

几种粘合促进剂在全钢子午线轮胎胎体中的应用

孙彬¹, 傅秀成¹, 王景振¹, 徐正润¹, 雍占福², 张振秀²

(1. 青岛福诺化工科技有限公司, 山东 青岛 266071; 2. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 研究间苯二酚、间甲树脂、酚醛树脂3种粘合促进剂在全钢子午线轮胎胎体中的应用。结果表明: 间苯二酚硫化胶的邵尔A型硬度和定伸应力较大, 酚醛树脂和间甲树脂硫化胶的撕裂强度和拉伸伸长率较大; 酚醛树脂硫化胶与钢丝帘线的初始抽出力较高, 老化后, 间苯二酚和间甲树脂硫化胶与钢丝帘线的抽出力保持率较高; 酚醛树脂硫化胶压缩生热和60℃时的损耗因子明显高于间苯二酚和间甲树脂硫化胶。在实际生产中, 应根据原料特性与应用性能调整配方与优化工艺, 以获得最佳的综合性能。

关键词: 全钢子午线轮胎; 粘合促进剂; 间苯二酚; 酚醛树脂; 间甲树脂; 粘合性能

中图分类号: U463.341⁺.6; TQ330.38⁺7

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2023)10-0607-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2023.10.0607



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

近年来,我国汽车轮胎子午化率越来越高,占据绝对优势。子午线轮胎制造过程中,为增强轮胎胶料与骨架材料的粘合性能,行业内大量采用间-甲-白粘合体系。该粘合体系发展之初,主要成分为间苯二酚,其在轮胎加工过程中容易升华形成有毒烟气,污染环境,危害操作人员健康^[1-2]。对此,行业内逐渐使用间苯二酚-甲醛树脂(简称间甲树脂)代替间苯二酚单体,树脂中游离酚含量很低,可以明显改善胶料生产和成品制备过程中的冒烟问题^[3]。

近几年,由于产业结构调整及反倾销裁定等原因^[4],国内间苯二酚价格基本处于高位,在一定程度上增加了轮胎制造成本。某些企业出于降本增效的考虑,尝试使用苯酚甲醛树脂(简称酚醛树脂)代替间苯二酚或间甲树脂。本工作主要研究间苯二酚、间甲树脂、酚醛树脂3种粘合促进剂在全钢子午线轮胎胎体中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), SCR10, 云南农垦集团有限公司产品; 炭黑N326, 江西黑猫炭黑股份有限公司产品; 氧化锌, 潍坊奥龙锌业有限公司产品; 防老剂

4020, 圣奥化学科技有限公司产品; 间甲树脂TF-R020/TF-R022, 酚醛树脂TF-R010/TF-R012, 青岛福诺化工科技有限公司产品; 间苯二酚, 日本住友化学有限公司产品; 癸酸钴, 大连爱柏斯化工股份有限公司产品; 高分散不溶性硫黄OT20和防焦剂CTP, 山东阳谷华泰化工股份有限公司产品; 粘合剂RA-65, 江苏国立化工有限公司产品; 促进剂DZ, 荣成市化工总厂有限公司产品; 3+9+15×0.225ST钢丝帘线, 贝尔卡特钢帘线有限公司产品。

1.2 配方

基本配方(用量/份): NR 100, 炭黑N326 70, 防老剂4020 2, 癸酸钴 0.8, 高分散不溶性硫黄OT20 4.4, 粘合剂RA-65 2, 粘合促进剂 1.5, 促进剂DZ 1.25, 防焦剂CTP 0.15。配方A和B的粘合促进剂为间苯二酚, 配方C—F的粘合促进剂分别为间甲树脂TF-R020、间甲树脂TF-R022、酚醛树脂TF-R010和酚醛树脂TF-R012(仅配方B的粘合促进剂用量为1.05份)。根据典型的间甲树脂配方计算, 间苯二酚在间甲树脂中质量分数在70%左右, 因此引入一组对比试验, 配方中间苯二酚投料量是间甲树脂投料量的70%, 以期进行更加科学的对比。

1.3 主要设备和仪器

XK-150型开炼机, 广东省湛江机械厂产品; 3 L密炼机, 利拿机械(东莞)实业有限公司产品;

作者简介: 孙彬(1987—), 男, 山东临沂人, 青岛福诺化工科技有限公司助理工程师, 硕士, 主要从事橡胶粘合体系研发工作。

E-mail: sun132808@163.com

XLB-D型平板硫化机,湖州顺力橡胶机械有限公司产品;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型电子万能试验机,美国英斯特朗公司产品;YS-III型压缩生热试验机,北京澳玛琦科技发展有限公司产品;Q800型动态热力学分析仪,美国TA仪器公司产品;GPC-20A型凝胶色谱仪,日本岛津仪器有限公司产品。

1.4 混炼工艺

NR投入密炼机(1 min)→加氧化锌、防老剂、钴盐与粘合树脂(1 min)→加入1/2炭黑(2 min)→加入剩余炭黑(2 min)→升降压砣2次(2 min)→排胶→开炼机1.2 mm辊距打三角包薄通2遍→下片→开炼机2.5 mm辊距母炼胶下片并放置一段时间→母炼胶包辊,左右割刀各2次→硫黄、促进剂、防焦剂、粘合剂RA-65等分3次加入混炼→开炼机1 mm辊距薄通5遍,2 mm辊距下片。

1.5 性能测试

门尼粘度:按照GB/T 1232.1—2016测定。

硫化特性:按照GB/T 1233—2008测定。

拉伸性能:按照GB/T 528—2009测定。

撕裂性能:按照GB/T 529—2008测定。

耐热氧老化性能:按照GB/T 13939—2014测定。

动态性能:采用动态热力学分析仪测试硫化胶动态性能,温度范围 $-35\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率10 Hz,动态应变0.2%,静态应变3%。

压缩生热:按照GB/T 1687.3—2016测定。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

4种树脂的理化分析结果如表1所示。

表1 4种树脂的理化分析结果

项 目	间甲树脂		酚醛树脂	
	TF-R020	TF-R022	TF-R010	TF-R012
软化点/ $^{\circ}\text{C}$	103.6	105.2	102.0	104.7
数均相对分子质量	507	545	1 050	1 091
重均相对分子质量	971	1 014	4 531	4 889
相对分子质量分布指数	1.92	1.86	4.32	4.48
数均聚合度	3	3	10	10~11
重均聚合度	5	5~6	43	46

从表1可以看出:4种树脂软化点接近,都满足企业内部标准要求;间甲树脂的重均相对分子质量和数均相对分子质量远低于酚醛树脂,4种树脂都归属于低聚物;间甲树脂的相对分子质量分布较窄,而酚醛树脂相对分子质量分布较宽;间甲树脂分子仅含几个结构单元,酚醛树脂分子含有数十个结构单元。4种树脂常温下为硬脆固体,间苯二酚含有两个强极性羟基基团,导致间甲树脂分子结构单元内聚力远高于酚醛树脂分子结构单元,仅需几个结构单元链接就能维持固体脆性形态,而酚醛树脂则需要较多结构单元链接。

2.2 硫化特性

胶料的硫化特性如表2所示。

表2 胶料的硫化特性

项 目	配方编号					
	A	B	C	D	E	F
门尼粘度[ML(1+4) 100 $^{\circ}\text{C}$]	69	70	72	73	66	66
门尼焦烧时间 t_5 (127 $^{\circ}\text{C}$)/min	22.6	23.0	24.0	24.6	25.7	26.9
F_L /(dN·m)	2.7	2.9	3.0	2.8	2.6	2.9
F_{\max} /(dN·m)	37.4	36.8	29.7	30.5	33.4	34.6
$F_{\max}-F_L$ /(dN·m)	34.7	33.9	26.7	27.7	30.8	31.7
t_{10} /min	4.40	4.58	4.95	5.00	4.98	5.05
t_{90} /min	17.00	17.57	18.87	18.50	19.70	19.93
t_{52} /min	3.12	3.35	3.92	4.08	4.03	4.42

从表2可见, $F_{\max}-F_L$ 由高到低顺序为间苯二酚胶料,酚醛树脂胶料,间甲树脂胶料。 $F_{\max}-F_L$ 一般与交联密度有关,由此来推测胶料整体交联密度由高到低顺序为间苯二酚胶料,酚醛树脂胶料,间甲树脂胶料。参考混炼胶门尼粘度数据,酚醛树脂混炼胶塑性最好,间苯二酚次之,间甲树脂最差。混炼胶门尼焦烧时间从短到长顺序为间苯二酚胶料,间甲树脂胶料,酚醛树脂胶料。原因是,混炼胶加热硫化时,3种粘合促进剂都能与亚甲基给予体反应形成交联网络,其中间苯二酚与甲醛预缩聚后,大量反应活性位点被消耗,导致间甲树脂所能提供反应活性位点数量远远少于同质量(配方A)或同含量(配方B)间苯二酚。混炼胶加热硫化时,单位时间内同质量或同含量间苯二酚单体与亚甲基给予体反应,交联密度上升更快,对应的门尼焦烧时间短于间甲树脂胶料。

酚醛树脂虽然也能与亚甲基给予体反应形成

交联网络,但苯酚单体反应活性远低于间苯二酚单体,酚醛树脂与亚甲基给予体反应活性远低于间甲树脂。混炼胶加热硫化时,交联密度上升慢,则对应的混炼胶门尼焦烧时间长。观察 t_{10} 、 t_{90} 和 t_{s2} ,从短到长顺序基本为间苯二酚胶料,间甲树脂胶料,酚醛树脂胶料,与门尼焦烧时间规律一致。3种粘合促进剂对应的混炼胶硫化特性区别较大,实际生产应用中需要对橡胶配方进行调整。

2.3 物理性能

硫化胶的物理性能如表3所示。

表3 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号					
	A	B	C	D	E	F
硫化胶性能(151℃×30 min)						
邵尔A型硬度/度	75	73	71	70	71	72
100%定伸应力/MPa	5.3	5.1	4.3	4.2	4.3	4.5
300%定伸应力/MPa	19.3	18.7	15.8	15.5	15.3	16.1
拉伸强度/MPa	26	24.7	26.3	25.8	25.5	26.2
拉伸伸长率/%	391	398	449	456	463	457
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	64	60	74	72	75	77
100℃×48 h热氧老化后						
邵尔A型硬度/度	84	83	79	80	81	81
100%定伸应力/MPa	9.9	9.7	9.4	9.2	8.8	9.0
拉伸强度/MPa	15.3	14.8	16.1	15.7	15.9	16.2
拉伸强度保持率/%	59	60	61	61	62	62
拉伸伸长率/%	145	139	167	159	168	162
拉伸伸长率保持率/%	37	35	37	35	36	35
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	35	32	33	33	36	37
撕裂强度保持率/%	55	53	45	46	48	48

从表3可见:间苯二酚硫化胶的邵尔A型硬度和定伸应力较高,而撕裂强度和拉伸伸长率明显偏低;热氧老化后,间苯二酚硫化胶的邵尔A型硬度和定伸应力较高,而拉伸强度和拉伸伸长率偏低。热氧老化前后,除了酚醛树脂硫化胶的撕裂强度相对较高,酚醛树脂与间甲树脂硫化胶的其余各项物理性能比较接近。

整体来说,间苯二酚硫化胶的邵尔A型硬度和定伸应力相对较大,而酚醛树脂和间甲树脂硫化胶的撕裂强度和拉伸伸长率相对较大。从功能上来说,3种粘合促进剂都能与亚甲基给予体形成交联网络,理论上都能够提高橡胶的物理性能。酚醛树脂和间甲树脂为预聚体,且酚醛树脂是一种典型的补强树脂,而间苯二酚以单体形式存在,分子结构的差异可能影响其在橡胶中的补强效果,实际应用中需要根据材料性能对配方和工艺进行

优化调整。

2.4 粘合性能

硫化胶的粘合性能如表4所示。

表4 硫化胶的粘合性能

项 目	配方编号					
	A	B	C	D	E	F
初始抽出力/N	1 640	1 579	1 617	1 643	1 681	1 705
100℃×48 h老化后						
抽出力/N	1 433	1 396	1 408	1 439	1 357	1 321
抽出力保持率/%	87.38	88.41	87.07	87.58	80.73	77.48
盐水老化 ¹⁾ 后						
抽出力/N	1 141	1 095	1 118	1 127	939	987
抽出力保持率/%	69.57	69.35	69.14	68.59	55.86	57.89

注:1)盐水质量分数为10%,浸泡10 d。

从表4可见,间苯二酚、间甲树脂硫化胶与钢丝帘线抽出力与老化后抽出力保持率整体相差较小,其中,老化前后配方A硫化胶与钢丝帘线的抽出力略高,原因应该与配方A间苯二酚用量较大有关。

酚醛树脂硫化胶与钢丝帘线初始抽出力明显高于间苯二酚和间甲树脂硫化胶。但热氧老化或盐水老化后,酚醛树脂硫化胶与钢丝帘线的抽出力与抽出力保持率反而明显低于间苯二酚和间甲树脂硫化胶。推测因为在硫化初期,由于酚醛树脂自身相对分子质量较大,不容易迁移至橡胶与帘线界面,且苯酚反应活性要远低于间苯二酚反应活性,酚醛树脂与亚甲基给予体不易完全反应,造成橡胶与帘线粘合界面树脂交联网络强度不够,在长期热氧老化,特别是盐水侵蚀后,橡胶与帘线粘合界面强度迅速衰减;与酚醛树脂相比,间苯二酚和间甲树脂的相对分子质量很小,在硫化初期,间苯二酚和间甲树脂更容易迁移至橡胶与帘线界面,且间苯二酚反应活性为苯酚的10~15倍^[5],与亚甲基给予体能够充分反应,容易在橡胶与钢丝粘合界面形成相对牢固的树脂交联网络,在长期热氧老化和盐水老化后,橡胶与钢丝粘合界面强度衰减较慢,抽出力保持率更高。

2.5 压缩生热和动态性能

硫化胶的压缩生热和动态性能如表5所示,其中 $\tan\delta$ 为损耗因子。

从表5可见,间苯二酚与间甲树脂硫化胶的压缩生热和60℃时的 $\tan\delta$ 相差较小,其中配方A硫化

表5 硫化胶的压缩生热与动态性能

项 目	配方编号					
	A	B	C	D	E	F
压缩生热 ¹⁾ /℃	20.5	19.8	20.1	19.8	22.9	23.3
60℃时的tanδ	0.077	0.076	0.074	0.075	0.085	0.087

注:1) 试验条件为冲程 4.45 mm, 负荷 1.0 MPa, 频率 30 Hz, 温度 55℃。

胶试验数据略高, 原因是配方B、C和D中间苯二酚含量接近, 而配方A间苯二酚含量相对较大, 与亚甲基给予体形成的交联网络密度更高。

酚醛树脂硫化胶的压缩生热和60℃时的tanδ明显高于间苯二酚和间甲树脂硫化胶。原因是在动态条件下, 酚醛树脂形成的交联网络与橡胶交联网络之间协同运动匹配较差, 分子链段之间摩擦较大。在实际使用中, 以上两项数值偏高会加剧轮胎生热与磨损, 需要引起重视。

3 结论

(1) 从分子结构来看, 间甲树脂分子仅含几个结构单元, 相对分子质量较小, 酚醛树脂分子含有数十个结构单元, 相对分子质量较大。

(2) 间苯二酚硫化胶的邵尔A型硬度和定伸应力较大, 而酚醛树脂和间甲树脂硫化胶的撕裂强度和拉断伸长率较大。

(3) 酚醛树脂硫化胶与钢丝帘线初始抽出力高于间苯二酚和间甲树脂硫化胶。热氧老化或盐水老化后, 间苯二酚和间甲树脂硫化胶与钢丝帘线的抽出力与抽出力保持率明显高于酚醛树脂硫化胶。

(4) 酚醛树脂硫化胶的压缩生热和60℃时的tanδ明显高于间苯二酚和间甲树脂硫化胶, 动态生热较大。

综上所述, 间苯二酚、间甲树脂、酚醛树脂在全钢子午线轮胎胎体中的应用性能具有一定差异, 在实际中需要根据不同原料特性与应用性能的差异, 调整配方与优化工艺, 以获得最佳的综合性能。

参考文献:

- [1] 赵红霞, 李云峰, 李卉, 等. 环保型促进剂CBBS和TBSI在全钢载重子午线轮胎粘合胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2017, 37(8): 479-481.
- [2] 李利, 罗高翔, 霍石磊, 等. 促进剂种类对橡胶-钢丝粘合和胶料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2021, 68(2): 104-108.
- [3] 陈英军, 周明明, 刘娟, 等. 不同种类粘合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.
- [4] 赵红霞, 李云峰, 梁甲乐, 等. 粘合树脂在全钢载重子午线轮胎带束层胶中的应用[J]. 山东化工, 2021, 50(17): 173-174.
- [5] 徐嘉辉. 高性能改性粘合树脂在绿色轮胎中的应用研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2021.

收稿日期: 2023-06-05

Application of Several Adhesion Promoters in Carcass of All-steel Radial Tire

SUN Bin¹, FU Xiucheng¹, WANG Jingzhen¹, XU Zhengrun¹, YONG Zhanfu², ZHANG Zhenxiu²

(1. Qingdao Fineking New Materials Co., Ltd., Qingdao 266071, China; 2. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The application of three kinds of adhesion promoters, resorcinol, resorcinol resin, and phenolic resin, in the carcass of all-steel radial tires was studied. The results showed that the Shore A hardness and modulus of the vulcanizate using resorcinol were higher, while the tear strength and elongation at break of the vulcanizate using phenolic resin and resorcinol resin were higher. The initial pull-out force of the vulcanizate using phenolic resin with steel cord was relatively high, and the pull-out force and its retention rate of the vulcanizate using resorcinol and resorcinol resin with steel cord were relatively high after aging. The compression heat build-up and loss factor at 60℃ of the vulcanizate using phenolic resin were significantly higher than those of the vulcanizate using resorcinol and resorcinol resin. In actual production, formula adjustments and process optimization should be made based on the characteristics of raw materials and application performance to obtain the best comprehensive performance.

Key words: all-steel radial tire; adhesion promoter; resorcinol; phenolic resin; resorcinol resin; adhesive property