened, the crosslinking density was decreased, the vulcanization speed was slowed down, and the anti-reversion property was improved. When the dosage of resorcinol was decreased, adding an appropriate amount of functional resin could improve the tensile properties and tear strength of the vulcanizate, and the steel wire extraction force of the compound remained at the level of the normal production formula compound. When the dosage of resorcinol and functional resin were 0.5 and 1 phr, respectively, the comprehensive properties of the compound were the best.

Key words: functional resin; resorcinol; adhesive compound; vulcanization characteristic; physical property; adhesive property

一种高回弹超耐疲劳性环保橡胶及其制备方法

由四川远星橡胶有限责任公司申请的专利(公布号 CN 114106426A, 公布日期 2022-03-01)“一种高回弹超耐疲劳性环保橡胶及其制备方法”,公开了一种高回弹超耐疲劳性环保橡胶及其制备方法,以植物提取天然橡胶、高回弹顺丁橡胶、高效塑解剂、轮胎再生炭黑、中比表面积白炭

黑、白炭黑分散剂、软化剂、氧化锌、硬脂酸、防老剂、均匀剂为原料,一段混炼先高速后低速塑炼,塑炼期间温度不低于135℃,提高天然橡胶的可塑性,然后将一段混炼胶与高回弹顺丁橡胶及部分助剂进行二段混炼,再将二段混炼胶硫化得到成品胶,所得成品胶门尼粘度小,硬度低,耐疲劳性能优异,弹性好。

(本刊编辑部 马晓)