

# 产品应用

## 液体腰果酚补强树脂在轿车子午线轮胎三角胶中的应用

项 蝉, 李 华, 张建军

(杭州中策橡胶有限公司, 浙江 杭州 310008)

**摘要:** 考察液体腰果酚补强树脂对轿车子午线轮胎三角胶的补强效果和对加工性能的影响, 通过 RPA2000 橡胶加工分析仪测定未硫化胶不同温度的转矩、应力松弛, 硫化胶的模量、耐热性, 以及成品轮胎的性能。结果表明, 使用液体腰果酚补强树脂代替固体酚醛补强树脂可以起到补强和改善三角胶工艺性能的双重效果。

**关键词:** 液体腰果酚补强树脂; 固体酚醛补强树脂; 三角胶; 补强性能; 工艺性能

由含腰果酚组分的腰果壳油经过聚合得到液态腰果酚补强树脂。作为酚的衍生物, 腰果酚可以和醛类反应, 形成交联, 所以液态腰果酚补强树脂可以替代固体酚醛补强树脂, 降低混炼胶的粘度, 改善自粘性, 降低胶料的成本, 更主要的是与固体酚醛补强树脂相比, 液态腰果酚补强树脂的常温液态特性对混炼胶有增塑作用, 有提高未硫化胶韧性和降低挺性的作用。本工作通过在轿车子午线轮胎三角胶中应用液态腰果酚补强树脂, 考察该材料使用性能。

脂与亚甲基给予体并用的形式硫化形成立体网络结构, 实现双重补强效果, 达到所需硬度指标。固体酚醛补强树脂缺点是室温下对混炼胶也有明显硬化作用, 加上高炭黑填充量, 胶料混炼困难、能耗大, 轮胎成型反包时由于半成品挺性大, 会有窝

表 1 液体补强树脂物化性能

项 目	测量值	测试方法
粘度 <sup>1)</sup> (25 °C)/cP·s	30 000~45 000	NTM 13
凝胶时间 <sup>2)</sup> (82 °C)/min	75	NTM 24
不挥发分含量 <sup>3)</sup> /%	接近 100	NTM 7

注: 1) 用 Brookfield 粘度计测量; 2) 用 64 g 被测液体补强树脂 (以 105 °C×2 h 不挥发成分计) 与 4.2 g 六亚甲基四胺制成均匀混合物, 使用凝胶计测定 82 °C 条件下混合物发生凝胶的时间; 3) 105 °C×2 h。

### 1 实验

#### 1.1 原材料

天然橡胶 (NR), 牌号 SMR20, 外观淡棕褐色, 门尼粘度 [ML(1+4)100 °C] 为 81, 马来西亚产品; 顺丁橡胶 (SBR), 牌号 1500, 吉林化学工业公司产品; 液体腰果酚补强树脂 NX2060 (简称液体补强树脂), 美国 Cardolite 公司产品, 黑色粘稠液体, 物化性能和红外光谱分别见表 1 和图 1; 固体酚醛补强树脂 SP6701, 圣莱科特化工 (上海) 有限公司产品; 其他原材料均为常用原材料。

#### 1.2 试验配方

轿车子午线轮胎三角胶的邵尔 A 型硬度从 75 度到 90 度以上, 许多轮胎厂家采用高炭黑填充量, 并用固体酚醛补强树脂或改性酚醛补强树

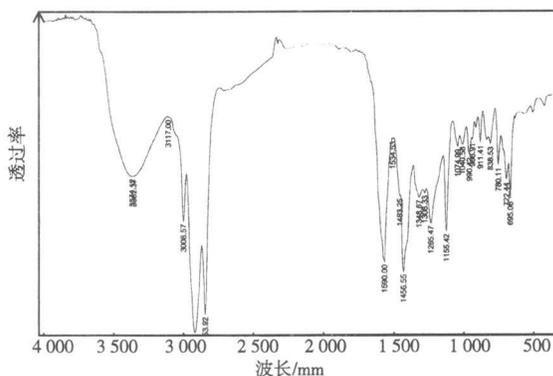


图 1 液体补强树脂红外光谱

气、压不实现象,影响成型操作,造成轮胎胎圈气泡或缺胶等缺陷。冬季通过加温箱预热胎圈半成品或使用液体橡胶可以部分解决该问题,但成本略高,拟采用液体补强树脂代替固体酚醛补强树脂解决该问题。

### 1.2.1 小配合试验配方

按我公司中等硬度三角胶配方(不加固体酚醛补强树脂)为空白配方,分别对加亚甲基给予体 RA-65、固体酚醛补强树脂+RA-65、液体补强树脂+RA-65 进行考察对比,用 1.7 L 小密炼机按规定时间进行一段混炼,在辊筒速比为 1:1.4 小开炼机上加硫。小配合试验配方见表 2。

### 1.2.2 大配合试验配方

生产配方实际使用固体酚醛补强树脂 6.8 份,同时为了改善混炼及成型工艺使用了 3 份高芳烃油,高芳烃油的使用对胶料的物理性能没有好处。经过小配合试验优选,使用液体补强树脂的试验配方不使用高芳油就可以达到较好的性能平衡,大配合试验配方见表 3。

### 1.3 大配合试验混炼胶制备

按正常生产混炼程序混炼,一段、二段采用温

度控制排胶,终炼采用时间控制排胶。

一段混炼设备:F370 密炼机,普通 4W 转子,转子转速  $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

混炼工艺:胶+炭黑+部分小料 $\rightarrow$ 加压 $\xrightarrow{30 \text{ s}}$ 加油料(试验胶料空,提砣) $\rightarrow$ 加压到  $155 \text{ }^\circ\text{C}$ 排胶。

二段混炼设备:F370 密炼机,普通 4W 转子,转子转速  $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

混炼工艺:一段混炼胶加压 $\xrightarrow{30 \text{ s}}$ 提砣、清扫 $\rightarrow$ 加压到  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 排胶。

终炼设备:F370 密炼机,普通 4W 转子,转子转速  $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

混炼工艺:胶+剩余小料 $\rightarrow$ 加压 $\xrightarrow{20 \text{ s}}$ 提砣、清扫 $\rightarrow$ 加压 $\xrightarrow{30 \text{ s}}$ 排胶。

### 1.4 性能测试

门尼粘度采用北京友深电子仪器有限公司 M200E 型橡胶门尼粘度仪进行测试;硫化特性、复合模量、应力松弛等采用埃迩法公司 RPA2000 橡胶加工分析仪测试,其他物理性能和机床性能均按国家标准进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 小配合试验

小配合试验主要目的是考察液体补强树脂与固体酚醛补强树脂对胶料的补强效果和对工艺性能的影响。

#### 2.1.1 硫化特性和物理性能

小配合试验胶料硫化特性和物理性能见表 4。表 4 结果表明,随着液体补强树脂用量逐步增大,胶料老化前后的硬度和撕裂强度呈升高趋势;拉伸强度老化前后基本相当;可能是因为胶料拉伸伸长率变大,所以胶料高应变下的定伸应力特别是老化前略有减小,老化后定伸应力基本相当;参照图 2 和图 3 的 RPA2000 橡胶加工分析仪测试的小应变模量可知,胶料小应变下模量明显增加,液体补强树脂对胶料定伸应力的影响没有同步于硬度和 RPA2000 橡胶加工分析仪测试的小应变模量,可能与测试应变变量或应变形式不同有关。结合硫化特性数据判断,固体酚醛补强树脂

表 2 小配合试验配方 份

组 分	试验配方					
	空白	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>
SMR20	90	90	90	90	90	90
SBR1500	10	10	10	10	10	10
高耐磨炭黑	70	70	70	70	70	70
高芳烃油	3	3	3	3	3	3
液体补强树脂	0	0	4	8	12	0
补强树脂 SP6701	0	0	0	0	0	8
RA-65	0	3	3	3	3	3

注:其他组分为氧化锌 5,硬脂酸 1.5,防老剂 2.5,不溶性硫黄 OT20 5,促进剂 NS 1.5,防焦剂 CTP 0.25。

表 3 大配合试验配方 份

组 分	实用配方 6605F	试验配方 6605E
SM R20	90	90
SBR1500	10	10
高耐磨炭黑	70	70
高芳烃油	3	0
补强树脂 SP6701	6.8	0
液体补强树脂	0	6.8

注:其他组分为氧化锌 5,硬脂酸 1.5,防老剂 2.5,不溶性硫黄 OT20 5,促进剂 NS 1.5,防焦剂 CTP 0.25。

表4 小配合试验胶料硫化特性和物理性能

项 目	配方编号					
	空白	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>
硫化特性数据(160 °C)						
$M_L$ /(dN · m)	1.83	1.98	1.95	1.61	1.35	1.89
$M_H$ /(dN · m)	29.30	29.61	31.39	31.68	30.25	30.37
$t_{10'}$ /min	1.86	1.91	1.79	1.59	1.42	1.74
$t_{30'}$ /min	2.36	2.48	2.32	2.05	1.93	2.44
$t_{60'}$ /min	3.22	3.46	3.30	3.05	3.21	4.15
$t_{90'}$ /min	5.33	5.81	5.93	6.07	7.15	8.53
$t_{60'} - t_{30'}$ /min	0.86	0.98	0.98	1.00	1.28	1.71
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	48.2	51.8	47.5	38.0	31.1	49.3
127 °C门尼焦烧时间/min	13.37	12.98	12.30	10.57	9.43	11.72
硫化胶性能(160 °C × 15 min)						
邵尔 A 型硬度/度	76	76	78	80	82	85
100%定伸应力/M Pa	7.05	7.18	7.03	6.56	6.4	8.1
200%定伸应力/M Pa	16.43	16.25	15.60	15.03	14.87	15.55
拉伸强度/M Pa	19.23	20.75	19.44	18.13	18.90	19.62
拉断伸长率/%	235	253	262	277	308	267
撕裂强度/(kN · m <sup>-1</sup> )	63	70	91	89	90	61
密度/(g · cm <sup>-3</sup> )	1.180	1.186	1.180	1.175	1.174	1.185
100 °C × 48 h 热老化后						
邵尔 A 型硬度/度	81	82	84	85	87	89
100%定伸应力/M Pa	12.39	12.63	12.09	12.11	12.17	13.77
拉伸强度/M Pa	14.42	14.72	12.62	13.22	14.38	14.32
拉断伸长率/%	117	115	110	112	137	110
撕裂强度/(kN · m <sup>-1</sup> )	33	32	36	40	43	45

和液体补强树脂对胶料硫化特性有比较明显的影响,使胶料门尼焦烧时间和  $t_{10}$  缩短即焦烧安全性变差和正硫化点延迟 ( $t_{90}$  变长),液体补强树脂胶料硫化速率略快于固体酚醛补强树脂胶料。综合看,固体酚醛补强树脂补强效果更好,可能原因是液体补强树脂内含有的非反应性成分起到类似芳烃油作用,降低了补强效果。

### 2.1.2 动态性能

在 RPA2000 橡胶加工分析仪中,胶料在 160 °C × 12 min 硫化后,降温到 70 °C,对试胶进行应变扫描测试,应变范围 3% ~ 11%,胶料动态复合模量变化情况见图 2。试样 160 °C × 12 min 硫化后降到 70 °C 做应变扫描,然后模腔升温到 170 °C,在小应变下老化 20 min,再降温到 70 °C,测定热老化前后的动态复合模量见图 3。由于老化温度较高且为密闭条件,此过程也相当于反映轮胎过硫化状态下硫化胶模量的变化。图 4 则显示了图 3 所示的 170 °C 热老化过程中各胶料的模量变化情况。

由图 2 和 3 看出,与硬度结果对应,随液体补强树脂用量增大,胶料模量逐步增大,但增大效果弱于固体酚醛补强树脂,8 份固体酚醛补强树脂补强效果明显高于 12 份液体补强树脂补强效果,原因可能是液体补强树脂中一些非反应成分没有参与反应所致。

虽然图 3 显示 170 °C 老化后降温到 70 °C 下 12 份液体补强树脂和 8 份固体酚醛补强树脂的

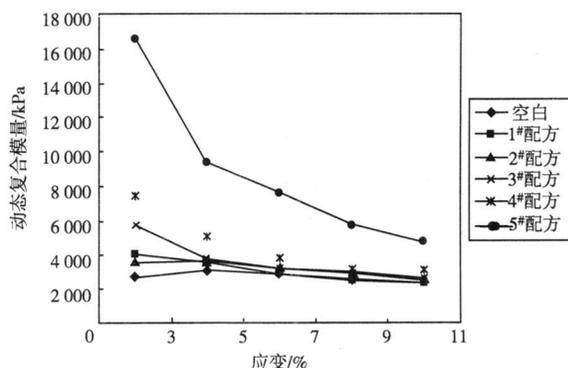


图2 小配合试验胶料在不同应变下的动态复合模量 (测试条件: 70 °C, 20 Hz)

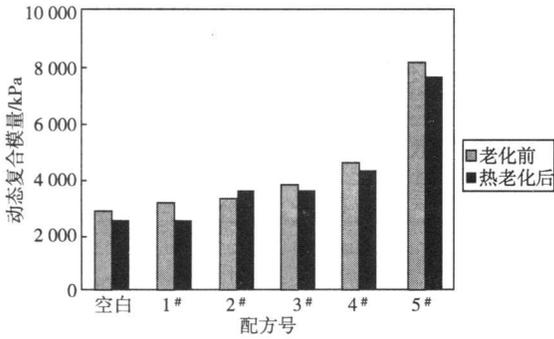


图3 小配合试验胶料老化前后动态复合模量对比 (测试条件: 70 °C, 20 Hz)

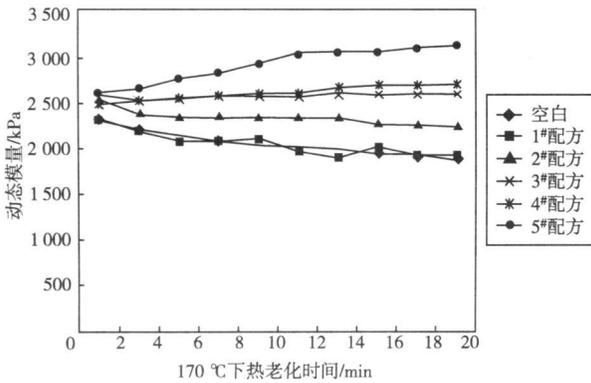


图4 小配合试验胶料在高温热老化条件下复合模量变化对比 (测试条件: 应变 7%, 20 Hz)

模量低于老化前,但图4示出的170 °C老化过程中胶料模量变化表明,液体补强树脂和固体酚醛补强树脂补强的胶料在老化过程中模量呈现上升趋势,而空白和只加亚甲基给予体 RA-65 的胶料模量明显下降,即反映了不加树脂的胶料在老化或过硫过程中橡胶主链断裂或硫黄交联键断裂的事实,而补强树脂的交联作用补偿了这些网络键断裂的损失。

在轮胎机床高速测试速度大于 250 km · h<sup>-1</sup> 时三角胶温度可以达到 170 °C,在轮胎高速行驶临近破坏时胎面底部实测温度可达到 196 °C,所以补强树脂的高温老化交联补偿作用可以提高轮胎性能。

### 2.1.3 工艺性能

为对比液体补强树脂及固体酚醛补强树脂对未硫化胶工艺性能的影响,我们用 RPA2000 橡胶加工分析仪测试了 100 °C 和 30 °C 温度下胶料的 tan δ、动态复合模量和转矩。

100 °C 和 10 Hz 测得的 tan δ 和动态复合模量反映了胶料高温加工性能好坏 (见图 5 和图 6)。炼胶温度一般为 100 ~ 160 °C,挤出温度一般为 90 ~ 120 °C,其中 tan δ 越大,说明胶料塑性值越大,越容易混炼或挤出加工;胶料动态复合模量越小,说明胶料粘度低,相对柔软,即混炼更容易,并且混炼能耗小,对挤出的影响与对炼胶的影响类似。结果表明,在较高温度下树脂补强胶料均呈现更好加工特性,液体补强树脂的液态特性可导致未硫化胶 tan δ 增大和动态复合模量显著减小,呈现良好的混炼和挤出特性,固体酚醛补强树脂胶料在 100 °C 下 tan δ 较大,说明塑性值较大,但动态复合模量也相对较高,与我们实际生产反映一致,即固体酚醛补强树脂胶料容易混炼和挤出,但混炼功率及挤出电流较大。

为达到增强胶料并解决三角胶反包时贴合不实的工艺问题,我们通过测试 30 °C 这一接近成型温度条件下胶料转矩及应力松弛考察对成型工艺的影响 (见图 7 和图 8)。结果表明,固体酚醛补强树脂胶料的转矩明显大于空白胶料和液体补强树脂胶料,这也是轮胎成型时三角胶不容易压

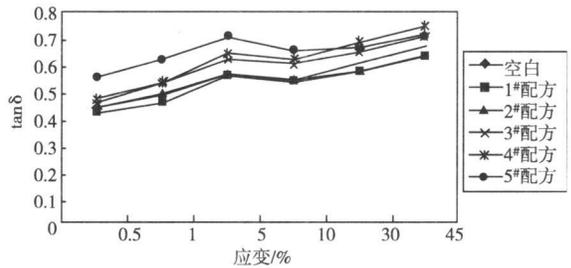


图5 小配合试验胶料加工性能对比之一 (测试条件: 100 °C, 10 Hz)

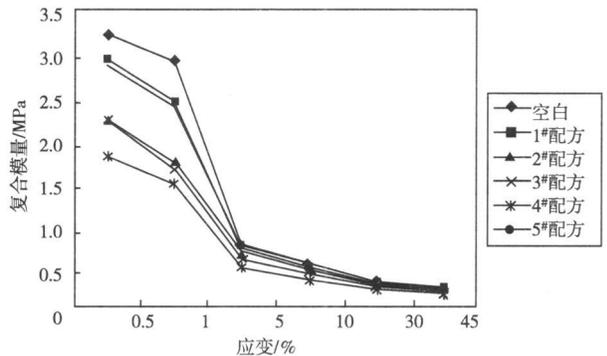


图6 小配合试验胶料加工性能对比之二 (测试条件: 100 °C, 10 Hz)

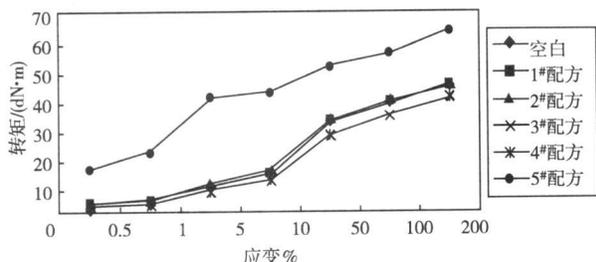


图7 小配合试验胶料成型工艺性能对比之一  
(测试条件: 30 °C, 1 Hz)

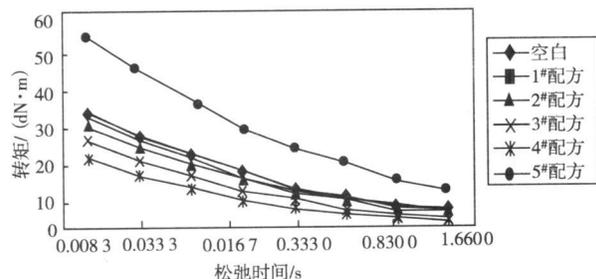


图8 小配合试验胶料成型工艺性能(应力松弛)对比之二  
(测试条件: 30 °C, 应变 80%)

倒贴合密实的主要原因, 而使用液体补强树脂的胶料随着其用量增大而转矩下降。

结合前面数据, 我们使用液体补强树脂可以起到增大胶料硬度和模量, 同时提高胶料低温操作韧性和降低挺性的平衡效果。由于液体补强树脂中的一些非反应性成分存在, 补强效果确实没有固体酚醛补强树脂好, 所以实际使用时需要进行配方调整。实际上, 我们经过大配合优化试验, 取消了原配方中的 3 份高芳油用量 (见表 3), 配方调整后硫化胶物理性能和未硫化胶工艺性能可以达到良好平衡。

## 2.2 大配合试验

### 2.2.1 胶料硫化特性和物理性能

大配合试验结果见表 5。从表 5 可以看出, 试验配方与实用配方比较, 硫化胶硬度、拉伸强度和撕裂性能基本相当, 可能因取消高芳烃油, 胶料的定伸应力和动态模量实际略有提高, 但拉断伸长率略有下降; 焦烧时间略为变短, 硫化速率变快。这与小配合试验数据趋势基本吻合。实际生产试用中, 由于试验胶料韧性和挺性明显优于使用固体酚醛补强树脂的实用配方胶料, 热炼和挤出生热相对较低, 所以胶料的焦烧安全性能没有受到影响。

### 2.2.2 成型工艺测评

在成型温度条件下, 试验胶料半成品比生产胶料半成品有明显高的韧性和柔软度, 部件粘性有所增强, 三角胶对钢丝圈贴合工艺更容易, 胎圈成型反包贴合密实, 没有窝气和弹开现象, 可以明显改善成型作业的胎坯质量。图 9 和图 10 示出的用 RPA 2000 橡胶加工分析仪测试的低温下

表 5 大配合胶料硫化特性、物理性能及动态模量

项 目	实用配方 6605F	试验配方 6605E
一段混炼胶门尼粘度 [MS(1+4)100 °C]	61	60
二段混炼胶门尼粘度 [ML(1+4)100 °C]	88	85
终炼胶门尼粘度 [ML(1+4)100 °C]	75	73
硫化特性数据(160 °C)		
$M_1 / (dN \cdot m)$	2.499	2.537
$M_H / (dN \cdot m)$	31.95	35.24
$t_{10} / \text{min}$	1.98	1.57
$t_{30} / \text{min}$	2.71	2.13
$t_{60} / \text{min}$	3.99	3.08
$t_{90} / \text{min}$	7.02	5.85
$t_{60} - t_{30} / \text{min}$	1.28	0.95
127 °C 门尼焦烧时间 / min	10.3	9.6
硫化胶性能(160 °C × 15 min)		
邵尔 A 型硬度 / 度	79	80
100% 定伸应力 / MPa	5.67	6.1
200% 定伸应力 / MPa	10.91	12.15
拉伸强度 / MPa	19.05	19.70
拉断伸长率 %	360	334
撕裂强度 / (kN · m <sup>-1</sup> )	111	112
100 °C × 48 h 热老化后		
邵尔 A 型硬度 / 度	86	86
100% 定伸应力 / MPa	9.8	10.1
拉伸强度 / MPa	11.8	11.1
拉断伸长率 %	135	120
撕裂强度 / (kN · m <sup>-1</sup> )	49	47
平均动态复合模量 <sup>1)</sup> / kPa	3 365	3 544

注: 1) 70 °C, 20 Hz, 应变 3% ~ 11%。

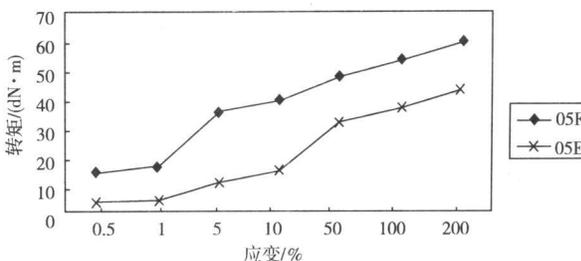


图9 大配合试验胶料成型工艺性能对比之一  
(测试条件: 30 °C, 1 Hz)

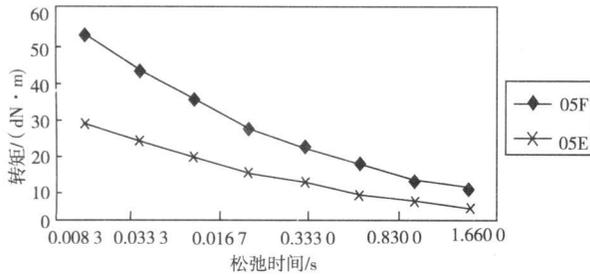


图 10 大配合试验胶料成型工艺性能(应力松弛)

对比之二(测试条件: 30 °C, 应变 80%)

未硫化胶的转矩应变扫描曲线和应力松弛曲线也明确说明了这一点。

### 2.2.3 成品性能

我们用 205/70R14 T 轿车子午线轮胎进行了成品性能测试(见表6)。结果表明, 试验配方轮胎与实用配方轮胎室内机床高速和耐久性能基本相当。

## 3 结论

1. 从轿车子午线轮胎三角胶补强效果看, 液体补强树脂有相当的补强效果, 即胶料低应变条件(RPA 2000橡胶加工分析仪测试应变范围

表 6 成品性能测试结果

项 目	实用配方 6605F	试验配方 6605E
高速性能(按 DOR139 测试)		
试验破坏速度/(km·h <sup>-1</sup> )	230	230
试验破坏阶段时间/min	2	3
破坏状况	胎圈上端爆炸	冠与肩部爆炸
耐久性能(按 DOT139 测试)		
试验速度/(km·h <sup>-1</sup> )	120	120
试验时间(两条平均)/min	5 495	5 610
破坏状况	胎圈上端起鼓	胎圈上端起鼓

3%~11%)下模量和胶料硬度与空白配方胶料相比明显提高, 同时胶料撕裂强度也有提高, 其他性能如拉伸强度等基本相当。但固体酚醛补强树脂的补强效果更好。

2. 在室温成型温度条件下, 加有液体补强树脂的三角胶韧性提高和挺性明显降低, 贴合和成型工艺效率较高, 胎圈气泡和缺胶等缺陷明显减少。

3. 结合减少工艺油等配方优化措施, 使用液体补强树脂的三角胶性能可以与使用固体酚醛补强树脂三角胶的性能相当。液体补强树脂显著改善胶料加工效果, 具有补强、增塑和增粘等综合作用。

## 普利司通两款新轮胎投放市场

近日, 普利司通公司商品名为 Blizzak 轮胎系列中又新添了 2 款新品, 即 Blizzak DM-V1 和 Blizzak LM-60 轮胎, 而每一款又有几十种规格, 适用的车型也十分广泛, 从轻型卡车、SUV 车到跑车和普通轿车。

投放市场的 Blizzak DM-V1 轮胎有 46 种规格, 属 R 速度等级(170 km·h<sup>-1</sup>), 为 75~45 系列, 轮辋直径 15~22 英寸。其胎面花纹结构使轮胎排开地表水和加强抓着力方面均有改善; 定向花纹和 3D 刀槽花纹提高了轮胎在干路面的使用性能; 连续的花纹块和中央花纹沟提高了轮胎在冰雪路面的牵引力。这款轮胎主要是用来取代现有的 Blizzak DM-Z3。

Blizzak LM-60 轮胎有 34 种规格投放市场, 属 H 速度等级(210 km·h<sup>-1</sup>), 为 60~35 系列,

轮辋直径 17~20 英寸。这款轮胎是专门针对美国和加拿大的路面状况而设计的, 胎面的连续的花纹块和锯齿状花纹沟, 改善了轮胎在冰雪路面的牵引力; 环形花纹沟槽有利于接地印痕区的排水, 提高了轮胎的抗水滑性能; 定向花纹和 3D 刀槽花纹提高了轮胎在干路面的使用性能。

国 毅

## 玲珑集团两款新型曲折花纹拖车轮胎试制成功

玲珑集团根据国外市场需求, 新开发了 7.00—15 8PRLL67 和 7.50—16 10PRLL67 新型曲折花纹拖车轮胎。这 2 款轮胎的花纹型号为 LL67, 花纹冠部除有变节距的曲纹主沟外, 还配有细沟, 有利于轮胎散热及提高轮胎的抓着性能和高速性能, 肩部花纹则美观、简约。

刘纯宝