

几种酚醛树脂在子午线轮胎三角胶中的应用研究

李红伟¹, 佟艳斌², 解晓军²

[1. 华奇(中国)化工有限公司 北京分公司, 北京 100176; 2. 华奇(中国)化工有限公司, 江苏 张家港 215635]

摘要:对未改性酚醛树脂、妥尔油改性酚醛树脂和腰果油改性酚醛树脂在子午线轮胎三角胶中的应用进行对比研究。结果表明:与未改性酚醛树脂胶料相比,妥尔油改性酚醛树脂胶料和腰果油改性酚醛树脂胶料的密炼能耗和密炼升温速率较低,门尼焦烧时间和正硫化时间较长,硫化速度较慢,抗硫化返原性能提高,10%定伸应力和30%定伸应力较大,耐老化性能改善;妥尔油改性酚醛树脂胶料的综合性能较好。

关键词:改性酚醛树脂;三角胶;子午线轮胎;抗硫化返原性能

中图分类号:TQ330.38⁺7;TQ336.1 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)02-28-05

在现代子午线轮胎和工业橡胶制品生产中线性酚醛树脂已成为重要的补强增硬剂。子午线轮胎三角胶既要有较好的物理性能,又要有较高的硬度。提高三角胶硬度的方法除可以增大硫黄和炭黑用量外,还可以添加钴盐或酚醛树脂等。一般来说,三角胶中硫黄和炭黑用量已经很大,继续增大硫黄用量会导致胶料出现喷霜问题,增大炭黑用量会造成胶料加工困难,而添加钴盐会使胶料成本显著提高。因此,目前广泛采用线性酚醛树脂作为亚甲基接受体与亚甲基给予体HMT(六亚甲基四胺)、HMMM(六甲氧基甲基蜜胺)或固体甲醛等配合,即酚醛树脂与亚甲基给予体在硫化过程中反应形成交联网络,从而达到提高三角胶硬度和物理性能的目的。对于线性酚醛树脂作为补强增硬剂在橡胶中的应用国内外已进行了深入研究^[1-6],但对于未改性酚醛树脂与改性酚醛树脂在橡胶中的应用对比研究并不多见。本工作对未改性酚醛树脂、妥尔油改性酚醛树脂和腰果油改性酚醛树脂在三角胶中的应用进行了对比研究。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SMR20,马来西亚产品;未改性酚醛树脂(牌号SL2005)、妥尔油改性酚醛树脂(牌号SL2101)和腰果油改性酚醛树脂(牌号SL2201),华奇(中国)化工有限公司产品;炭黑N375,青岛德固赛化学有限公司产品;环保油P50,法国道达尔公司产品。

作者简介:李红伟(1983—),男,山东济宁人,华奇(中国)化工有限公司工程师,学士,从事橡胶用功能材料的研发和测试工作。

脂(牌号SL2101)和腰果油改性酚醛树脂(牌号SL2201),华奇(中国)化工有限公司产品;炭黑N375,青岛德固赛化学有限公司产品;环保油P50,法国道达尔公司产品。

1.2 配方

1[#]配方(生产配方):NR 100,炭黑N375 60,未改性酚醛树脂 10,环保油P50 3.4,HMT 1,硫化剂和促进剂 5,其他 8.5。

2[#]配方(试验配方):以妥尔油改性酚醛树脂等量替代未改性酚醛树脂,其余同1[#]配方。

3[#]配方(试验配方):以腰果油改性酚醛树脂等量替代未改性酚醛树脂,其余同1[#]配方。

1.3 主要设备与仪器

BR1600型密炼机(1.6 L),美国法雷尔公司产品;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;Instron3365型拉力机,美国英斯特朗公司产品。

1.4 试样制备

胶料分3段混炼。一段和二段混炼在密炼机中进行,转子转速为90 r·min⁻¹,压砷压力为3 MPa。一段混炼工艺为:NR→小料→炭黑和油→排胶(总混炼时间为400 s),混炼胶停放24 h;二段混炼工艺为:一段混炼胶→酚醛树脂和其他功能性助剂→排料。三段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:二段混炼胶→HMT、硫化剂和促进剂→打三角包→下片,胶片厚度约为2 mm。

胶料硫化在平板硫化机上进行。

1.5 性能测试

胶料性能按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 酚醛树脂的理化分析

3种酚醛树脂的理化分析结果见表1。从表1可以看出,未改性酚醛、妥尔油改性酚醛树脂和腰果油改性酚醛树脂的理化性能均符合企业标准要求。

2.2 酚醛树脂对胶料工艺性能和硫化性能的影响

2.2.1 密炼工艺特性

酚醛树脂对胶料密炼工艺特性的影响如图1

和2所示。从图1和2可以看出,不同酚醛树脂对胶料密炼能耗和密炼升温速率影响不同,未改性酚醛树脂胶料的密炼能耗和密炼升温速率最高,腰果油改性酚醛树脂胶料次之,妥尔油改性酚醛树脂胶料最低。这是由于未改性酚醛树脂具有较高的极性,与橡胶相容性较差,其胶料混炼需要的能量较高;妥尔油改性酚醛树脂和腰果油改性酚醛树脂由于引入了烷基链结构,从而提高了其与橡胶的相容性,其胶料的加工性能改善^[5-6]。

2.2.2 门尼粘度和门尼焦烧特性

酚醛树脂对胶料门尼粘度和门尼焦烧特性的影响结果如表2和图3所示。

表1 3种酚醛树脂的理化分析结果

项 目	未改性酚醛树脂		妥尔油改性酚醛树脂		腰果油改性酚醛树脂	
	实测值	企业标准	实测值	企业标准	实测值	企业标准
外观	淡黄色颗粒	淡黄色颗粒	棕黄色颗粒	棕黄色颗粒	红褐色颗粒	红褐色颗粒
灰分质量分数	0.000 5	≤0.001	0.002	≤0.005	0.002	≤0.005
软化点/℃	114	92~116	98	90~100	95	80~100

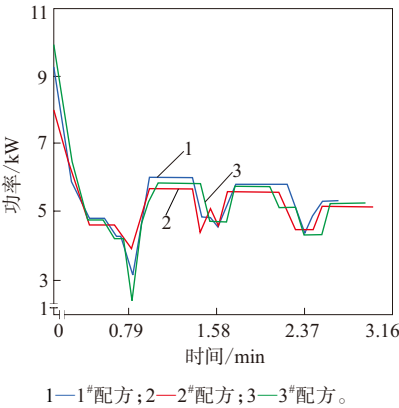


图1 3种酚醛树脂胶料的密炼功率曲线

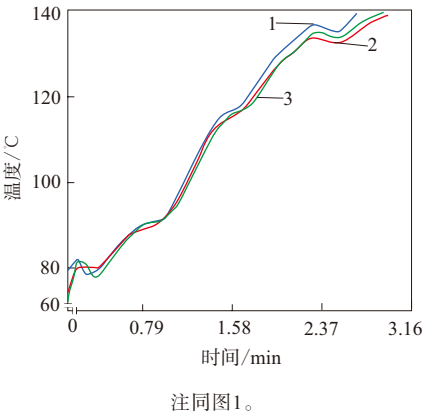


图2 3种酚醛树脂胶料的密炼温度曲线

从表2可以看出,不同酚醛树脂胶料的门尼粘度[ML(1+4)100℃]相差不大,但门尼焦烧试验中初始门尼粘度差异比较明显,未改性酚醛树脂胶料的初始门尼粘度最高,腰果油改性酚醛树脂

表2 3种酚醛树脂胶料的门尼粘度和门尼焦烧特性

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	65	63	65
门尼焦烧特性(127℃)			
初始门尼粘度	81	69	73
t_{35}/min	10.21	16.40	11.88
t_{835}/min	13.01	20.06	14.89

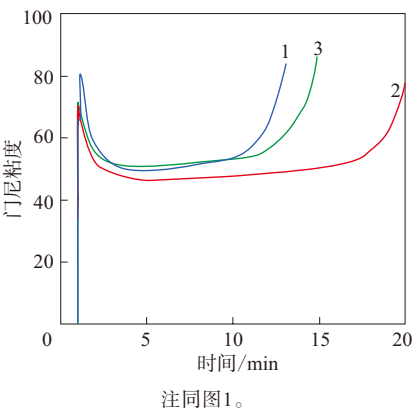


图3 3种酚醛树脂胶料的门尼焦烧曲线(120℃)

胶料次之, 妥尔油改性酚醛树脂胶料最低。该现象与密炼能耗和密炼升温速率现象一致, 都是树脂与橡胶的相容性差异造成的。

从表2和图3还可以看出, 不同酚醛树脂胶料的焦烧时间差异明显, 未改性酚醛树脂胶料的焦烧时间较短, 妥尔油改性酚醛树脂胶料的焦烧时间较长。分析得出, 胶料焦烧时间的差异是不同酚醛树脂与亚甲基给予体发生反应的活性不同而造成的。进一步分析, 妥尔油改性酚醛树脂时, 酚醛树脂的部分酚羟基发生反应, 使得酚醛树脂的反应活性下降; 另外, 妥尔油是由松香酸、脂肪酸等酸性物质组成的, 而这些酸性物质均有抑制胶料早期硫化的功能, 这两个原因使得妥尔油改性酚醛树脂胶料的焦烧时间明显较长。腰果油改性酚醛树脂时, 改性同样使酚醛树脂的反应活性点减少, 因而腰果油改性酚醛树脂胶料的焦烧时间长于未改性酚醛树脂胶料, 但是短于妥尔油改性酚醛树脂胶料。

2.2.3 硫化特性

酚醛树脂对胶料硫化特性的影响如图4和表3所示。从图4和表3可以看出: 不同酚醛树脂胶料的硫化特性差异较大, 主要体现在胶料的正硫化时间 t_{90} 及硫化速度($t_{90}-t_{10}$)差异明显, 未改性酚醛树脂胶料的正硫化时间较短, 硫化速度较快, 这是因为未改性酚醛树脂不含其他非反应成分, 与亚甲基给予体反应时快速形成交联网络; 妥尔油改性酚醛树脂胶料的正硫化时间较长, 硫化速度较慢, 这是因为妥尔油改性酚醛树脂活性点较少, 同时未反应的妥尔油中的酸性物质对橡胶的硫化具

表3 3种酚醛树脂胶料的硫化特性(150 °C)

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
$F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	2.09	2.14	2.28
$F_{\max} / (\text{dN} \cdot \text{m})$	51.14	52.51	57.06
$F_{\max} - F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	49.05	50.37	54.78
$F_{40}^{(1)} / (\text{dN} \cdot \text{m})$	48.41	51.74	56.55
$R_{40}^{(2)} / \%$	5.57	1.53	0.93
t_{10} / min	2.64	4.13	2.78
t_{50} / min	4.42	6.47	4.68
t_{90} / min	9.45	14.73	10.80
$t_{90} - t_{10} / \text{min}$	8.02	12.51	9.85

注: 1) F_{40} 为硫化时间40 min时的转矩; 2) R_{40} 为硫化时间40 min时的硫化返原率, $R_{40} = (F_{\max} - F_{40}) / (F_{\max} - F_L) \times 100\%$ 。

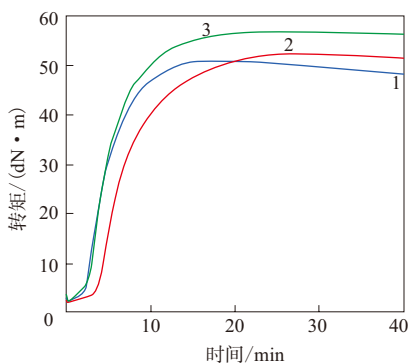
有一定的抑制作用; 腰果油改性酚醛树脂胶料正硫化时间及硫化速度居中, 这是因为腰果油改性酚醛树脂中的腰果酚本身可以作为酚类使用, 其反应活性点较妥尔油改性酚醛树脂多。

从表3可以看出, 未改性酚醛树脂胶料的硫化返原率较大, 妥尔油改性酚醛树脂胶料次之, 腰果油改性酚醛树脂胶料较小。分析原因, 未改性酚醛树脂与橡胶之间相容性较差; 当树脂网络与橡胶网络紧密结合时, 橡胶网络更加牢固, 胶料抗硫化返原现象减少。

从表3还可以看出, 不同酚醛树脂胶料的 $F_{\max} - F_L$ 差异较大。究其原因, 酚醛树脂反应活性越高, 形成的树脂网络越紧密, 补强效果就越好, 其胶料的 $F_{\max} - F_L$ 越大; 二是树脂网络像填料一样分散在橡胶中, 树脂网络分散越好, 补强效果越好。妥尔油改性酚醛树脂网络在胶料中的分散性较好而反应活性较低, 因此妥尔油改性酚醛树脂胶料的 $F_{\max} - F_L$ 与未改性酚醛树脂胶料相差不大; 腰果油改性酚醛树脂的腰果油长链烷基使树脂网络分散性提高, 且分子结构中的酚类结构参与树脂网络交联, 因此腰果油改性酚醛树脂在不降低反应活性的条件下提高了网络分散性, 补强效果最佳, $F_{\max} - F_L$ 最大。

2.3 酚醛树脂对胶料物理性能的影响

酚醛树脂对胶料物理性能的影响如图4所示。从表4可以看出: 腰果油改性酚醛树脂胶料硬度较高; 腰果油改性酚醛树脂胶料和妥尔油改性酚醛树脂胶料的10%定伸应力和30%定伸应力较大, 耐老化性能较好, 这表明作为补强增硬剂使用的酚醛树脂分散性比反应活性更为重要, 当酚醛树脂



注同图1。

图4 3种酚醛树脂胶料的硫化曲线

表4 3种酚醛树脂胶料的物理性能

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
硫化时间(150℃)/min	30	30	30
邵尔A型硬度/度	92	92	93
10%定伸应力/MPa	3.7	4.1	4.2
30%定伸应力/MPa	5.0	5.2	5.4
50%定伸应力/MPa	6.3	6.2	6.5
100%定伸应力/MPa	10.1	9.4	10.1
拉伸强度/MPa	19.8	18.6	18.7
拉伸伸长率/%	222	234	225
100℃×24h热空气老化后			
邵尔A型硬度/度	93	93	94
10%定伸应力/MPa	4.1	4.7	4.7
30%定伸应力/MPa	5.9	6.2	6.3
50%定伸应力/MPa	7.7	7.7	7.9
100%定伸应力/MPa	12.8	12.2	12.5
拉伸强度/MPa	16.0	17.2	15.9
拉伸伸长率/%	133	161	143

分散性提高时,补强效果明显改善。普利司通^[3]的专利技术对添加较大用量的3种酚醛树脂NR胶料性能进行了对比(如表5所示),结果表明腰果油改性酚醛树脂和妥尔油改性酚醛树脂胶料的强度性能明显提高。

3 结论

对未改性酚醛树脂、妥尔油改性酚醛树脂和腰果油改性酚醛树脂在子午线轮胎三角胶中的应用研究表明:与未改性酚醛树脂胶料相比,妥尔油改性酚醛树脂胶料和腰果油改性酚醛树脂胶料的密炼能耗和密炼升温速率较低,门尼焦烧时间和正硫化时间较长,硫化速度较慢,抗硫化返原性能提高,10%定伸应力和30%定伸应力较大,耐老化性能改善;妥尔油改性酚醛树脂胶料的综合性能最好。

另外,子午线轮胎三角胶的酚醛树脂选择与

表5 普利司通3种酚醛树脂胶料的配方及性能

项 目	配方编号		
	I	II	III
配方组分用量/份			
NR	100	100	100
炭黑	75	75	75
氧化锌	10	10	10
硬脂酸	2	2	2
未改性酚醛树脂	24	0	0
腰果油改性酚醛树脂	0	24	0
妥尔油改性酚醛树脂	0	0	24
硫黄	6	6	6
促进剂HMT	2.4	2.4	2.4
促进剂NOBS	1	1	1
胶料性能 ¹⁾			
20%定伸应力/MPa	5.1	7.1	6.6
拉伸伸长率/%	120	160	160
动态模量/MPa	63.7	96.0	86.2
疲劳寿命/万次	3×10 ⁶	2×10 ⁶	1×10 ⁶

注:1)硫化条件为145℃×40min。

其原材料配合和加工工艺条件、胎体力学结构相关,因此配方设计者应根据轮胎实际生产情况选用适合的三角胶用酚醛树脂。

参考文献:

- [1] 朱红,周伊云.几种增硬剂在子午线轮胎三角胶芯胶料中的应用研究[J].橡胶工业,1992,39(1):13-18.
- [2] Bridgestone Tire Co., Ltd. Bead Filler Rubber Composition[P]. USA:USP 4 421 891,1983-12-20.
- [3] Sattelmeyer R. 线性酚醛树脂在胎面胶中的应用[J].贾晓东,译.橡胶译丛,1995,22(6):19-27.
- [4] Stuck B L. 酚醛树脂对农业轮胎胎面胶的补强作用[J].黄向前,译.轮胎工业,1998,18(9):545-552.
- [5] 蒲启君.橡胶用补强材料及其作用[J].橡胶工业,2013,60(1):52-57.
- [6] 张巧玲.蒸馏妥尔油改性酚醛树脂的合成与应用[J].应用化工,2005,34(9):579-581.

收稿日期:2016-07-06

Application of Several Phenolic Resins in Apex Compound of Radial Tire

LI Hongwei¹, TONG Yanbin², XIE Xiaojun²

[1. Beijing Branch Office, Sino Legend (China) Chemical Co., Ltd, Beijing 100176, China; 2. Sino Legend (China) Chemical Co., Ltd, Zhangjiagang 215635, China]

Abstract: The application of unmodified phenolic resin, tall oil modified phenolic resin and cashew nut oil modified phenolic resin in the apex compound of radial tire was comparatively investigated. The results showed that compared with the compound with unmodified phenolic resin, the energy consumption for mixing

and temperature increase during the mixing of the compounds with tall oil modified phenolic resin or cashew nut oil modified phenolic resin were lower, the Mooney scorch time and curing time were longer, the curing speed was slower, the anti-reversion performance was better, the modulus at 10% and 30% elongation were higher, and the aging resistance was better. The overall performance of the compound with tall oil modified phenolic resin was better.

Key words: modified phenolic resin; apex; radial tire; anti-reversion property

2016年第4批制动软管产品质量

国家监督抽查结果

中图分类号:TQ336.3 文献标志码:D

日前国家质量监督检验检疫总局公布了第4批制动软管产品质量国家监督抽查结果,本次抽查对象为天津、河北、上海、江苏、浙江、安徽、山东和湖北8个省、直辖市50家企业生产的50批次制动软管产品(包括液压制动软管、气压制动软管和真空制动软管3种产品)。

本次抽查依据GB 16897—2010《制动软管的结构、性能要求及试验方法》等标准的要求,对制动软管产品缩颈后的内孔通过量、爆裂强度、耐臭氧性、最大膨胀量、抗拉强度、耐高温脉冲性、气密性、耐氯化锌性、抗负压试验后外径变化量、抗变形性和粘合强度11个项目进行了检验。

本次抽查的企业有东海橡塑(天津)有限公司、天津鹏翎胶管股份有限公司、上海汽车制动系统有限公司、帕萨思汽车零部件(上海)有限公司、南京利德东方橡塑科技有限公司等内外资企业,发现有1批次产品粘合强度不能达到标准要求,该产品为河北斯耐尔液压器材有限公司2016年7月26日生产的斯耐尔牌产品。

(本刊编辑部)

风神轮胎两项成果荣获中国化工集团

科学技术奖二等奖

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

风神轮胎股份有限公司(以下简称风神轮胎)“欧洲大陆二代冬季轮胎新产品开发”“27.00R49巨型智能工程机械子午线轮胎的开发研制”两项成果荣获2016年度中国化工集团科学技术奖。

“欧洲大陆二代冬季胎新产品开发”项目采用有限元仿真分析模拟技术,利用CATIA参数化编程进行图纸设计,并配合最新的全白炭黑胎面胶

配方及应用进口第4代端基改性溶聚丁苯橡胶,利用最新的技术手段轻量化轮胎设计,轮胎外观采用太极图案搭配Big AEOLUS高端产品商标设计,有效提高了产品开发效率,减小了设计偏差,降低了开发成本,提升了轮胎使用性能,轮胎外观大气奢华。该项目的成功使风神轮胎的乘用车轮胎新产品开发迈上新台阶,也对整个轮胎行业的科技进步起到了较大的助推作用。

风神轮胎率先在国内实现数字化智能轮胎技术,推动中国制造2025。27.00R49巨型智能工程机械子午线轮胎的成功开发为风神轮胎后期开发1 295.4 mm(51英寸)以及更大尺寸的轮胎打下了良好基础。该规格轮胎质量达到国际先进水平,产品投放市场后受到用户好评,除满足国内市场需求外,还出口到国外多个国家和地区,市场前景良好。风神轮胎还将智能轮胎技术推广到公司其他轮胎产品,帮助客户延长轮胎使用寿命,提升了公司的品牌形象。

(本刊编辑部)

米其林与美国高校合作开设可持续发展课程

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

米其林北美公司与美国克莱姆森(Clemson)大学及南卡罗来纳州立大学合作,开设可持续发展课程,培养青年学子,致力于轮胎工业的可持续发展。该课程旨在让学生们学习跨学科知识,并为轮胎工业的可持续发展提出意见和建议。学生们在学习期间要走访轮胎工厂、会见行业专家,并聆听相关知识讲座。

米其林表示,公司致力于让出行变得更环保、更安全、更经济和更方便。这不仅是企业的使命,也是企业日常活动和文化遗产的一部分。米其林与大学合作开设可持续发展课程的长期目标是对美国乃至全球轮胎工业的可持续发展施加影响。

(鲁迪)