

# Escorez1102树脂和 C5树脂在气密层配方中应用对比

杨立新, 王丽莉

(桦林佳通轮胎有限公司, 黑龙江 牡丹江 157032)

**摘要** 通过化学分析和红外光谱对 Escorez1102树脂和 C5树脂进行比较, 并在气密层配方中进行大小配合对比试验, 了解两种树脂有何区别, 对胶料炭黑分散、自粘性等加工性能以及主要快检指标和物理机械性能有何影响。

**关键词** 炭黑分散; 炭黑分散粒径数目; 炭黑分散白色区域面积; 自粘性

目前国内轮胎生产工艺依然是传统方式, 主要是混炼后按标准生产部件, 再组合成型, 最后硫化出成品。为了提高轮胎的使用性能或满足工艺加工如压出、压延、压型复合、成型等加工条件, 以及在提高生产效率的同时保证胶料性能不受损失, 各种加工助剂应运而生, 并得到了用户的认可。Escorez1102树脂和 C5树脂就属于加工助剂一类。本文将两种树脂用在轮胎气密层配方中, 比较自粘性, 并对炭黑填料的分散程度、混炼工艺以及物理性能进行初步探讨。

## 1 试验

### 1.1 原材料

NR 牌号 SMR10 马来西亚产; 氯化丁基橡胶 CIR1066 ExxonMobil Chemical 产品; 丁苯橡胶 SBR1712 申华化学工业股份有限公司产品; Escorez1102树脂, 上海金森石油树脂有限公司产品; 碳五 (C5) 石油树脂, 山东淄博齐鲁乙烯鲁华化工有限公司产品; 其它原材料为轮胎常用原材料。

### 1.2 小配合

NR 25, SBR1712 27.5, CIR1066 55, 树脂 2, 炭黑 50, 其它 62

### 1.3 试验设备和仪器

XK-160型开炼机, 湛江机械厂产品; RPA-2000型橡胶加工分析仪, 美国埃迩法公司产品; DISPERGRADER 1000型橡胶炭黑分散度仪, 瑞典 OPTIGRADE公司产品; INSIRON 4301型电子拉力机, 英国产; PE SPECIRUM ONE型傅立叶红

外光谱, 美国产。

### 1.4 试样制备

将对比较料在开炼机上压出 2mm厚的胶片, 表面光滑平整, 下片时用 PE纸贴敷在胶片两面, 然后沿出片方向裁成长 80mm宽 13mm的胶条, 每组取 3个平行试样。

### 1.5 性能测试

#### 1.5.1 胶料自粘性测定

##### 1.5.1.1 初始粘性测定

将试样的 PE纸轻轻揭去, 最好不要使试样变形, 分别放在自粘性测试用夹具上, 上夹具装有 1.7 kN的负荷, 下降到固定高度停放 30 s后, 测定试样的粘合强度。

##### 1.5.1.2 湿热试验

揭去一面 PE纸的试样放在温度为 19℃, 湿度为 53%的环境下, 停放 40 h和 88 h然后按上述 (1.5.1.1)方法测定粘合强度。

##### 1.5.1.3 热老化试验

将揭去一面 PE纸的试样放在 100℃的热老化箱内停放 10 min取出在温度为 19℃, 湿度为 51%的环境下冷却, 停放 48 h和 88 h然后按上述 (1.5.1.1)方法测定粘合强度。

#### 1.5.2 其它物理性能

胶料的其它物理性能均按相应国家标准进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Escorez1102树脂和 C5树脂红外光谱分析

Escorez1102树脂的红外光谱谱图见图 1, C5

树脂的红外光谱谱图见图 2

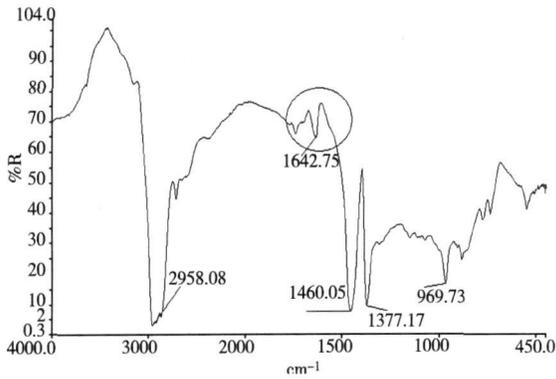


图 1 E scorez1102树脂的红外光谱谱图

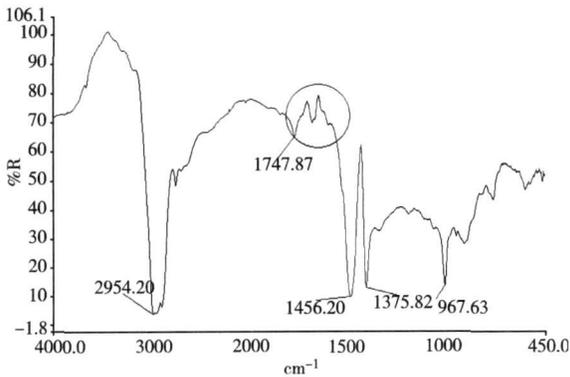


图 2 C5树脂的红外光谱谱图

对比 E scorez1102树脂和 C5树脂的红外光谱可见, 两种谱图非常相似, 可以说是一种物质, 但在 1600 ~ 1700  $\text{cm}^{-1}$ 之间吸收峰却有不同, 说明两者在个别有机物的含量上是有差距的, 但是具体是什么物质无法确定。

2.2 E scorez1102树脂和 C5树脂化学特性分析

E scorez1102树脂和 C5树脂的化学特性分析结果见表 1。

表 1 E scorez1102树脂和 C5树脂的化学特性分析结果

项目	E scorez1102树脂	C5树脂
外观	浅黄色片状	颜色稍深
软化点 / $^{\circ}\text{C}$	100	102
加热减量 (80 $^{\circ}\text{C}$ ) /%	$\leq 0.04$	$\leq 0.03$
加热减量 (105 ~ 110 $^{\circ}\text{C}$ , 2h) /%	$\leq 0.1$	$\leq 2.8$
酸值 / (mgKOH · g $^{-1}$ )	$\leq 0.5$	$\leq 0.3$
灰分 (550 $^{\circ}\text{C}$ ) /%	$\leq 0.01$	$\leq 0.04$
碘值 / [ $\text{g}_2 \cdot (100\text{g})^{-1}$ ]	113	129
EH值	6	5.9

从表 1 可见, 80 $^{\circ}\text{C}$ 加热减量, C5树脂和 E scorez1102树脂挥发物含量相近, 在 105 ~ 110 $^{\circ}\text{C}$ 的实验条件下, C5树脂挥发物含量较多, 是

E scorez1102树脂的 28 倍; 在碘值方面, C5树脂比 E scorez1102树脂大 16 个值, 说明 C5树脂有机成分含量不饱和程度比 E scorez1102树脂高, 其它项目基本相当。

2.3 E scorez1102和 C5树脂自粘性试验对比

表 2 自粘性试验对比结果

项目	小配合		大配合	
	E scorez1102	C5树脂	E scorez1102	C5树脂
初始粘性	15.5	11.0	19.6	17.2
湿热试验 (温度 19 $^{\circ}\text{C}$ , 湿度 53%)				
40h	6.5	5.9	5.8	6.1
88h	5.3	5.2	6.4	6.9
热老化试验 (100 $^{\circ}\text{C}$ × 10 $\text{min}$ )				
初始粘性	5.8	4.5	5.9	4.9
40h	10.3	8.0	7.8	7.6
88h	7.7	7.8	6.5	6.8

上述自粘结果 (小配合和大配合) 是同时测试的, 小配合和大配合胶料相差 20 天, 就是说对比胶料在停放时间延长的情况下, E scorez1102树脂比 C5树脂初始粘性好; 热老化试验初始粘性值没有明显差异; 初始粘性和湿热试验总体趋势都是降低的; 但热老化试验停放后粘性比初始粘性高, 这是因为生胶在热老化箱中受热氧的侵蚀, 表面张力及活性点降低, 导致自粘性下降, 随着停放时间延长, E scorez1102树脂和 C5树脂在生胶中有迁移到表面的趋势。根据此现象, 可以在各工艺参数控制和环境湿度条件下, 合理制定半成品的停放期限。

2.4 E scorez1102树脂和 C5树脂对气密层胶料性能的影响

2.4.1 胶料快检工艺指标的对比

胶料快检工艺指标的对比结果见表 3。

表 3 胶料快检工艺指标的对比结果

项目	小配合		大配合	
	E scorez1102	C5树脂	E scorez1102	C5树脂
ML(1+4) 100 $^{\circ}\text{C}$			59	58
焦烧 (127 $^{\circ}\text{C}$ ) $t_3/s$			773	868
流变仪 (160 $^{\circ}\text{C}$ × 60 $\text{min}$ )				
$M_1/(dN \cdot m)$	1.619	1.560	1.628	1.748
$M_H/(dN \cdot m)$	10.9	10.7	11.4	12.0
$t_0/s$	133	127	132	123
$t_{30}/s$	236	226	240	224
$t_{60}/s$	394	380	408	394
$t_{90}/s$	967	940	942	926
$t_{95}/s$	1378	1353	1248	1248

从表 3 可以看到, E scorez1102树脂和 C5树

脂的胶料门尼粘度和流变仪测试结果非常接近, 只有焦烧时间  $E_{scorez1102}$ 树脂比 C5树脂略短。  
2.4.2  $E_{scorez1102}$ 树脂和 C5树脂对胶料分散性影响的对比

2.4.2.1 胶料分散度的对比

表 4 胶料分散度的对比结果

项目	小配合		大配合	
	$E_{scorez1102}$	C5树脂	$E_{scorez1102}$	C5树脂
X(平均值)	8.3	7.9	7.9	7.9
Y(平均值)	9.9	9.8	9.8	9.8
白色区域面积(平均值)	4.4	4.9	2.5	2.9

在大小配合中,  $E_{scorez1102}$ 树脂和 C5树脂两者对炭黑等填料分散效果都较好, X达到 8级, 白色区域面积也较小; 综合三项结果, 大配合略优于小配合分散结果。

通过气密层胶料炭黑分散每组直径数目对比、白色区域面积(按直径对应数目)对比图和  $Pa_{Yne}$ 效应能得到同样的结果。

2.4.2.2 气密层胶料炭黑粒径分散平均数目对比

表 5 胶料炭黑粒径分散平均数目对比

炭黑分散直径	小配合		大配合	
	$E_{scorez1102}$	C5树脂	$E_{scorez1102}$	C5树脂
3	413	427	177	232
6	407	414	167	196
9	457	473	187	236
11	291	313	122	156
14	175	191	82	102
17	75	91	43	53
20	30	36	27	33

从表 5 中可以看到, 每组炭黑分散直径对应炭黑数目中, 大配合比小配合少的多, 说明大配合分散的炭黑粒径数目细而少, 生胶与炭黑填料接触面积多, 分散均匀, 补强作用发挥会更好, 胶料生热也会降低;  $E_{scorez1102}$ 树脂比 C5树脂促进炭黑分散略占优势。

2.4.2.3 气密层胶料炭黑分散白色区域面积平均值对比

胶料炭黑分散白色区域面积平均值对比见表 6。数据显示, 小配合白色区域面积(按直径对应数目多少)比大配合要高出许多, 表明大配合炭黑分散比小配合好;  $E_{scorez1102}$ 树脂比 C5树脂促进炭黑分散略好。

表 6 胶料炭黑分散白色区域面积平均值对比

对应炭黑分散直径	小配合		大配合	
	$E_{scorez1102}$	C5树脂	$E_{scorez1102}$	C5树脂
3	5033	5176	2142	2786
6	13330	13533	5387	6351
9	29179	30072	11856	15018
11	31602	34031	13151	16894
14	28638	31321	13555	16666
17	17458	21237	10098	12413
20	9155	11187	8432	10323

2.4.2.4 对硫化胶  $Pa_{Yn}$ 效应影响对比

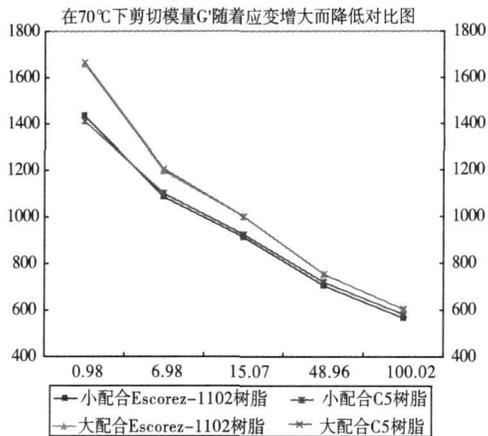


图 3 两种树脂对硫化胶  $Pa_{Yn}$ 效应影响对比

由于炭黑填料分散状况对  $Pa_{Yn}$ 效应有贡献, 如分散好, 炭黑填料就会破碎成很小的颗粒无规分布在胶体中, 被聚合物包围。由于颗粒彼此不能接触, 形成一种增强网络结构(补强的作用)相应的模量增加。如果只有少量聚集体分离, 低应变的模量值变化不大。因此  $G'(15\%) / G'(0.1\%)$  的值越高,  $Pa_{Yn}$ 效应越低。图 3 中在低应变区, 大配合剪切模量比小配合的剪切模量下降要快一些, 说明大配合  $Pa_{Yn}$ 效应比小配合  $Pa_{Yn}$ 效应高, 炭黑填料分散要好一些;  $E_{scorez1102}$ 树脂比 C5树脂对促进气密层胶料炭黑分散更有利。

2.4.3  $E_{scorez1102}$ 树脂和 C5树脂对气密层胶料物理性能的影响

$E_{scorez1102}$ 树脂和 C5树脂对气密层胶料物理机械性能的影响, 在小配合上没有明显差距。拉伸强度、300%定伸应力、老化系数三项, C5树脂略强于  $E_{scorez1102}$ 树脂, 大配合实验也有同样趋势。

2.4.3.1 对气密层胶料小配合物理性能的影响  
气密层胶料小配合物理性能见表 7。

2.4.3.2 对气密层胶料大配合物理性能的影响  
气密层胶料大配合物理性能见表 8。

表 7 对胶料小配合物理性能的影响比较

试验名称	小配合 Escorez-1102 树脂					小配合 C5 树脂				
硫化胶性能 (145°C × m <sup>in</sup> )	25	30	35	40	60	25	30	35	40	60
拉伸强度 /MPa	9.0	9.5	9.7	9.5	9.9	9.3	9.4	10.2	10.1	10.2
300%定伸应力 /MPa	5.4	5.8	5.9	6	6.6	5.7	5.7	6.5	6.5	6.9
拉断伸长率 /%	540	530	530	510	480	535	530	520	500	490
拉断永久变形 /%		14.8		11.2			14.0		10.0	
邵尔 A型硬度 /度	63	65	65	65	65	62	63	63	63	63
回弹性 /%		12		12			10		10	
撕裂强度 /(kN·m <sup>-1</sup> )		43		43			43		41	
比重		1.300					1.295			
老化后性能 (100°C × h)*		24		48			24		48	
拉伸强度 /MPa		9.0		8.7			9.3		9.1	
300%定伸应力 /MPa		8.0		8.6			8.9			
拉断伸长率 /%		335		295			355		300	
拉断永久变形 /%		8.0		5.6			8.0		4.4	
邵尔 A型硬度 /度		71		72			71		73	
撕裂强度 /(kN·m <sup>-1</sup> )		36		34			38		33	
老化系数		0.599		0.510			0.663		0.548	
伸长疲劳性能										
老化前						2 h 5个试片不断				
老化后 24h		平均 17.2m <sup>in</sup>					平均 9m <sup>in</sup>			
老化后 48h		平均 2.4m <sup>in</sup>					平均 2.8m <sup>in</sup>			

注: 老化实验和疲劳实验试片的硫化条件为 145°C × 30m<sup>in</sup> 下表同。

表 8 对胶料大配合物理性能的影响比较

试验名称	大配合 Escorez-1102 树脂					大配合 C5 树脂				
硫化胶性能 (145°C × m <sup>in</sup> )	25	30	35	40	60	25	30	35	40	60
拉伸强度 /MPa	9.3	10.0	10.4	10.1	10.5	9.4	10.3	10.3	9.8	10.6
300%定伸应力 /MPa	5.9	5.9	6.5	6.7	7.1	5.9	6.4	6.6	6.7	7.6
拉断伸长率 /%	500	505	470	455	450	480	480	470	450	430
拉断永久变形 /%		13.2		11.6			13.6		10	
邵尔 A型硬度 /度	62	63	63	63	64	62	62	63	63	63
回弹性 /%		12		12			12		12	
撕裂强度 /(kN·m <sup>-1</sup> )		42		41			41		40	
比重		1.276					1.272			
老化后性能 (100°C × h)*		24		48			24		48	
拉伸强度 /MPa		9.4		9.3			9.5		9.2	
拉断伸长率 /%		310		280			325		280	
拉断永久变形 /%		6.4		4.0			10.8		4.4	
邵尔 A型硬度 /度		69		70			70		71	
撕裂强度 /(kN·m <sup>-1</sup> )		34			34		34		33	
老化系数		0.577		0.515			0.624		0.522	
伸长疲劳性能										
老化前		一个不断, 其余平均为 83.25m <sup>in</sup>					平均 90.4m <sup>in</sup>			
老化后 24h		平均 2m <sup>in</sup>					平均 3.2m <sup>in</sup>			
老化后 48h		平均 13.8m <sup>in</sup>					平均 9m <sup>in</sup>			

### 3 结论

1. 根据 Escorez-1102 树脂和 C5 树脂红外光谱和化学特性分析结果可以判定, 两者成分基本相同, 只是在 1600 ~ 1700 cm<sup>-1</sup> 之间吸收峰有差距, 表明生产工艺控制方式存在差异, 导致最终两

种树脂的性能和市场价格不同;

2. 通过加工助剂 Escorez-1102 树脂和 C5 树脂在气密层胶料中的试验对比, 在工艺自粘性方面, Escorez-1102 树脂初始粘性好于 C5 树脂, 湿热试验和热老化试验结果没有明显的差距;

3 E<sub>scorez1102</sub>树脂和 C5树脂在气密层胶料中有利于炭黑填料的分散,分散级别较高, E<sub>scorez1102</sub>树脂比 C5树脂效果略好;

4 E<sub>scorez1102</sub>树脂和 C5树脂两种树脂对快检指标如门尼粘度、焦烧时间、流变仪和物理机械性能的影响没有明显区别;

5 通过实验可以得出以下结论:由于 E<sub>scorez1102</sub>树脂和 C5树脂价格市售价格不同,根据生产工艺条件和环境制定相应的限制条件, E<sub>scorez1102</sub>树脂和 C5树脂可以相互替代。

(上接第 10页)

### 3 结论

1. 加工助剂及芳烃油的加入都能不同程度的降低胶料的门尼粘度,在测试的加工助剂中,以莱茵塑分 T的效果为最佳。含有莱茵塑分 T胶料的门尼粘度与控制配方相比低 5个门尼值,与含有芳烃油的胶料相比降低 3个门尼值。

2 含有加工助剂胶料要比不含加工助剂胶料的挤出量和注射量都要高。其中含有莱茵塑分 T和 PP胶料挤出量可提高 7%~9%,而含有加工助剂 X和芳烃油胶料的挤出量相对变化不大。含有莱茵塑分 T胶料注射量提高 30%,而含有芳烃油和加工助剂 T胶料的注射量仅有 7%~10%的增加。

3 加工助剂和芳烃油的加入胶料的门尼焦烧和 $t_3$ 都有所提高,其中含有加工助剂 X和芳烃油的胶料涨幅较大,而含有莱茵塑分 T和 PP胶料的变化相对较小。加工助剂的加入对胶料的硫化速度影响不大。芳烃油的加入使胶料的硫化速度略有降低。

4 与控制配方相比在较低形变(偏离角 45°)下,含有莱茵散 42和莱茵塑分 T胶料的生热较低,而含有加工助剂 X胶料的生热最高。在较高形变(偏离角 90°)下,加工助剂的加入对胶料的生热性能都无负面影响,并且以含有莱茵塑分 T胶料的生热最低。

5 无论在 23℃还是在 60℃含有加工助剂的轮胎胎面胶料,可使轮胎有较好的转向控制性和较好的高速性能。23℃的 $t_{80}$ 值表明加工助剂的加入可使其抗滑性能得到改善,以莱茵塑分 T

和加工助剂 X为最佳。60℃的 $t_{80}$ 值表明加工助剂的加入可降低其滚动阻力,以莱茵散 42为最好。

参考文献:略

(上接第 11页)

表 2 车间大配合试验性能测试结果

项目	试验配方	正常生产配方
门尼粘度 [ML(1+4)100℃]	72.5	74.2
门尼焦烧时间 (120℃)/min	46.1	46.3
硫化仪数据 (143℃)		
M <sub>H</sub> (N·m)	15.6	15.3
i <sub>0</sub> /min	15.2	15.3
j <sub>0</sub> /min	27.12	26.95
硫化胶性能 (143℃×40min)		
300%定伸应力 /MPa	10.2	10.4
拉伸强度 /MPa	19.2	19.3
拉断伸长率 /%	561	563
永久变形 /%	20	20
阿克隆磨耗量 /cm <sup>3</sup>	0.158	0.156
邵尔 A型硬度 /度	65	66
100℃×24h老化后		
拉伸强度 /MPa	17.6	17.1
拉断伸长率 /%	486	459

表 3 成品轮胎性能测试结果

项目	实验轮胎	正常生产轮胎
300%定伸应力 /MPa	10.5	10.6
拉伸强度 /MPa	19.3	19.2
拉断伸长率 /%	560	562
永久变形 /%	18	18
阿克隆磨耗量 /cm <sup>3</sup>	0.143	0.145
邵尔 A型硬度 /度	65	65

### 2.4 其它胶料试验

用有机锌等量替代直接法氧化锌,用于帘布胶、缓冲胶、内胎胶都可以取得和正常生产配方基本相同的性能。

### 2.5 经济效益分析

以我厂的采购价格计算,采用有机锌的胶料成本低,年可降低成本 73.08万元。

### 3 结论

用有机锌等量替代现在通用的氧化锌,不仅可以取得和正常生产相同的性能,同时还可降低胶料成本,具有一定的经济效益。