

液态腰果油改性酚醛补强树脂NC-360HP在全钢子午线轮胎配方中的应用

冉宇宁, 陈鑫

(贵州轮胎股份有限公司, 贵州 贵阳 550008)

摘要:研究液态腰果油改性酚醛补强树脂NC-360HP在全钢子午线轮胎配方中的应用。结果表明:与采用酚醛树脂SL-2101的胶料相比,采用液态腰果油改性酚醛补强树脂NC-360HP的胶料部分物理性能稍差,但其硫化速度更快,耐老化性能更好,拉断永久变形也更低,其最大优势在于可以有效降低胶料门尼粘度,提高高填充炭黑配方胶料的加工性能。

关键词:液态腰果油改性酚醛补强树脂;酚醛树脂;全钢子午线轮胎;加工性能;硫化速度;门尼粘度

中图分类号:TQ336.1;TQ330.38⁺4

文章编号:1006-8171(2021)06-0374-03

文献标志码:A

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2021.06.0374



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

全钢子午线轮胎很多部位胶料要求硬度很高,为了在获得更高硬度的同时满足加工需求,通常采用10~20份有机树脂替代部分炭黑,胶料不仅可以获得更好的力学性能,还因树脂兼具软化剂和增塑剂功能^[1],可以降低加工温度,确保胶料混炼的安全性和质量均一性^[2-6]。但采用传统补强树脂的胶料依然存在加工困难的情况。

酚醛树脂生产过程中,常加入不同的油改性剂以提高树脂在橡胶中的溶解性,从而增大树脂与橡胶之间的相容性,常用的油改性剂有妥尔油^[7]和腰果油^[8-10]。酚醛树脂SL-2101是妥尔油改性热反应型热塑性酚醛树脂;NC-360HP是以腰果油为原料聚合改性得到的一种聚合油,主要成分为腰果油酚醛树脂,两者均通过与亚甲基给予体交联反应生成三维结构,起到硫化胶增强和增硬效果。

本工作研究新型液态腰果油改性酚醛补强树脂NC-360HP在全钢子午线轮胎中的应用,并与全钢子午线轮胎常用酚醛树脂SL-2101进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),STR20,泰国普吉宏曼丽(橡

作者简介:冉宇宁(1983—),男,土家族,贵州沿河人,贵州轮胎股份有限公司工程师,学士,主要从事全钢子午线轮胎的配方设计工作。

E-mail:ryn@gtc.com.cn

胶)有限公司产品;炭黑N375,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;酚醛树脂SL-2101,国内某公司产品;液态腰果油改性酚醛补强树脂NC-360HP,青岛克罗恩化学有限公司产品。

1.2 试验配方

1[#]配方:NR 100,炭黑N375 74,氧化锌/硬脂酸 6,环保芳烃油 3.4,防老剂 1.5,酚醛树脂SL-2101 10,硫黄、促进剂TBBS和防焦剂 5.9,HMT-80 1.25,其他 3。

2[#]配方:采用液态腰果油改性酚醛补强树脂NC-360HP等量替代1[#]配方中的酚醛树脂SL-2101,其余同1[#]配方。

1.3 主要设备和仪器

C型3 L密炼机和F-270型密炼机,美国法雷尔公司产品;PX-420型密炼机,意大利Pomini公司产品;LJ-150型开炼机,青岛巨融机械技术有限公司产品;LP6000型平板硫化机,德国MonTech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;XHS型邵尔橡塑硬度计,上海六菱仪器厂产品;T2000E型电子拉力机,北京友深电子仪器有限公司产品;EPH-50型橡胶回弹仪,英国SATRA技术中心Hampden测试仪器公司产品。

1.4 混炼工艺

1.4.1 小配合试验

小配合试验胶料采用两段混炼工艺。一段混

炼在3 L密炼机中进行,转子转速为 $80\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶和小料→压压砣→提压砣→炭黑、油料→压压砣→提压砣(温度为 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$)→压压砣→排胶(温度为 $155\text{ }^{\circ}\text{C}$);终炼在LJ-150型开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄、促进剂和HMT-80→薄通6次→打2个卷后下片。

1.4.2 大配合试验

大配合试验胶料采用两段混炼工艺。
一段混炼在PX-420型密炼机中进行,转子转速为 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砣压力为 0.55 MPa 。先将NR塑炼,出片冷却。1[#]配方胶料混炼工艺为:塑炼胶和小料→全部炭黑→压压砣→提压砣加油料(60 s)→压压砣→保持10 s→提压砣→保持15 s→压压砣→排胶(120 s, $165\text{ }^{\circ}\text{C}$)。2[#]配方胶料混炼工艺为:塑炼胶和部分小料→全部炭黑→压压砣→保持25 s→开门加NC-360HP→关门加油料→压压砣→保持20 s→提压砣→压压砣→排胶(130 s, $165\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

终炼在F-270型密炼机中进行,加入硫黄、促进剂、防焦剂以及HMT-80,1[#]和2[#]配方终炼工艺相同。

1.5 性能测试

各项性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 小配合试验

胶料的小配合试验结果如表1所示。
从表1可以看出,在加工性能方面,与采用酚醛树脂SL-2101的1[#]配方胶料相比,采用液态腰果油改性酚醛补强树脂NC-360HP的2[#]配方胶料的硫化速度更快,但焦烧安全性相当;初始门尼粘度和门尼粘度均有20%以上的降幅,同时门尼应力松弛率绝对值也提高11%,这都有利于降低胶料加工过程中的能耗和温升,并提高加工外观质量。采用液态腰果油改性酚醛补强树脂NC-360HP的2[#]配方胶料的抗硫化返原性提高,表明其耐老化性能优异。

在物理性能方面,与采用酚醛树脂SL-2101的1[#]配方胶料相比,采用液态腰果油改性酚醛补强树脂NC-360HP的2[#]配方胶料的邵尔A型硬度、100%

表1 小配合试验结果

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方
门尼粘度[ML(1+4) 100 $^{\circ}\text{C}$]		
初始门尼粘度	199	146
门尼粘度	122	97
门尼应力松弛率 ¹⁾	-0.239	-0.266
门尼焦烧时间 t_5 ($127\text{ }^{\circ}\text{C}$)/min	11.72	11.42
硫化仪数据($151\text{ }^{\circ}\text{C}$)		
t_{10} /min	3.7	3.3
t_{50} /min	5.9	4.7
t_{90} /min	12.9	10.7
R_{97} ²⁾ /min	44.5	— ³⁾
硫化胶性能($151\text{ }^{\circ}\text{C}\times 30\text{ min}$)		
邵尔A型硬度/度	91	89
100%定伸应力/MPa	9.37	9.35
拉伸强度/MPa	15.85	16.45
拉断伸长率/%	203	196
拉断永久变形/%	15	10
回弹值/%	36	34
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	59	44

注:1) 门尼应力松弛直线斜率,测试条件为ML(1+4+2) 100 $^{\circ}\text{C}$;2) R_{97} 为转矩达到最大值后下降到97%最大转矩时的时间;3) 60 min内转矩未下降至97%最大转矩。

定伸应力、拉断伸长率和撕裂强度稍低,拉伸强度相当,但拉断永久变形下降率达33%;在生热性能方面,2[#]配方胶料的回弹值下降约6%。

2.2 大配合试验

2.2.1 加工性能

大配合试验胶料的混炼加工性能如表2所示。

表2 大配合试验胶料的混炼加工性能

项 目	一段混炼		终炼	
	1 [#] 配方	2 [#] 配方	1 [#] 配方	2 [#] 配方
排胶时间/s	121	131	122	122
排胶温度/ $^{\circ}\text{C}$	170.0	168.1	102.3	97.1
排胶能量 $\times 10^{-7}$ /J	10.548	10.368	3.276	3.240
门尼粘度[ML(1+4) 100 $^{\circ}\text{C}$]	126	111	114	88

从表2可以看出,与采用酚醛树脂SL-2101的1[#]配方相比,采用液态腰果油改性酚醛补强树脂NC-360HP的2[#]配方无论是一段混炼胶还是终炼胶的排胶温度和排胶能耗均稍低,同时快检门尼粘度也均有较大幅度的下降,更有利于加工。但由于本试验2[#]配方采用手动开门加液态腰果油改性酚醛补强树脂NC-360HP,导致了部分混炼时间的浪费,如若能在工厂批量生产中像芳烃油一样

从密炼机内部称量、注入,就不会导致混炼效率的下降。

2.2.2 硫化特性和物理性能

大配合试验胶料的硫化特性和物理性能如表3所示。

表3 大配合试验胶料的硫化特性和物理性能

项 目	1#配方	2#配方
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]		
初始门尼粘度	169	131
门尼粘度	112	87
门尼应力松弛率 ¹⁾	-0.189	-0.208
门尼焦烧时间 t_5 (127 °C)/min	7.61	5.18
硫化仪数据 (151 °C)		
t_{10} /min	1.64	1.05
t_{50} /min	3.49	2.77
t_{90} /min	8.96	8.76
R_{97} ²⁾ /min	31.2	44.7
硫化胶性能 (151 °C × 30 min)		
邵尔A型硬度/度	92	90
100%定伸应力/MPa	9.55	9.08
拉伸强度/MPa	16.19	16.02
拉伸伸长率/%	210	205
拉伸永久变形/%	18.0	14.4
回弹值/%	38	35
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	46	46

注:1)和2)同表1注1)和2)。

从表3可以看出,大配合试验胶料的硫化特性和物理性能等与小配合试验胶料在数值上存在一定差异,但采用液态腰果油改性酚醛补强树脂NC-360HP的2#配方胶料与1#配方胶料相比的性能差异变化趋势与小配合试验基本一致。

3 结论

与采用酚醛树脂SL-2101的胶料相比,采用液态腰果油改性酚醛补强树脂NC-360HP的胶料部分物理性能如硬度、定伸应力、拉断伸长率、撕裂强度和回弹值稍低,但其硫化速度更快,耐老化性能更好,拉断永久变形也更低,此外其最大优势在于可以极为有效地降低门尼粘度,提高高填充炭黑配方胶料的加工性能。

参考文献:

- [1] 杨军,张保生,李斌,等. 酚醛树脂种类及用量对天然橡胶/溴化丁基橡胶高阻尼胶料性能影响[J]. 橡胶工业,2019,66(11):839-842.
- [2] 蒲启君. 橡胶用树脂补强材料及其作用[J]. 橡胶工业,2013,60(1):52-57.
- [3] 李剑波,李元杰,王文博,等. 烷基酚醛增粘树脂改性方法及增粘机理分析[J]. 轮胎工业,2020,40(12):714-717.
- [4] 张宇,杨清国,张江涛. 酚醛树脂在橡胶配方中的应用[J]. 中国橡胶,2012,28(11):42-44.
- [5] 石建永,贾现召,元明,等. 树脂对丁腈橡胶密封材料的性能研究[J]. 液压气动与密封,2020,40(8):30-36.
- [6] 张萌萌. 高性能酚醛树脂在子午线轮胎橡胶配方中的应用研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2020.
- [7] 郭添鸣,张洪霖,张赢今,等. 妥尔油改性酚醛树脂SL2101在丁腈橡胶中的应用[J]. 橡胶科技,2020,18(11):638-640.
- [8] 曾宪佑,黄畴,黄红明,等. 丁腈橡胶、腰果油改性酚醛树脂的研究[J]. 化学与生物工程,2005,22(2):21-23.
- [9] 曾宪佑,牟善彬,黄畴,等. 腰果油改性酚醛树脂制备高性能刹车片的研究[J]. 武汉理工大学学报,2005,27(5):70-72.
- [10] 万峰,王秋月,李存科,等. 腰果油改性酚醛树脂的方法及应用[J]. 山东化工,2017,46(4):88-90.

收稿日期:2021-01-19

Application of Liquid Cashew Oil Modified Phenolic Reinforcing Resin NC-360HP in Formulation of All-steel Radial Tire

RAN Yuning, CHEN Xin

(Guizhou Tyre Co., Ltd, Guiyang 550008, China)

Abstract: The application of liquid cashew oil modified phenolic reinforcing resin NC-360HP in the formulation of all-steel radial tire was studied. The results showed that, compared with the compound with phenolic resin SL-2101, some physical properties of the compound with NC-360HP decreased; however, the curing speed with NC-360HP was faster, and aging resistance and permanent deformation at break were better. In addition, use of NC-360HP could effectively reduce the Mooney viscosity and improve the processability of the compound with high carbon black content.

Key words: liquid cashew oil modified phenolic reinforcing resin; phenolic resin; all-steel radial tire; processability; curing speed; Mooney viscosity