

新型改性酚醛补强树脂 PF-C 在全钢子午线轮胎胶料中的应用

宋传江 林向阳 彭守松 王俊霞 徐鹏辉

(荣成国泰轮胎有限公司 264300)

摘要 研究了新型改性酚醛树脂 PF-C 对 NR 的补强效果,以及对胶料性能及硫化胶物理性能的影响,并与国内 3 个生产厂家的酚醛补强树脂进行了对比。结果表明,加入 PF-C 或普通酚醛树脂后,可产生较高的增硬效果,同时硫化胶的定伸应力和扯断永久变形增大,但胶料的门尼粘度升高,焦烧时间缩短,硫化速度减慢,其中 PF-C 的增硬效果最佳,对胶料的硫化特性影响最小,胶料的综合性能最优。

关键词 酚醛树脂,橡胶补强,增硬

随着子午线轮胎在我国的飞速发展,无论是对轮胎的制造技术,还是对轮胎各部件胶料的性能指标都提出了越来越高的要求。例如全钢子午线轮胎的三角胶,不但要求具有较高的硬度和模量,同时还要有良好的抗疲劳等综合性能。虽然用于改善和提高硫化胶硬度和模量的技术已得到广泛的研究和发展,但仍存在不足之处。到目前为止,国内外一致认为酚醛补强树脂具有良好的增硬效果和综合性能。我国随着子午线轮胎制造技术的引进,在“八五”期间重点攻关了此类酚醛补强树脂,并已投入批量生产。使用结果表明,该产品与国外同类产品相比还有一定差距,且多项指标不能完全达到引进技术的要求,增硬效果还有待进一步提高。为此,北京橡胶工业研究设计院加大研究力度,积极引进先进技术,研制出新型改性酚醛补强树脂 PF 系列。本课题研究了该系列产品中的 PF-C 在全钢子午线轮胎中的应用,并与另外 3 个厂家的酚醛补强树脂进行了对比。

1 实验

1.1 原材料

NR, 牌号 SMR10, 马来西亚产; PF-C 补强树脂, 北京橡胶工业研究设计院产品; 酚醛补强树脂 A, 太原有机化工厂产品; 酚醛补强树脂 B, 威海京化公司产品; 酚醛补强树脂 C, 荣成东

立塑料厂产品; 其它原材料均为常规生产用原料。

1.2 试验配方及混炼工艺

试验配方: NR 100; 补强树脂 10; 交联剂 HMT 1; 其它 87。

混炼工艺: 生胶 → 树脂 → 小料 → 炭黑 → 油 $\xrightarrow{\text{停放 2 h}}$ 硫黄、促进剂和交联剂 HMT $\xrightarrow{\text{薄通 6 遍}}$ 下片。

1.3 试验设备和仪器

XK-160 型开炼机, 大连橡胶塑料机械厂产品; R-100S 型硫化仪, 孟山都公司产品; XLL-250N 型强力试验机, 上海化工机械四厂产品; ZND-1 自动门尼粘度计, 上海化工装备总公司产品。

1.4 性能测试

胶料的各项物理性能均按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 PF-C 补强树脂的化学特性分析

几种酚醛补强树脂的化学特性分析结果见表 1。从表 1 可以看出, PF-C 补强树脂除外观与其它几种稍有不同外, 其它各项指标均满足我厂的标准要求。根据补强树脂在全钢子午线轮胎胶料中的特点和现有密炼机或开炼机的混炼特性, 补强树脂的软化点标准值为 92 ~ 100 °C, 这样在加入固化剂之前的混炼过程中可作为操作助剂, 改善胶料的混炼特性, 固化剂要在最后阶段加入, 温度不要超过 105 °C, 以防树脂

作者简介 宋传江, 男, 29 岁。助理工程师。1997 年毕业于青岛化工学院。主要从事全钢载重子午线轮胎配方的技术管理工作。

表 1 几种酚醛补强树脂的化学特性分析结果

项 目	PF-C	A	B	C	标准值
外观	褐色块状	淡黄色块状	淡黄色块状	淡黄色块状	黄色块片状
软化点/℃	94	96	96	100	92~100
灰分质量分数	0.003 8	0.001 3	0.003 5	0.001 3	≤0.005
游离酚质量分数	—	—	—	—	≤0.01
加热减量/%	0.28	0.12	0.11	0.15	≤0.5

早期固化,影响胶料的加工性能和硫化特性。

2.2 PF-C 补强树脂对胶料性能的影响

几种酚醛补强树脂对胶料性能的影响见表 2。从表 2 可以看出,加入补强树脂后,胶料的门尼粘度 $[ML(1+4)100\text{ }^{\circ}C]$ 增大,焦烧时间缩短,这将影响胶料的加工性能;同时胶料的硫化速度 $(t_{90}-t_{10})$ 减慢,因此应对配方中硫化体系

做适当调整以补偿减慢的硫化速度。从硫化曲线上还可以看出,最大转矩 M_H 增大了,这说明补强树脂参与了交联反应,提高了胶料的交联密度。相对于 A, B 和 C 三种补强树脂而言,添加 PF-C 补强树脂的胶料,其焦烧时间最长,硫化速度最快, M_H 值最大,只是 M_L 值和门尼粘度稍高,因此, PF-C 补强树脂对胶料的硫化

表 2 几种酚醛补强树脂对胶料性能的影响

项 目	空白	PF-C	A	B	C
门尼粘度	73.8	88.4	79.2	80.5	91.3
$t_5(120\text{ }^{\circ}C)/\text{min}$	20.70	14.95	11.90	13.35	12.40
硫化仪数据(151℃)					
$M_L/(dN\cdot m)$	14.2	15.7	12.4	13.4	14.4
$M_H/(dN\cdot m)$	115.5	127.8	122.0	123.4	123.0
t_{10}/min	5.63	5.10	3.93	4.18	4.18
t_{90}/min	10.45	11.43	10.43	10.87	11.1
$t_{90}-t_{10}/\text{min}$	4.82	6.33	6.50	6.69	6.82

特性影响最小,胶料的综合性能最好。

2.3 PF-C 补强树脂对硫化胶物理性能的影响

几种酚醛补强树脂对硫化胶物理性能的影响见表 3。从表 3 可以看出,与空白试样相比,加入补强树脂后,硫化胶的硬度增大,增幅最大可达 12 度;100%定伸应力也大大提高,这与前面论述的 M_H 值增大相一致,更进一步证明了补强树脂参与交联反应,其与硫黄交联反应同

步进行,硫化胶形成了相容性良好、且有相互作用的树脂网络和硫黄网络。值得注意的是,加入补强树脂后硫化胶的拉伸强度降低,扯断永久变形增大。在这几种酚醛补强树脂中 PF-C 的增硬效果最佳,硫化胶的其它物理性能也较好,如拉伸强度、扯断伸长率等。另外, PF-C 的相对密度较低,这对进一步减小子午线轮胎的质量大有好处。

表 3 几种酚醛补强树脂对硫化胶物理性能的影响

项 目	空白试样	PF-C	A	B	C
硫化胶性能(151℃×30 min)					
邵尔 A 型硬度/度	81	93	92	92	92
100%定伸应力/MPa	7.5	9.6	9.5	8.8	9.6
拉伸强度/MPa	20.3	16.4	14.6	16.4	17.4
扯断伸长率/%	280	213	192	221	234
扯断永久变形/%	14	21	19	17	19
密度/($Mg\cdot m^{-3}$)	1.15	1.15	1.17	1.17	1.17
100℃×48 h 老化后					
邵尔 A 型硬度/度	88	95	96	95	95
拉伸强度/MPa	8.5	12.6	11.2	11.2	10.8
扯断伸长率/%	38	60	48	44	45
扯断永久变形/%	2	2	4	2	2

硫化胶老化后的物理性能与老化前的物理性能有良好的一致性,加入补强树脂后可提高硫化胶的耐老化性能,其中加入 PF-C 的硫化胶老化因数最大,达到 0.190。

3 结论

(1)加入酚醛补强树脂可使胶料的焦烧时间缩短,硫化速度减慢,门尼粘度增大,其中新

型改性酚醛补强树脂 PF-C 对胶料的硫化特性影响最小。

(2)加入 PF-C 补强树脂可进一步提高硫化胶的交联密度、硬度和模量。

(3)上述几种酚醛补强树脂中,以 PF-C 的综合性能最优,但该配方胶料的门尼粘度偏高,还有待改进。

收稿日期 1999-06-18

阿克苏公司开发出新型粘合活化芳纶纤维

荷兰阿克苏公司称,该公司的合成纤维部现已并入阿科迪斯公司,成为其成员公司。据报道,该公司已开发出新型的具有粘活性的 Twaron 1014 型芳纶纤维。

芳纶纤维具有强度大、模量高、耐化学侵蚀性优异等优点,但同时又有不易与橡胶粘合的弱点,因此提高芳纶与橡胶的粘性能成为芳纶开发中的一大问题。

解决此问题的方法之一是对芳纶纤维表面进行活化处理,即在芳纶纺丝过程中,采用专用的粘合活化剂对芳纶纤维表面进行二次处理,这种方法通常被称为双浴处理法。由于采用这种方法需要使用较大的处理装置,因此处理成本较高。

在 80 年代,阿克苏公司开发出一种新型粘合活化剂,采用这种粘合活化剂对芳纶纤维表面进行一次处理即可使芳纶与橡胶的粘合效果达到用户要求的水平,这种芳纶纤维即是第一代粘合活化芳纶纤维,商品牌号为 Twaron 1001。这种芳纶纤维的缺点是:需在纺丝工艺中增设活化处理工序,使成本显著增加;活化处理后芳纶纤维的物理性能较普通芳纶纤维差。

作为世界上两大芳纶纤维制造商之一的阿克苏公司,在两年前就开始了新一代粘合活化芳纶纤维的研究开发工作,其开发路线是研制出新的活化剂配方,目标是要使新的粘合活化芳纶纤维同时具备如下 3 个特点:

(1)与 Twaron 1001 型芳纶纤维的工艺特征相同,即只需一浴活化处理;

(2)处理后芳纶纤维的物理性能与普通芳纶纤维基本相同;

(3)生产成本应比 Twaron 1001 芳纶纤维低。

阿克苏公司最终开发出了新的表面粘合助剂的配方,并于最近开始了 Twaron 1014 粘合活化型芳纶纤维的工业化试生产。

通过对这种新型芳纶纤维、加工成的白坯帘线及浸胶帘线的全面试验,结果表明, Twaron 1014 型芳纶纤维的物理性能比 Twaron 1001 型芳纶纤维有了明显改善:丝线的断裂强度增大了 8%;断裂伸长率增大了 10%(表明其柔韧性更好);浸胶帘线的断裂强度增大了 2%;粘合强度相当。

Twaron 1014 芳纶纤维的诞生还为环境保护事业作出了贡献。这种新型粘合活化芳纶长丝在其活化处理中采用了新技术及生产工艺,减轻了对环境造成的污染。此外,芳纶纤维的浸渍工艺只需使用简单的 RFL 进行一浴浸渍处理,不必采用传统的含环氧树脂的双浴浸渍工艺。Twaron 1014 芳纶纤维是针对胶管市场的需求而开发的,将可以替代较为昂贵的 Twaron 1001。在其它方面, Twaron 1014 芳纶纤维将有能力与人造丝等纤维一争高低。

阿克苏公司还针对输送带和轮胎等不同制品开发出了 Twaron 1015 和 Twaron 1016 粘合活化型芳纶纤维,现在正进行试验评价工作。

阿克苏公司深信,通过与客户的共同合作, Twaron 1014 将打开一片新的市场并增加橡胶制品市场对芳纶纤维的需求量。

(北京橡胶工业研究设计院 高称意供稿)