

亚甲基给予体/间苯二酚-甲醛树脂用量对半钢子午线轮胎带束层胶性能的影响

崔雪静, 徐 旗, 汪 燕, 董建云, 李崇兵

[浦林成山(山东)轮胎有限公司, 山东 荣成 264300]

摘要: 研究亚甲基给予体HMMM和间苯二酚-甲醛树脂(简称间甲树脂)SL-3020LFR并用比对半钢子午线轮胎带束层胶性能的影响。结果表明:随着HMMM/间甲树脂SL-3020LFR并用比的增大,胶料的 $F_{max}-F_L$ 增大,焦烧时间和硫化时间均呈延长趋势;胶料的定伸应力略增大,老化后胶料的拉伸强度和拉伸伸长率降幅增大;60℃下胶料的损耗因子先增大后减小;热空气、蒸汽和盐雾老化抽出后的钢丝帘线无露铜现象,钢丝表面均附有黑色胶料。综合来看,HMMM/SL-间甲树脂3020LFR并用比为1.6时,不同硫化和老化条件下胶料与钢丝帘线的粘合性能较佳。

关键词: 亚甲基给予体;间甲树脂;带束层;钢丝帘线;粘合性能

中图分类号: TQ330.38⁺7;TQ336.1

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2024)02-0101-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2024.02.0101



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

带束层是子午线轮胎的主要受力部件,它是由刚性较大的钢丝帘线与橡胶材料组成的复合部件,因此钢丝帘线与橡胶材料的粘合效果成为保证子午线轮胎使用性能的关键。在橡胶与镀铜钢丝的粘合中,胶料硫化后可很好地与镀铜钢丝粘合,且粘合层的结合力超过胶料自身的撕裂强度。在此粘合反应中,镀铜层本身就是一种粘合剂,在不加入粘合促进剂的情况下即可获得较高的粘合力,但为了在老化条件下保持良好且稳定的粘合,配方中需要加入其他粘合促进剂^[1]。

目前,国内轮胎行业的带束层胶配方主要采用比较传统的间-甲-白-钴粘合体系,以保证钢丝帘线与胶料之间老化前后的粘合性能^[2-3]。钴盐在粘合反应中主要起催化作用,可提高硫黄的活性,快速在钢丝帘线表面形成金属硫化物层(Cu_x , x 一般为1.96~1.97)。常用的亚甲基给予体为六甲氧基甲基密胺(HMMM),亚甲基接受体为间苯二酚-甲醛树脂(简称间甲树脂)^[4-6]。

本工作研究亚甲基给予体HMMM和间甲树脂SL-3020LFR用量对半钢子午线轮胎带束层胶性能的影响。

作者简介: 崔雪静(1992—),女,山东聊城人,浦林成山(山东)轮胎有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎配方设计工作。

E-mail: xjcui@prinxschengshan.com

1 实验

1.1 主要原材料

NR,SMR20,马来西亚产品;炭黑N326、间甲树脂SL-3020LFR、粘合剂RA-65(HMMM质量分数为65%),国内知名厂家产品。

1.2 配方

基本配方(用量/份):NR 100,炭黑N326 55,氧化锌 5,硬脂酸 1,防老剂 4,间甲树脂SL-3020LRF 2,钴盐粘合剂 0.8,硫黄和促进剂 7.2。

1[#]—4[#]试验配方:粘合剂RA-65用量分别为4,4.9,5.8和7.7份,使HMMM和间甲树脂SL-3020LFR并用比分别为1.3,1.6,1.9和2.5。

1.3 主要设备与仪器

X(S)M-1.5×(10-118)型密炼机和XK-160S型开炼机,青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品;V502H-18X型平板硫化机,美国WASBASHMPI公司产品;UM2050型门尼粘度仪,青岛育肯仪器有限公司产品;MDR3000型无转子硫化仪,德国Montech公司产品;GT-AI7000M型拉力试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;VR-7130型动态热力学分析(DMA)仪,日本株式会社上岛制作所产品。

1.4 混炼工艺

胶料采用2段混炼工艺。一段混炼在密炼机中进行,混炼工艺为:生胶(转子转速设为 $70 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)→压压砣15 s→炭黑、氧化锌、硬脂酸、防老剂和钴盐等(转子转速为 $55 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)→压压砣30 s→提压砣→压压砣20 s→提压砣→压压砣→ $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 排胶。

二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄和促进剂→左右割刀各3次,薄通6次→4 mm辊距下片,停放待用。

1.5 性能测试

胶料的各项性能均按照相应国家标准或企业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

胶料的硫化特性如表1所示。从表1可以看出,随着HMMM/间甲树脂SL-3020LFR并用比的增大,胶料的 $F_{\text{max}} - F_{\text{L}}$ 增大,焦化时间和硫化时间均呈延长趋势。这是因为在混炼胶硫化过程中,间甲树脂SL-3020LFR与HMMM反应形成三维树脂网络,随着HMMM/间甲树脂SL-3020LFR并用比增大,新三维树脂网络不断形成,并与橡胶分子网络相互缠结,胶料的交联密度增大。

从表1还可以看出,对比不同硫化温度下胶料的 $F_{\text{max}} - F_{\text{L}}$ 可知, $161 \text{ }^\circ\text{C}$ 下胶料的交联密度整体都

表1 胶料的硫化特性

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	59	59	59	61
门尼焦化时间 t_5 (127 °C)/min	23.95	24.12	24.97	25.25
硫化仪数据(161 °C×20 min)				
F_{L} /(dN·m)	2.16	2.17	2.18	2.24
F_{max} /(dN·m)	29.28	30.32	31.23	32.70
$F_{\text{max}} - F_{\text{L}}$ /(dN·m)	27.12	28.15	29.05	30.46
t_{30} /min	2.98	3.12	3.29	3.47
t_{60} /min	4.45	4.68	4.93	5.26
t_{95} /min	9.57	10.13	10.73	11.56
硫化仪数据(181 °C×20 min)				
F_{L} /(dN·m)	2.07	2.08	2.09	2.14
F_{max} /(dN·m)	26.32	28.08	29.01	29.99
$F_{\text{max}} - F_{\text{L}}$ /(dN·m)	24.25	26.00	26.92	27.85
t_{30} /min	0.85	0.90	0.92	0.97
t_{60} /min	1.20	1.27	1.31	1.39
t_{95} /min	2.34	2.45	2.54	2.69

大于 $181 \text{ }^\circ\text{C}$ 下胶料,表明低温硫化更有利于胶料交联网络的形成。

2.2 物理性能

胶料的物理性能如表2所示。从表2可以看出:随着HMMM/间甲树脂SL-3020LFR并用比的增大,胶料的硬度、拉断伸长率和回弹值无明显变化,定伸应力略增大;当HMMM/间甲树脂SL-3020LFR并用比为2.5时,胶料的硬度和定伸应力最大。HMMM/间甲树脂SL-3020LFR并用比越大,老化后胶料的拉伸强度和拉断伸长率降幅越大,这可能与老化过程中胶料的交联密度进一步增大,致使其变硬发脆有关。

表2 胶料的物理性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
邵尔A型硬度/度	78	77	79	80
100%定伸应力/MPa	4.4	4.5	4.6	4.9
300%定伸应力/MPa	17.3	17.4	17.6	18.1
拉伸强度/MPa	24.4	23.3	23.1	23.5
拉断伸长率/%	414	402	400	400
回弹值/%	41	41	39	40
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	76.2	71.6	71.7	72.8
100 °C×72 h热空气老化后				
邵尔A型硬度/度	88	88	88	89
100%定伸应力/MPa	11.3			
拉伸强度/MPa	11.5	10.8	10.5	10.5
拉断伸长率/%	109	89	79	78
回弹值/%	41	42	41	41
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	19.8	19.2	17.7	18.1

注:硫化条件为 $161 \text{ }^\circ\text{C} \times 20 \text{ min}$ 。

2.3 动态力学性能

胶料的动态力学性能如表3所示, $\tan\delta$ 为损耗因子。从表3可以看出,随着HMMM/间甲树脂SL-3020LFR并用比的增大,硫化胶的 T_g 无明显变化, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的 $\tan\delta$ 先增大后减小。其中,HMMM/间甲树脂SL-3020LFR并用比为1.9时,硫化胶的 $\tan\delta$ 最小,生热最低。

表3 胶料的动态力学性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
玻璃化温度(T_g)/°C	-41.80	-41.80	-41.80	-42.80
$\tan\delta$	0.086	0.077	0.071	0.083

2.4 粘合性能

不同硫化条件下2+2×0.35ST钢丝帘线的抽出力如表4所示。从表4可以看出:随着HMMM/间甲树脂SL-3020LFR并用比的增大,不同硫化条件

表4 不同硫化条件下钢丝帘线的抽出力 N

硫化条件	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
161 °C × 20 min	671	725	708	685
171 °C × 15 min	645	667	656	649

下1[#]—4[#]配方胶料的钢丝帘线的抽出力相差不大,均大于600 N;其中,2[#]配方胶料的钢丝帘线的抽出力最大,表明胶料与钢丝帘线的粘合性能最佳。与171 °C × 15 min硫化的胶料相比,161 °C × 20 min硫化的胶料的抽出力高25~70 N。这是因为橡胶大分子的交联网络与钢丝帘线粘合界面层树脂交联网络在低温硫化条件下可以更好地共硫化,更有利于胶料与钢丝帘线之间的粘合。

不同老化条件下2+2×0.35ST钢丝帘线的抽出力如表5所示,抽出后钢丝帘线的附胶照片如图1所示。

从表5可以看出,不同老化条件下的1[#]—4[#]配方胶料的钢丝帘线的抽出力下降率均小于15%。从粘合抽出力角度来看,HMMM/间甲树脂SL-3020LFR并用比为1.6时,胶料与钢丝帘线的粘合性能较佳;从抽出力变化率角度来看,HMMM/间甲树脂SL-3020LFR并用比为1.3时,胶料的钢丝帘线抽出力保持率最大。

表5 不同老化条件下钢丝帘线的抽出力

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
老化前抽出力/N	671	725	708	685
100 °C × 72 h热空气老化				
抽出力/N	645	638	620	637
抽出力变化率/%	-3.9	-12.0	-12.4	-7.0
100 °C × 72 h蒸汽老化				
抽出力/N	634	647	664	615
抽出力变化率/%	-5.5	-10.8	-6.2	-10.2
35 °C × 10 d盐雾 ¹⁾ 老化				
抽出力/N	627	635	624	632
抽出力变化率/%	-6.6	-12.4	-11.9	-7.7

注:1) 盐雾老化采用质量分数为5%的NaCl溶液。硫化条件为161 °C × 20 min。

从图1可以看出,随着HMMM/间甲树脂SL-3020LFR并用比的增大,热空气、蒸汽和盐雾老化抽出后的钢丝帘线无露铜现象,钢丝表面均附有一层黑色胶料,说明当HMMM/间甲树脂SL-3020LFR并用比为1.3时,在靠近胶料与镀铜钢丝帘线之间的粘合层附近已形成了密度较为适宜的树脂网络,该三维网络结构分别与镀铜钢丝帘线粘合界面层以及橡胶分子网络发生有效缠结,且结合力大于胶料本身的撕裂强度,因此试验中抽出破坏均表现为胶料本身的结构发生撕裂破坏,而

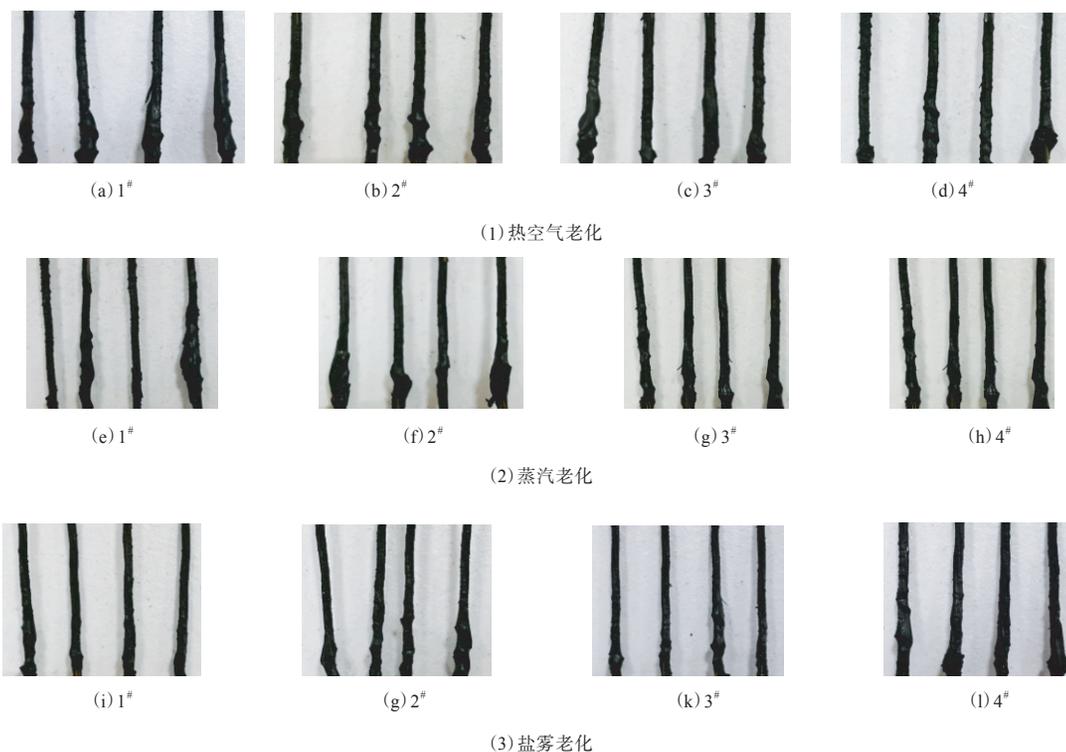


图1 抽出后钢丝帘线的附胶照片

不是胶料与钢丝帘线之间粘合界面层发生破坏。

综合分析,虽然胶料的交联密度会随着HMMM/间甲树脂SL-3020LFR并用比的增大而增大,但胶料与钢丝帘线的抽出力未呈增大趋势,且HMMM/间甲树脂SL-3020LFR并用比从1.3增大至2.5,抽出破坏均为胶料本身的破坏,表明当HMMM/间甲树脂SL-3020LFR并用比超出一定值时,胶料所形成的更高交联密度的树脂网络对胶料与钢丝帘线之间的粘合已无实质性作用。因此在进行带束层胶配方设计时,可根据不同粘合性能需求在小于1.6范围内调整HMMM/间甲树脂SL-3020LFR并用比。

3 结论

(1)随着HMMM/间甲树脂SL-3020LFR并用比的增大,胶料的 $F_{\max} - F_L$ 增大,焦烧时间和硫化时间均呈延长趋势。

(2)随着HMMM/间甲树脂SL-3020LFR并用比的增大,胶料的硬度、拉断伸长率和回弹值无明显变化,定伸应力略增大;当HMMM/SL-3020LFR并用比越大,老化后胶料的拉伸强度和拉断伸长率降幅越大。

(3)随着HMMM/间甲树脂SL-3020LFR并用

比的增大,硫化胶的 T_g 无明显变化,60℃下的 $\tan\delta$ 先增大后减小;不同硫化条件下的胶料与钢丝帘线的抽出力相差不大,均大于600 N;不同老化条件下的胶料与钢丝帘线的抽出力下降率均小于15%;热空气、蒸汽和盐雾老化抽出后的钢丝帘线无露铜现象,钢丝表面均附有一层黑色胶料。

(4)HMMM/间甲树脂SL-3020LFR并用比为1.6时,不同硫化和老化条件下胶料与钢丝帘线的粘合性能较佳。

参考文献:

- [1] 马海俊,王宝星,刘磊.不同镀层钢丝帘线粘合力在相应粘合体系中的测试、表征和分析[J].轮胎工业,2018,38(2):117-120.
- [2] 孙学红,程鹏飞,徐胜凯,等.全钢载重子午线轮胎带束层胶料损坏原因分析及配方优化[J].橡胶工业,2018,65(2):186-189.
- [3] 李再琴,姬贝贝,裴昆,等.粘合树脂KOTA在全钢载重子午线轮胎带束层胶中的应用[J].轮胎工业,2020,40(9):546-549.
- [4] PATIL P Y, VANOOIJ W J. Mechanism of adhesion degradation of rubber to brass-plated steel cords[J]. Journal of Adhesion Science and Technology,2004,18(12):1367-1394.
- [5] PANKAJ Y P, WILLIAM J V O. Mechanism of improved aged rubber-to-brass adhesion using one-component resins[J]. Rubber Chemistry and Technology,2005,78(1):155-173.
- [6] 陈英军,周明明,刘娟.不同种类树脂对轮胎带束层胶料性能的影响[J].橡胶科技,2022,20(2):83-86.

收稿日期:2023-11-16

Effect of Ratio of Methylene Donor/Resorcin-Formaldehyde Resin on Properties of Belt Compound in Steel-belted Radial Tire

CUI Xuejing, XU Qi, WANG Yan, DONG Jianyun, LI Chongbing

[Pulin Chengshan (Shandong) Tire Co., Ltd, Rongcheng 264300, China]

Abstract: The effect of the blend ratio of methylene donor HMMM and resorcinol-formaldehyde resin (referred to as RF resin) SL-3020LFR on the properties of belt compound in steel-belted radial tire was studied. The results showed that, with the increase of the HMMM/RF resin SL-3020LFR blend ratio, the $F_{\max} - F_L$ of the compound increased, and both the scorch time and vulcanization time tended to be prolonged. The modulus of the compound slightly increased, and the tensile strength and elongation at break of the compound decreased more after aging. At 60℃, the loss factor of the compound first increased and then decreased. After being aged in hot air, steam and salt spray, the extracted steel cord was free of copper leakage and the surface of the steel wire was coated with black compound. Overall, when the HMMM/RF resin SL-3020LFR blend ratio was 1.6, the adhesive performance between the compound and steel cord was better under different curing and aging conditions.

Key words: methylene donor; RF resin; belt; steel cord; adhesive performance