原材料·配方

不同类型增粘树脂在农业子午线轮胎胎体帘布胶中的应用研究

刘万兴[1],刘秀峥[2],王保磊[1],刘 东[1],商莹莹[1],杨延斌[1]

(1.聊城市非公有制企业服务中心,山东 聊城 252000;2.聊城金歌合成材料有限公司,山东 聊城 252000)

摘要:研究4种增粘树脂(丁酚乙炔树脂、超强增粘树脂BHK1360、烷基苯酚-甲醛树脂和C_5石油树脂)在农业子午线轮胎胎体帘布胶中的应用。结果表明:在农业子午线轮胎胎体帘布胶中加入增粘树脂后硫化胶的炭黑分散性提高,邵尔A型硬度、拉伸强度、拉断伸长率、H抽出力和帘布附着力均有不同程度增大,成品轮胎的胎体粘合性能和耐久性能明显改善;丁酚乙炔树脂和超强增粘树脂BHK1360对胎体帘布胶的改性效果显著,烷基苯酚-甲醛树脂次之,C_5石油树脂最弱。

关键词:增粘树脂;农业子午线轮胎;胎体帘布胶;粘合性能;耐久性能

中图分类号:TQ336.1$^+$1 **文章编号**:1000-890X(2023)06-0438-05

文献标志码:A **DOI**:10.12136/j.issn.1000-890X.2023.06.0438

OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

轮胎是多层复合制品,在成型过程中,半成品的粘性对成型工艺的顺利实施和成品轮胎的质量有重要影响。合成橡胶的使用比例较大时,胶料的自粘性减小,需采用一些方法增大胶料的自粘性。传统的轮胎成型增粘技术是在半成品成型过程中涂刷增粘胶浆和汽油[1-3]。该方法虽然能在一定程度上改善半成品的粘性,但是也容易造成成品轮胎冠空、肩空、胎圈空的问题,轮胎使用过程中易出现安全隐患。

目前在轮胎的生产过程中多用增粘树脂增大胶料的粘性,在胶料中加入增粘树脂能有效促进炭黑和其他助剂均匀分散,改善胶料与帘布之间的粘合性能,提高成品轮胎的帘布粘合强度[4-8]。

本工作研究4种增粘树脂,即丁酚乙炔树脂、超强增粘树脂BHK1360(以芳烃和脂肪烃为单体中温共聚而成)、烷基苯酚-甲醛树脂和C_5石油树脂在农业子午线轮胎胎体帘布胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),牌号SVR3L,越南产品;丁苯橡胶(SBR),牌号1502,中国石油抚顺石化公司产品;炭黑N330和N660,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;超强增粘树脂BHK1360,聊城金歌合成材料有限公司产品;丁酚乙炔树脂、烷基苯酚-甲醛树脂和C_5石油树脂,国外某公司产品。

1.2 配方

试验配方和生产配方如表1所示。

1.3 主要设备与仪器

X(S)M-1.5型密炼机,青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品;XK-160型开炼机,上海橡胶机械厂产品;F370型和GK270型密炼机,大连橡

作者简介:刘万兴(1968—),男,山东茌平人,聊城市非公有制企业服务中心高级工程师,学士,主要从事精细化工应用基础研究工作。

E-mail:lcjghc@126.com

引用本文:刘万兴,刘秀峥,王保磊,等.不同类型增粘树脂在农业子午线轮胎胎体帘布胶中的应用研究[J].橡胶工业,2023,70(6):438-442.

Citation:LIU Wanxing,LIU Xiuzheng,WANG Baolei,et al. Application of different types of tackifying resins in carcass cord compound of agricultural radial tire[J]. China Rubber Industry,2023,70(6):438-442.

表1　配方　　份
Tab. 1　Formulas　　phr

组　分	试验配方				生产配方
	1#	2#	3#	4#	
丁酚乙炔树脂	4	0	0	0	0
超强增粘树脂BHK1360	0	4	0	0	0
烷基苯酚-甲醛树脂	0	0	4	0	0
C_5石油树脂	0	0	0	4	0

注：配方其他组分及用量为NR　70，SBR　30，炭黑N330　27，炭黑N660　15，防老剂　3.8，硫黄/促进剂　4.03，粘合助剂　0.8，剩余小料（除生产配方为12份外）　11。

胶塑料机械股份有限公司产品；25 t平板硫化机，上海第一橡胶机械厂有限公司产品；MDR2000型无转子硫化仪，中国台湾优肯科技股份有限公司产品；RZN-II型橡胶自粘性试验机和RCD-II型橡胶炭黑分散度测定仪，北京万汇一方科技发展有限公司产品；TCS-2000型伺服控制电脑拉力试验机和GT-RH-2000型压缩生热机，中国台湾高铁检测仪器有限公司产品；WKL-200T型帘线电子拉力机，广西师范大学秀峰电器厂产品。

1.4　混炼工艺

小配合试验胶料采用二段混炼工艺。一段混炼在X(S)M-1.5型密炼机中进行，转子转速为50 r·min^{-1}，混炼工艺为：加入生胶(60 s)→加入小料→压压砣(50 s)→提压砣、加入炭黑和油→压压砣(60 s)→提压砣→压压砣(50 s)→提压砣至中位、清扫→压压砣(50 s)→提压砣(10 s)→压压砣(50 s)→提压砣→压压砣(40 s)→提压砣→排胶。二段混炼在XK-160型开炼机上进行，混炼工艺为：一段混炼胶包辊→加入硫黄、促进剂→左右通刀割胶打卷6次→调辊距薄通→打卷9次→下片。

大配合试验胶料采用二段混炼工艺。一段混炼在F370型密炼机中进行，混炼工艺为：加入生胶、1/3炭黑和小料(转子转速为50 r·min^{-1})→压压砣(30 s)→提压砣(转子转速降为45 r·min^{-1})→加入2/3炭黑→压压砣(30 s)→提压砣→加入芳烃油→压压砣(30 s)→提压砣(10 s)→压压砣(20 s)→排胶。二段混炼在GK270型密炼机中进行，转子转速为20 r·min^{-1}，混炼工艺为：加入一段混炼胶、硫黄和促进剂→压压砣(20 s)→提压砣→压压砣(20 s)→提压砣→压压砣(15 s)→提压砣→压压砣至105 ℃→排胶。

1.5　性能测试

胶料的各项性能均按相应的国家标准测试。

2　结果与讨论

2.1　小配合试验

2.1.1　自粘性

小配合试验混炼胶的自粘性如表2所示。

表2　小配合试验混炼胶的自粘力
Tab. 2　Self-adhesions of laboratory test compounds　　N

停放时间/h	试验配方				生产配方
	1#	2#	3#	4#	
0	25.8	25.2	23.4	21.4	19.6
8	23.1	22.9	21.7	19.5	17.9
16	22.4	22.3	20.6	18.2	16.7
24	20.5	20.7	19.4	18.3	16.3
32	20.3	20.0	18.7	17.8	15.3

从表2可以看出：随着停放时间的延长，混炼胶的自粘性呈下降趋势；相较于生产配方混炼胶，试验配方混炼胶的自粘性改善。4种树脂中丁酚乙炔树脂和超强增粘树脂BHK1360的增粘效果相当，烷基苯酚-甲醛树脂次之，C_5石油树脂最弱。

2.1.2　硫化特性和物理性能

小配合试验胶料的硫化特性和物理性能如表3所示。

从表3可以看出：与生产配方相比，试验配方胶料的门尼焦烧时间、t_{10}、t_{90}和硫化胶的压缩疲劳温升变化不大，硫化胶的邵尔A型硬度增大1或2度，拉伸强度和拉断伸长率均有不同程度地增大，H抽出力明显增大；试验配方硫化胶的耐热空气老化性能略好于生产配方硫化胶。

2.2　大配合试验

2.2.1　硫化特性和物理性能

大配合试验胶料的硫化特性和物理性能如表4所示。

从表4可以看出，大配合试验胶料的硫化特性和物理性能与小配合试验胶料基本一致。

2.2.2　帘布附着力

大配合试验硫化胶的帘布附着力如表5所示。

从表5可以看出：相较于生产配方硫化胶，试验配方硫化胶的帘布附着力增大；4种树脂中丁酚乙炔树脂和超强增粘树脂BHK1360对硫化胶的帘

表3 小配合试验胶料的硫化特性和物理性能

Tab. 3 Vulcanization characteristics and physical properties of laboratory test compounds

项目	试验配方				生产配方
	1#	2#	3#	4#	
门尼焦烧时间t_5(130 ℃)/min	13.10	13.05	12.55	12.53	13.03
硫化仪数据(143 ℃)					
t_{10}/min	5.15	5.10	5.08	5.03	5.12
t_{90}/min	13.07	13.10	12.59	13.05	12.57
硫化胶[1]性能					
邵尔A型硬度/度	59	59	58	58	57
300%定伸应力/MPa	7.7	7.7	7.6	7.9	8.2
拉伸强度/MPa	22.8	22.7	23.0	22.7	22.5
拉断伸长率/%	575	580	575	570	555
H抽出力/N	239.6	238.9	234.3	230.7	197.5
压缩疲劳温升/℃	15	16	16	16	17
热空气老化[2]后					
邵尔A型硬度/度	62	62	61	60	60
300%定伸应力/MPa	8.6	8.9	9.4	9.8	9.8
拉伸强度/MPa	19.0	19.2	19.2	18.6	18.7
拉断伸长率/%	485	480	480	475	460

注:1)硫化条件为138 ℃×20 min;2)老化条件为100 ℃×24 h。

表4 大配合试验胶料的硫化特性和物理性能

Tab. 4 Vulcanization characteristics and physical properties of workshop test compounds

项目	试验配方				生产配方
	1#	2#	3#	4#	
硫化仪数据(143 ℃)					
t_{10}/min	5.10	5.05	5.03	5.01	5.03
t_{90}/min	13.02	13.04	12.55	13.00	12.49
硫化胶[1]性能					
邵尔A型硬度/度	58	58	59	59	57
300%定伸应力/MPa	7.6	7.8	7.5	7.8	8.1
拉伸强度/MPa	22.8	22.5	23.0	22.7	22.3
拉断伸长率/%	570	575	570	565	550
H抽出力/N	240.2	239.6	235.7	232.6	195.7
压缩疲劳温升/℃	16	16	15	16	17
热空气老化[2]后					
邵尔A型硬度/度	61	62	62	62	60
300%定伸应力/MPa	9.1	—	8.9	9.4	9.6
拉伸强度/MPa	19.2	19.3	19.0	18.7	18.2
拉断伸长率/%	480	470	475	470	460

注:1)硫化条件为138 ℃×40 min;2)老化条件为100 ℃×24 h。

布附着力的增大作用较大,烷基苯酚-甲醛树脂的作用次之,C_5石油树脂的作用最小。

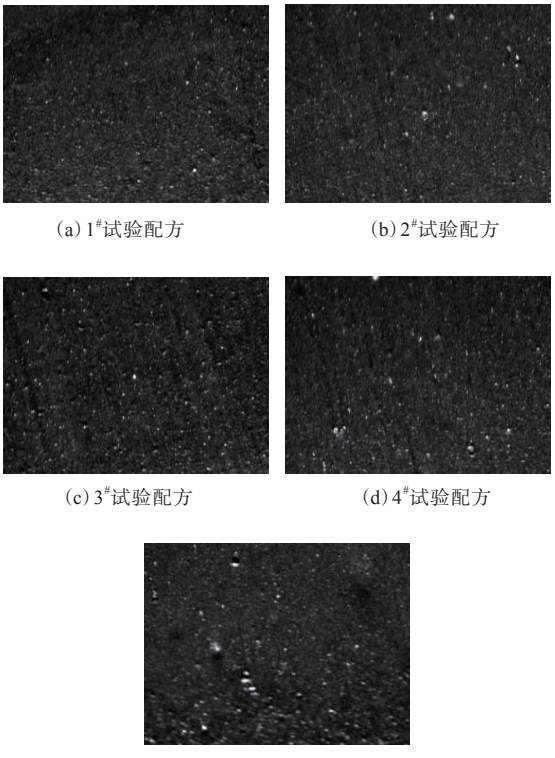
2.2.3 炭黑分散性

大配合试验硫化胶的炭黑分散情况如图1所示,1#—4#试验配方和生产配方硫化胶的炭黑分散等级分别为8.20,8.13,7.90,7.75和6.95。

表5 大配合试验硫化胶的帘布附着力

Tab. 5 Cord adhesions of workshop test vulcanizates N

硫化条件	试验配方				生产配方
	1#	2#	3#	4#	
145 ℃×45 min	11.9	11.5	11.2	11.0	10.3
155 ℃×30 min	10.7	10.3	9.5	9.4	8.6
165 ℃×20 min	11.3	11.0	10.7	10.5	9.8



(a)1#试验配方 (b)2#试验配方 (c)3#试验配方 (d)4#试验配方 (e)生产配方

图1 大配合试验硫化胶的炭黑分散情况

Fig. 1 Carbon black dispersions of workshop test vulcanizates

可以得出,与生产配方硫化胶相比,试验配方硫化胶的炭黑分散性有所提高,这是因为增粘树脂对胶料有一定的塑化作用,有助于提升炭黑在胶料中的分散性[9-12]。

2.3 成品轮胎性能

2.3.1 粘合性能

分别采用试验配方和生产配方大配合试验胎体胶制备520/85R38TR-1W农业子午线轮胎,成品轮胎的胎体粘合强度如表6所示。

从表6可以看出,与生产配方成品轮胎相比,试验配方成品轮胎的胎体粘合性能有所提高。这是因为丁酚乙炔树脂、超强增粘树脂BHK1360、烷基苯酚-甲醛树脂含有极性基团,在胶料混炼过程

表6　成品轮胎胎体的粘合强度

Tab. 6　Adhesive strengths of carcasses of finished tires　　kN·m^{-1}

部　位	试验配方				生产配方
	1#	2#	3#	4#	
胎体与带束层之间	20.5	20.7	19.4	18.3	16.3
胎体与胎侧之间	20.3	20.0	18.7	17.8	15.3

中形成氢键互穿网络结构，较好地改善了胶料的粘性[13-14]；C_5石油树脂本身具有较好的粘性并且与橡胶基体的相容性好，故与生产配方胶料相比，C_5石油树脂胶料的粘性也改善[15]。

2.3.2　耐久性能

对成品轮胎进行耐久性能试验，测试成品轮胎冠部脱层时的行驶时间和行驶里程，试验结果如表7所示。

表7　成品轮胎的耐久性能试验结果

Tab. 7　Results of durabilities of finished tires

项　目	试验配方				生产配方
	1#	2#	3#	4#	
行驶时间/h	118.20	115.21	112.10	108.21	107.41
行驶里程/km	4 008	3 835	3 636	3 404	3 329

注：试验按照企业标准(Q/N Z001—2019)进行。

从表7可以看出，与生产配方成品轮胎相比，试验配方成品轮胎的耐久性能有所提高。这是因为增粘树脂提高了胎体帘布附着力，成品轮胎的耐久性能也随之提高。其中丁酚乙炔树脂和超强增粘树脂BHK1360提高成品轮胎的耐久性能的能力相当，烷基苯酚-甲醛树脂次之，C_5石油树脂较弱。

3　结论

在农业子午线轮胎胎体帘布胶中加入不同类型的增粘树脂对胶料的焦烧时间、t_{10}、t_{90}和硫化胶的压缩疲劳温升基本无影响，硫化胶的炭黑分散性提高，邵尔A型硬度、拉伸强度、拉断伸长率、H抽出力和帘布附着力均有不同程度增大，成品轮胎的胎体粘合性能和耐久性能明显改善。其中，丁酚乙炔树脂和超强增粘树脂BHK1360对胎体帘布胶的改性效果显著，烷基苯酚-甲醛树脂次之，C_5石油树脂较弱。

参考文献：

[1] 王玉海，张琳，刘震，等. 液相混炼母胶在泥地越野轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶科技，2021，19(3)：121-124.
WANG Y H，ZHANG L，LIU Z，et al. Application of liquid mixed masterbatch in tread compound of off-the-road mud tire[J]. Rubber Science and Technology，2021，19(3)：121-124.

[2] 周烜平，朱潇，张鑫宇，等. 橡胶及其制品老化的研究进展[J]. 橡胶工业，2020，67(4)：316-319.
ZHOU X P，ZHU X，ZHANG X Y，et al. Research progress in aging of rubber and its products[J]. China Rubber Industry，2020，67(4)：316-319.

[3] 刘万兴. 二苯基二硫类金属塑解剂的合成及塑解性能分析[J]. 云南化工，2020，47(2)：103-104.
LIU W X. Synthesis and property analysis of disulfide disulfide plasticizers[J]. Yunnan Chemical Technology，2020，47(2)：103-104.

[4] 佟兰. 粘合增强剂在轮胎缓冲帘布胶中的应用[J]. 轮胎工业，2015，35(11)：682-684.
TONG L. Application of adhesion promoter in compound of tire breaker ply[J]. Tire Industry，2015，35(11)：682-684.

[5] 李华峰. 外观改良剂HN-1203在大规格农业子午胎胎面胶和胎侧胶中的应用[J]. 中国橡胶，2020，36(6)：46-53.
LI H F. Application of appearance modifier HN-1203 in tread and sidewall compounds of large agricultural radial tire[J]. China Rubber，2020，36(6)：46-53.

[6] 姚舫. 轻型载重轮胎聚酯帘线胎体帘布胶的配方优化设计[J]. 轮胎工业，2020，40(10)：604-606.
YAO F. Optimized formulation design of polyester cord carcass ply compound for light truck and bus tire[J].Tire Industry，2020，40(10)：604-606.

[7] 程振华，孙国春，于永伟，等. 橡胶增粘剂RBP-A在轮胎帘布胶配方中的应用研究[J]. 橡胶科技市场，2007，5(22)：8-9.
CHENG Z H，SUN G C，YU Y W，et al. Application of rubber tackifier RBP-A to ply compound of tire[J]. China Rubber Science and Technology Market，2007，5(22)：8-9.

[8] 赵桂英，杨昭. 增粘树脂对NR/BR并用胶性能的影响[J]. 化工时刊，2014，28(3)：28-30，34.
ZHAO G Y，YANG Z. Influence of tackifier resin on the properties of the NR/BR composites[J].Chemical Industry Times，2014，28(3)：28-30，34.

[9] 王磊，孙全吉，赵文博，等. 高性能纤维的表面改性及其与橡胶基体的界面粘合性能研究进展[J]. 橡胶工业，2020，67(7)：545-550.
WANG L，SUN Q J，ZHAO W B，et al.Research progress of surface modification of high-performance fiber and its interfacial adhesion property with rubber matrix[J].China Rubber Industry，2020，67(7)：545-550.

[10] KIM S W，LEE G H. Analysis of t-butylphenol acetylene condensed resin with methyl-methine linkages in vulcanized rubber by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry[J]. Rapid Communications in Mass Spectromtry：RCM，1999，13(18)：1855-

1860.
[11] 万峰. 国产对叔丁基苯酚乙炔增粘树脂的开发及应用[J]. 山东化工,2017,46(3):29-31.
WAN F. Development and application of domestic tert butyl phenol acetylene tackifier resin[J]. Shandong Chemical Industry, 2017, 46(3):29-31.
[12] 王雪,邹应全,余尚先,等. 2402树脂的改性及烷基酚-甲醛树脂的合成[J]. 橡热固性树脂,2003,18(4):1-3.
WANG X,ZOU Y Q,YU S X,et al. Odification of 2402 resin and synthesis of alkyl phenol formaldehyde resin[J]. Thermosetting Resin,2003,18(4):1-3.
[13] 杨建高. 烷基酚醛增粘树脂的研究进展[J]. 橡胶科技,2020,18(9):489-492.
YANG J G. Research progress of alkylphenolic tackifying resin[J]. Rubber Science and Technology,2020,18(9):489-492.
[14] 李剑波,王文博,杜孟成,等. 烷基酚醛增粘树脂改性方法及增粘机理分析[J]. 轮胎工业,2020,40(12):714-717.
LI J B,WANG W B,DU M C,et al. Modification method of alkyl phenolic tackifying resin and analysis of tackifying mechanism[J]. Tire Industry,2020,40(12):714-717.
[15] VELÁSQUEZ I,SYKORA J,ANTON N,et al. Tuning of properties of alkyl phenol formaldehyde resins in petroleum demulsifiers: 1. Emulsion stability test[J]. Petroleum Science and Technology, 2017,35(10):1055-1062.

收稿日期:2023-01-20

Application of Different Types of Tackifying Resins in Carcass Cord Compound of Agricultural Radial Tire

LIU Wanxing[1], *LIU Xiuzheng*[2], *WANG Baolei*[1], *LIU Dong*[1], *SHANG Yingying*[1], *YANG Yanbin*[1]
(1. The Non-public Enterprise Service Center of Liaocheng, Liaocheng 252000, China; 2. Liaocheng Jinge Synthetic Material Co., Ltd, Liaocheng 252000, China)

Abstract: The application of four kinds of tackifying resins (butyl phenol acetylene resin, super tackifying resin BHK1360, alkyl phenol-formaldehyde resin and C_5 petroleum resin) in the carcass cord compound of agricultural radial tire was studied. The results showed that, after adding tacking resin into the carcass cord compound of agricultural radial tire, the carbon black dispersion of the vulcanizate was improved, the shore A hardness, tensile strength, elongation at break, H extraction force and cord adhesion increased to varying degrees, the adhesion of the carcass of the finished tire was enhanced, and the durability was significantly improved. In comparison, the modification effects of butyl phenol acetylene resin and super tackifying resin BHK1360 on the carcass compound were more significant, followed by alkyl phenol-formaldehyde resin, and the effect of C_5 petroleum resin was the least.

Key words: tackifying resin; agricultural radial tire; carcass cord compound; adhesion; durability

专利2则

由山东玲珑轮胎股份有限公司和北京玲珑轮胎有限公司申请的专利(公布号 CN 115716946A,公布日期 2023-02-28)“一种含有柠檬酸酯的绿色环保橡胶组合物”,涉及的橡胶材料配方(用量/份)为:二烯烃弹性体 70～100,白炭黑 10～70,硅烷偶联剂 1～10,炭黑 10～40,氧化锌 1～7,硬脂酸 1～5,柠檬酸酯 2～30,防老剂 2～10,硫化剂 1～4,促进剂 1～5。该橡胶材料具有环保性和低温性能好、耐磨性能突出、稳定性能佳的特点。

由海南大学申请的专利(公布号 CN 218560139U,公布日期 2023-03-03)“一种天然橡胶干燥生产线胶车自动清扫系统”,涉及的自动清扫系统设有胶车导轨,胶车导轨上设有胶车待清扫工位、吊框工位和清扫工位,而胶车待清扫工位设有推胶车装置,吊框工位设有吊框装置,清扫工位设有清扫装置。该发明使天然橡胶干燥生产线胶车清扫工序由人工作业变为机器自动作业,可大幅提高清扫作业质量和效率,同时降低清扫作业工人的劳动强度。

(本刊编辑部 赵 敏)