

环保粘合树脂PN760在轿车轮胎胎体胶中的应用

焦文秀, 韩玉瑶, 张海盟, 赵光芳

(三角轮胎股份有限公司, 山东 威海 264200)

摘要:研究环保粘合树脂PN760在轿车轮胎胎体胶中的应用。结果表明:在胎体胶中采用环保粘合树脂PN760等量替代间苯二酚树脂可减小环境污染,胶料的门尼粘度减小,门尼焦烧时间延长;硫化胶的物理性能和动态力学性能变化不大,耐热老化性能和粘合性能提高;成品轮胎的耐久和高速性能均达到设计要求。

关键词:粘合树脂;轿车轮胎;胎体胶;粘合性能;环保

中图分类号:TQ330.38⁺7;U463.341⁺.4

文献标志码:A

文章编号:2095-5448(2019)12-0687-04

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.12.0687



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

聚酯帘线应用在轿车轮胎胎体帘布中,其与胶料的粘合性能直接影响成品轮胎的使用性能。在胎体胶配方中,常用的间甲粘合体系主要是由间苯二酚或树脂型间苯二酚给予体和六亚甲基四胺等亚甲基给予体构成。然而间苯二酚和间苯二酚树脂均含有游离酚,在生产过程中容易产生有毒的间苯二酚烟雾,对大气环境造成严重污染^[1]。

粘合树脂PN760是一种环保型、低软化点非自固型改性苯酚树脂^[2],且游离酚质量分数不大于0.001,因此在胶料混炼过程中不会产生烟雾及刺激性气味,减小了对环境的污染。

本工作主要研究环保粘合树脂PN760在轿车轮胎胎体胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),泰国产品;丁苯橡胶(SBR),牌号1712,中国石化齐鲁石油化工公司产品;炭黑N660,山东联科新材料有限公司产品;粘合树脂PN760,湛新树脂有限公司产品;间苯二酚树脂,国内某公司产品;不溶性硫黄,牌号HD OT20,伊士曼化工公司产品。

1.2 配方

参比配方:NR 80,SBR 20,炭黑N660

作者简介:焦文秀(1984—),女,山东潍坊人,三角轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎配方设计及工艺管理等工作。

E-mail:jiaowenxiu@triangle.com.cn

50,氧化锌 5.5,硬脂酸 1,防老剂 2,间苯二酚树脂 1.8,不溶性硫黄 3,促进剂 1.5,其他 11.2。

试验配方中采用1.8份粘合树脂PN760等量替代间苯二酚树脂,其余均同参比配方。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,上海橡胶机械厂产品;1.5 L密炼机,德国克伯房公司产品;GK255N型和GK400N型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;MDR2000型无转子硫化仪,美国孟山都公司产品;MV2000型门尼粘度仪,美国阿尔法科技有限公司产品;热重(TG)分析仪,瑞士梅特勒-托利多公司产品;Eplexor500N型橡胶粘弹性分析仪,德国GABO公司产品;RZN-II型橡胶自粘性测定仪,北京万汇一方科技发展有限公司产品;Instron 3367型电子拉力机,美国英斯特朗公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验

胶料采用两段混炼工艺,均在1.5 L密炼机中进行混炼。一段混炼转子转速为85 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶→压压砣(30 s),提压砣→炭黑、环保油→压压砣(60 s),提压砣→小料→压压砣(120 s),提压砣→排胶→开炼机下片、冷却,停放2 h;二段混炼转子转速为75 r·min⁻¹,混炼工艺为:一段混炼胶、硫黄和促进剂→压压砣(120 s),提压砣→排胶→开炼机下片、冷却,停放8 h。

1.4.2 大配合试验

胶料采用三段混炼工艺,一段混炼在GK400N

型密炼机中进行,转子转速为 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶、小料→炭黑→压压砣(30 s),提压砣→环保油→压压砣,提压砣→排胶($155\sim 160\text{ }^{\circ}\text{C}$);二段混炼在GK400N型密炼机中进行;三段混炼在GK255N型密炼机中进行,转子转速为 $25\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:二段混炼胶、硫黄、促进剂→压压砣(30 s),提压砣→压压砣,提压砣→排胶($95\sim 105\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

1.5 性能测试

1.5.1 硫化特性

采用无转子硫化仪进行测试,测试条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times 60\text{ min}$ 。

1.5.2 物理性能

各项性能均按照相应的国家标准进行测试。

1.5.3 动态力学性能

测试条件为:温度范围 室温 $\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 10 Hz ,静态应变 1% ,动态应变 5% ,升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.5.4 粘合性能

抽出力测试选用1440dtex/2 E0聚酯帘线,按照GB/T 2942—2009《硫化橡胶与纤维帘线静态粘合强度的测定 H抽出法》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 TG分析

对粘合树脂PN760和间苯二酚树脂进行TG分析,其结果如图1所示。

从图1可以看出:在室温 $\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,间苯二酚树脂在 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始缓慢降解, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的质量

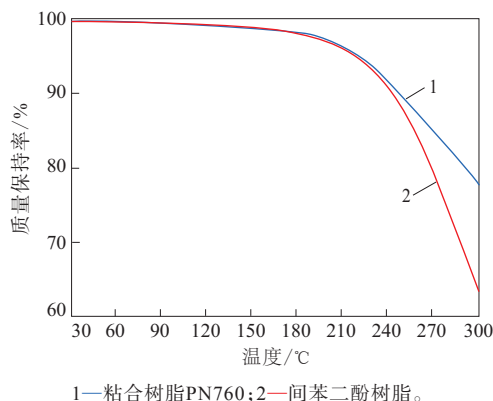


图1 两种树脂的TG曲线

损失率为 35.8% ;而粘合树脂PN760在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的质量损失率为 21.8% ,小于间苯二酚树脂。由此可见,粘合树脂PN760在生产过程中的挥发性有机物排放量小于间苯二酚树脂。

2.2 小配合试验

2.2.1 硫化特性

小配合试验胶料的硫化特性如表1所示。

表1 小配合试验胶料的硫化特性

项 目	试验配方	参比配方
门尼粘度[ML(1+4) 100 $^{\circ}\text{C}$]	46	49
门尼焦烧时间 t_5 ($125\text{ }^{\circ}\text{C}$)/min	22.33	21.57
硫化仪数据($150\text{ }^{\circ}\text{C}$)		
F_L /(dN·m)	6.05	6.59
$F_{\max}$ /(dN·m)	38.31	38.72
t_{10} /min	4.88	4.92
t_{50} /min	7.06	7.43
t_{90} /min	12.07	12.44

从表1可以看出:与参比配方胶料相比,试验配方胶料的门尼粘度较低,有利于帘线的覆胶,提高压延质量;胶料的门尼焦烧时间延长,有利于提高压延时的加工安全性;胶料的 F_L 和 $F_{\max}$ 变化不大, t_{90} 略有缩短。

2.2.2 物理性能和动态力学性能

小配合试验胶料的物理性能和动态力学性能如表2所示。

表2 小配合试验胶料的物理性能和动态力学性能

项 目	试验配方	参比配方
邵尔A型硬度/度	56	56
100%定伸应力/MPa	2.0	2.1
300%定伸应力/MPa	9.5	9.4
拉伸强度/MPa	19.9	20.1
拉断伸长率/%	542	544
拉断永久变形/%	23	24
回弹值/%		
室温($23\text{ }^{\circ}\text{C}$)	59	60
高温($100\text{ }^{\circ}\text{C}$)	70	70
损耗因子($\tan\delta$)指数($60\text{ }^{\circ}\text{C}$)	99.7	100.0
100 $^{\circ}\text{C}\times 48\text{ h}$ 老化后		
邵尔A型硬度/度	62	63
100%定伸应力/MPa	3.0	3.0
300%定伸应力/MPa	11.8	
拉伸强度/MPa	13.9	12.0
拉断伸长率/%	363	294
拉断永久变形/%	10	8

注:硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times 20\text{ min}$ 。

从表2可以看出:与参比配方硫化胶相比,试验配方硫化胶的物理性能变化不大,60℃时的 $\tan\delta$ 接近;老化后试验配方硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率较大,其余性能变化不大。

2.2.3 粘合性能

小配合试验胶料的帘线抽出力测试结果如表3所示。

表3 小配合试验胶料的帘线抽出力			N
项 目	试验配方	参比配方	
老化前	176	175	
100℃×4 d热氧老化后	133	127	
100℃×7 d热氧老化后	127	122	
湿热老化 ¹⁾ 10 d后	178	169	

注:1)试验条件为温度 80℃,湿度 80%。

从表3可以看出,与参比配方胶料相比,试验配方胶料的帘线抽出力相近,热氧和湿热老化后,试验配方胶料的帘线抽出力增大。因此,试验配方胶料的粘合性能优于参比配方胶料,能够满足生产需求。

2.3 大配合试验

2.3.1 硫化特性、物理性能和动态力学性能

大配合试验胶料的硫化特性、物理性能和动态力学性能如表4所示。

从表4可以看出:与参比配方胶料相比,试验配方胶料的门尼粘度减小,门尼焦烧时间延长,硫化胶的物理性能变化不大,60℃时的 $\tan\delta$ 较小;老化后试验配方硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率较大。

2.3.2 粘合性能

对试验配方和参比配方胶料分别进行帘线抽出和胶料自粘性试验,试验结果如表5和6所示。

从表5可以看出,与参比配方胶料相比,试验配方胶料的帘线抽出力较大,热氧和湿热老化后试验配方胶料的帘线抽出力均增大。

从表6可以看出,与参比配方胶料相比,试验配方胶料的自粘性提高。

2.4 工艺性能

试验配方和参比配方胶料的压延工艺性能良好,帘布表面无胶粒。裁断及成型时,帘布粘性良好,硫化工艺正常。

2.5 成品性能

采用试验配方和参比配方胶料试制195/65R15

表4 大配合试验胶料的硫化特性、物理性能和动态力学性能

项 目	试验配方	参比配方
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	46	48
门尼焦烧时间 t_5 (125℃)/min	20.43	19.87
硫化仪数据(150℃)		
F_L /(dN·m)	6.71	6.85
F_{max} /(dN·m)	40.25	40.15
t_{10} /min	4.57	4.84
t_{50} /min	6.58	7.34
t_{90} /min	11.84	12.25
邵尔A型硬度/度	59	58
100%定伸应力/MPa	2.1	2.1
300%定伸应力/MPa	9.5	9.9
拉伸强度/MPa	20.1	20.3
拉断伸长率/%	492	498
拉断永久变形/%	12	12
回弹值/%		
室温(23℃)	58	58
高温(100℃)	69	69
$\tan\delta$ 指数(60℃)	98.2	100.0
100℃×48 h老化后		
邵尔A型硬度/度	63	63
100%定伸应力/MPa	3.1	3.0
拉伸强度/MPa	12.8	11.6
拉断伸长率/%	287	276
拉断永久变形/%	4	4

注:同表2。

表5 大配合试验胶料的帘线抽出力

项 目	试验配方	参比配方
老化前	190	187
100℃×4 d热氧老化后	148	141
100℃×7 d热氧老化后	138	130
湿热老化 ¹⁾ 10 d后	180	173

注:同表3。

表6 大配合试验胶料的剥离力

项 目	试验配方		参比配方	
	样品1	样品2	样品1	样品2
测试值				
第1次	19.92	18.96	17.75	16.95
第2次	15.97	18.11	16.78	19.40
第3次	19.84	15.43	18.69	17.62
第4次	19.40	18.99	17.09	17.21
第5次	16.23	19.95	18.29	17.83
第6次	18.74	18.99	19.32	18.90
第7次	19.89	19.89	17.92	17.97
第8次	19.73	20.48	18.21	18.73
平均值	18.62	19.01	17.94	18.12

轮胎,成品轮胎无质量缺陷。对成品轮胎进行耐久和高速性能试验,试验结果如表7所示。

表7 成品轮胎的耐久和高速性能试验结果

项 目	试验轮胎	参比轮胎
耐久性能	60 h未损坏	60 h未损坏
高速性能	220 km·h ⁻¹ 行驶10 min	220 km·h ⁻¹ 行驶10 min

从表7可以看出,试验轮胎和参比轮胎的耐久和高速性能均达到产品设计目标。

3 结论

(1) TG分析表明,粘合树脂PN760在300℃时的质量损失率小于间苯二酚树脂。在生产过程中使用粘合树脂PN760,可减少有害烟雾,减轻对人体的危害,减小对环境的污染。

(2)在轿车轮胎胎体胶中采用粘合树脂PN760等量替代间苯二酚树脂,胶料的门尼粘度减小,门尼焦烧时间延长;硫化胶的物理性能和动态力学性能变化不大,耐热老化性能和粘合性能提高;成品轮胎的耐久和高速性能均达到设计要求。

参考文献:

- [1] 刘天哲. 粘合体系对橡胶-镀锌钢丝绳粘合性能的影响研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(3): 299-303.
- [2] 任福君, 许妃娟, 徐从升. 粘合树脂PN760在半钢子午线轮胎束层胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2015, 35(1): 40-43.

收稿日期: 2019-09-03

Application of Environment-friendly Adhesive Resin PN760 in Carcass Compound of Passenger Car Tire

JIAO Wenxiu, HAN Yuyao, ZHANG Haimeng, ZHAO Guangfang

(Triangle Tire Co., Ltd, Weihai 264200, China)

Abstract: The application of environment-friendly adhesive resin PN760 in the carcass compound of passenger car tire was investigated. The results showed that, by using the same amount of adhesive resin PN760 instead of resorcinol resin in the carcass compound, the environmental pollution was reduced, the Mooney viscosity of the compound decreased, and the Mooney scorch time was extended. The physical properties and dynamic mechanical properties of the vulcanizate changed little, and the aging resistance and adhesion property were improved. The durability and high speed performance of the finished tire met the design requirements.

Key words: adhesive resin; passenger car tire; carcass compound; adhesion property; environmental protection

6项橡胶行业新制修订国家标准批准实施

2019年10月18日,国家市场监督管理总局、国家标准化管理委员会批准并公布了343项国家标准

,其中《防焦剂 N-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺(CTP)》等6项与橡胶行业相关的新制修订国家标准(如表1所示)将于2020年实施。

表1 近期批准实施的6项橡胶行业新制修订国家标准

标准号	标准名称	代替标准号	实施日期
GB/T 3780.8—2019	炭黑 第8部分:加热减量的测定	GB/T 3780.8—2008	2020年9月1日
GB/T 7528—2019	橡胶和塑料软管及软管组合件 术语	GB/T 7528—2011	2020年9月1日
GB/T 7544—2019	天然橡胶胶乳男用避孕套 技术要求与试验方法	GB/T 7544—2009	2020年9月1日
GB/T 15328—2019	普通V带疲劳试验方法 无扭矩法	GB/T 15328—2009	2020年9月1日
GB/T 24801—2019	防焦剂 N-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺(CTP)	GB/T 24801—2009	2020年9月1日
GB/T 38243—2019	橡胶 硬度计的检验与校准		2020年5月1日

(本刊编辑部)