

SL3020与MPF-A树脂的性能对比研究

赵燕超¹,王万兴¹,董 栋^{2*}

[1. 彤程化学(中国)有限公司,上海 201507;2. 北京彤程创展科技有限公司,北京 100176]

摘要:对比研究改性间苯二酚甲醛树脂SL3020和改性苯酚甲醛树脂MPF-A在子午线轮胎钢丝胶中的应用性能。结果表明:与含MPF-A树脂的胶料相比,含SL3020树脂的胶料的门尼焦烧时间和正硫化时间缩短;硫化胶的拉伸强度增大,拉伸伸长率减小,储能模量和损耗因子降低;老化前和蒸汽老化后的粘合性能明显提高。

关键词:改性间苯二酚甲醛树脂;改性苯酚甲醛树脂;粘合性能

中图分类号:TQ330.38⁺7;U463.341⁺.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2016)04-0216-05

随着子午线轮胎制造业的发展,骨架材料与橡胶的粘合质量成为保证子午线轮胎使用性能的关键。研究发现^[1-5],使用钴盐的同时在橡胶中加入粘合增进剂,可不同程度地改善橡胶与骨架材料之间的粘合性能,如间苯二酚、间苯二酚预缩合树脂作为橡胶与骨架材料的粘合增进剂已在轮胎行业得到广泛应用。

目前,国内镀黄铜钢丝帘线与橡胶的粘合体系主要分为纯钴盐体系和钴盐/树脂体系两种。市面上粘合增进剂树脂产品基本可以分为3类:第1类是以间苯二酚为主原料制备的间苯二酚甲醛或改性间苯二酚甲醛树脂,如美国Indespec公司的B-19-S,B-20-S和B-30-S,华奇(中国)化工公司的SL3020,常州常京化学公司的RF90等;第2类是以苯酚为主原料制备的苯酚甲醛或改性苯酚甲醛树脂;第3类是甲酚醛类或改性甲酚醛类树脂,如日本住友公司的Sumilanol-610和Sumilanol-620,华奇(中国)化工公司的SL3061和SL3062等。

虽然上述3类树脂在国内市场上均有应用,但是甲酚醛类树脂具有强烈的刺激性气味,因此其应用受到限制。目前市场上以间苯二酚甲醛树脂为主,少数企业使用苯酚甲醛树脂。为了对比这两类树脂的性能差异,本工作选择以间苯二酚为主原料制备的改性间苯二酚甲醛树脂SL3020和以苯酚为主原料制备的改性苯酚甲醛树脂MPF-A作

为研究对象,并将这两种不同化学结构的酚醛树脂应用于轮胎带束层胶料中进行性能测试。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),5[#]标准胶,云南农垦集团产品;炭黑 N326,美国卡博特化工有限公司产品;SL3020和MPF-A树脂,国内某公司提供;钢丝帘线,规格为3+9+15×0.22+1,贝卡尔特钢帘线股份有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 100,炭黑N326 55,氧化锌 8,新癸酸钴(质量分数为0.205) 0.5,SL3020(或MPF-A)树脂 1.5,粘合剂HMMM(质量分数为0.65) 3.5,防老剂RD 0.5,防老剂4020 1.5,不溶性硫黄 5,促进剂NS 1.2。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,青岛鑫城一鸣橡胶机械有限公司产品;BR1600型密炼机,美国法雷尔公司产品;XLB-D型平板硫化机,湖州宏侨橡胶机械有限公司产品;MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;Instron 3365型拉力试验机,美国Instron公司产品;401A型老化试验箱,江都明珠试验机械厂产品;QZQ-3型蒸汽老化试验箱,上海奇珊电子科技有限公司产品;Waters 2695型凝胶色谱仪(GPC),美国Waters公司产品;DMA/SDTA861型动态热力学分析仪和DSC 1型热重(TG)分析仪,瑞士Mettler Toledo公司产品。

作者简介:赵燕超(1980—),男,上海人,博士,主要从事橡胶轮胎用功能助剂的开发和研究。

*通信联系人

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺,一段混炼在密炼机中进行,加入生胶、炭黑、氧化锌、钴盐、粘合树脂、防老剂等小料,混炼温度为150℃;二段混炼在开炼机上进行,加入一段混炼胶、硫黄、促进剂以及粘合剂HMMM,混炼温度为90~100℃。试样在平板硫化机上硫化,硫化条件为160℃×30 min。

1.5 测试分析

(1) 门尼焦烧时间按GB/T 1233—2008进行测定;硫化特性按GB/T 16584—1996进行测定。

(2) 物理性能:邵尔A型硬度按GB/T 531.1—2008进行测定;拉伸强度和拉伸伸长率按GB/T 528—2009进行测定。

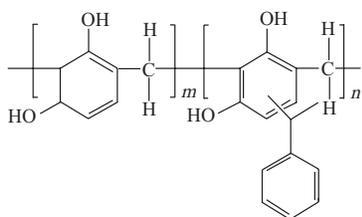
(3) 动态力学性能:测试条件为温度范围-30~+80℃,升温速率3℃·min⁻¹,选用剪切夹具,应力8 N,位移10 μm,频率11 Hz。

(4) 粘合性能:抽出力按ASTM D 2229—2002进行测定。

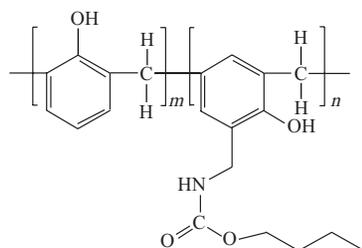
2 结果与讨论

2.1 理化分析

SL3020树脂是苯乙烯改性的间苯二酚甲醛树脂,其特征结构如下:



MPF-A树脂是氨基甲酸丁酯改性的苯酚甲醛树脂,其特征结构如下:



SL3020和MPF-A树脂的理化分析结果见表1。从表1可以看出:SL3020树脂含有少量的游离间苯二酚;MPF-A树脂不含游离间苯二酚,而是含

表1 两种树脂的理化分析结果

项 目	SL3020	MPF-A
外观	红棕色颗粒	浅黄色颗粒
软化点/℃	106.1	102.2
pH值(质量分数0.50的乙醇溶液)	5.01	5.55
游离苯酚质量分数	—	0.001 1
游离氨基甲酸丁酯质量分数	—	0.029 1
游离间苯二酚质量分数	0.023 2	—
数均相对分子质量	492	812
重均相对分子质量	1 091	4 886
相对分子质量分布指数	2.22	6.02
TG分析数据		
质量保持率/%		
100℃	99.62	99.60
150℃	99.29	99.15
200℃	98.47	98.17
250℃	95.57	95.03

有少量游离苯酚和游离氨基甲酸丁酯。TG分析数据显示:当温度低于200℃时,两种树脂的热质量损失都较低;当温度为200℃时,SL3020树脂的质量损失率为1.53%,MPF-A树脂的质量损失率为1.83%,可以有效地消除在加工使用过程中的冒烟现象。MPF-A树脂的相对分子质量远大于SL3020树脂,表明MPF-A树脂的分子链较长,在橡胶中分散与迁移更加困难。

图1所示为SL3020和MPF-A树脂的GPC测试曲线。

图2所示为MPF-A树脂中小分子物质的出峰位置及对应结构。从图2可以看出,MPF-A树脂中有氨基甲酸丁酯(出峰位置为7.48 min),氨基甲酸丁酯与苯酚、甲醛的反应产物(出峰位置为18.79 min)以及苯酚甲醛的二缩聚体(出峰位置为20.14和20.79 min)。

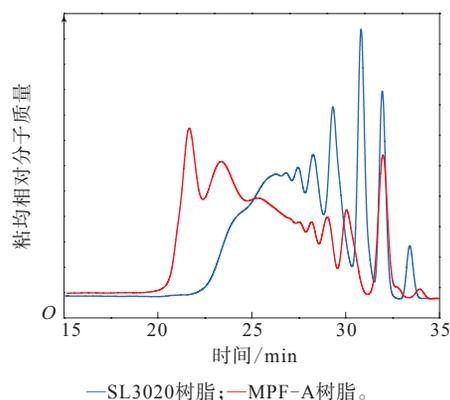


图1 两种树脂的GPC测试曲线

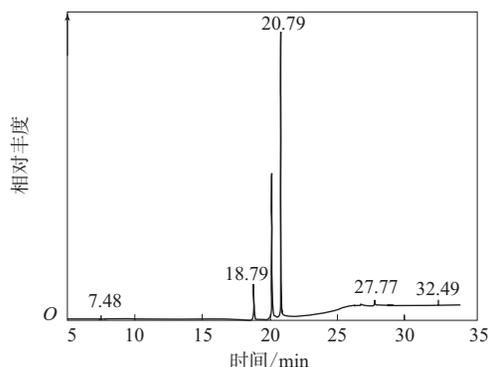


图2 MPF-A树脂的GC-MS曲线

2.2 硫化特性

SL3020和MPF-A树脂对胶料硫化特性的影响如表2所示。

表2 两种树脂对胶料硫化特性的影响

项 目	SL3020	MPF-A
门尼焦烧时间(127 °C)/min		
t_5	14.71	15.55
t_{35}	19.76	20.80
硫化仪数据(150 °C × 40 min)		
M_L /(dN · m)	2.01	2.00
M_H /(dN · m)	26.34	28.17
t_{10} /min	3.77	3.80
t_{50} /min	8.17	8.41
t_{90} /min	17.23	18.62

从表2可以看出,与添加MPF-A树脂的胶料相比,添加SL3020树脂的胶料的门尼焦烧时间和正硫化时间均缩短。这是因为间苯二酚甲醛树脂的活性高于苯酚甲醛树脂,硫化过程中其与亚甲基给予体可在较短的时间内完成化学反应,反应速率的快慢即体现在焦烧时间和硫化时间上。

2.3 物理性能

SL3020和MPF-A树脂对硫化胶物理性能的影响如表3所示。

从表3可以看出:与添加MPF-A树脂的胶料相比,老化前后添加SL3020树脂的胶料小定伸($\leq 50\%$)应力略低,但差异不大,100%和300%定伸应力也基本相差无几;硫化胶的拉伸强度稍高,而拉断伸长率则略低。这可能与树脂的本征结构及相对分子质量相关,MPF-A树脂的相对分子质量较高,重均相对分子质量约为SL3020树脂的4.5倍,因此低应变时胶料模量相对稍高;而高应变下的应力主要由橡胶交联网络的完善程度及交联密

表3 两种树脂对硫化胶物理性能的影响

项 目	SL3020	MPF-A
邵尔A型硬度/度	80	81
10%定伸应力/MPa	1.5	1.7
30%定伸应力/MPa	2.3	2.5
50%定伸应力/MPa	3.1	3.2
100%定伸应力/MPa	5.3	5.3
300%定伸应力/MPa	17.8	17.2
拉伸强度/MPa	21.8	20.6
拉断伸长率/%	382	397
100 °C × 24 h热空气老化后		
邵尔A型硬度/度	87	87
10%定伸应力/MPa	2.2	2.5
30%定伸应力/MPa	3.6	3.9
50%定伸应力/MPa	5.0	5.1
100%定伸应力/MPa	8.9	8.8
拉伸强度/MPa	14.9	14.6
拉断伸长率/%	180	182

度决定,间苯二酚甲醛树脂的活性高于苯酚甲醛树脂,添加SL3020树脂的胶料可以更快、更好地参与完成橡胶的硫化过程,形成更为优异的树脂及橡胶交联网络,因此硫化胶的拉伸强度更高。

2.4 动态力学性能

SL3020和MPF-A树脂对硫化胶动态力学性能的影响如表4所示。

表4 两种树脂对硫化胶动态力学性能的影响

项 目	SL3020	MPF-A
储能模量(E')/MPa		
40 °C	12.10	13.28
60 °C	10.44	11.29
损耗因子($\tan\delta$)		
40 °C	0.105	0.113
60 °C	0.103	0.111

从表4可以看出:与添加MPF-A树脂的胶料相比,添加SL3020树脂的胶料的 E' 减小,与硫化胶的小定伸应力数据一致,这与MPF-A树脂的分子结构及相对分子质量有关; $\tan\delta$ 也减小,这表明添加SL3020树脂的胶料具有相对较低的动态生热。

2.5 粘合性能

SL3020和MPF-A树脂对硫化胶粘合性能的影响如表5所示。

粘合树脂在橡胶中由于极性差异,树脂会向胶料表面,即与钢丝帘线接触的表面迁移,并在硫化过程中,在橡胶与钢丝帘线形成的粘结界面层生成一定交联密度的树脂网络层,该树脂网络与

表5 两种树脂对硫化胶钢丝抽出力影响

项 目	SL3020	MPF-A
老化前	1 845	1 726
100 °C × 168 h热老化后	1 586	1 508
97 °C × 168 h蒸汽老化后	1 479	1 355
盐水老化后(质量分数为0.10的NaCl溶液中浸泡168 h)	1 556	1 518

整个橡胶网络纠缠在一起,并在胶料中呈梯度分布^[1,6-7]。该树脂网络结构的存在及分布对橡胶与钢丝帘线的粘合作用有积极作用,同时树脂网络层的存在还具有隔绝水汽向橡胶与钢丝帘线粘结层侵蚀的作用,从而提高了橡胶与钢丝帘线的初始粘合力以及耐老化性能。

从表5可以看出,添加SL3020树脂的胶料具有较高的钢丝初始抽出力。这主要是由于SL3020树脂的相对分子质量相对较小,可以快速向橡胶与钢丝帘线的接触界面方向迁移富集,并且在硫化过程中与亚甲基给予体发生化学反应进行交联,形成较为完善的树脂网络与橡胶网络并存的结构和分布。而MPF-A树脂的极性较小,相对分子质量较大,分子链较长,与橡胶分子之间的缠结更为严重,其迁移速度较慢,硫化后树脂在橡胶与钢丝帘线粘结层区域的富集浓度较低,形成的树脂网络结构的完善程度及交联密度可能不如SL3020树脂,这就会使MPF-A树脂在橡胶与钢丝帘线的粘合作用方面不能充分发挥其积极作用。较完善的树脂交联网络结构及其在硫化胶中的梯形分布,有效地阻隔了湿气向橡胶与钢丝帘线粘结层的侵蚀,从而改善了硫化胶的耐蒸汽老化性能。

3 结论

(1) SL3020与MPF-A树脂的游离酚含量较

低,200 °C之前的热稳定性很好,基本没有挥发分,在使用过程中不会像间苯二酚那样产生大量烟雾,有利于环境保护和操作人员的健康安全。

(2) MPF-A树脂是改性苯酚甲醛树脂,其反应活性不及SL3020树脂,添加MPF-A树脂的胶料表现出相对较长的焦烧时间和硫化时间,同时还表现出较高的动态生热。

(3) MPF-A树脂与SL3020树脂相比极性较小,相对分子质量较大,分子链较长,与橡胶分子之间的缠结更为严重,其迁移速度较慢,硫化后树脂在橡胶与钢丝帘线粘结层区域的富集浓度较低,因此硫化胶的钢丝初始粘合力及耐蒸汽老化性能不如添加SL3020树脂的胶料。

参考文献:

- [1] Hamed G R, Huang J. Combining Cobalt and Resorcinolic Bonding Agents in Brass-Rubber Adhesion[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1991, 64(2): 285-295.
- [2] Van Ooij W J. A Novel Class of Rubber to Steel Tire Cord Adhesion Promoters[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1984, 57(4): 686-702.
- [3] Patil P Y, Van Ooij W J. Mechanism of Adhesion Degradation of Rubber to Brass-Plated Steel Cords[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2004, 18(12): 1367-1394.
- [4] 于志勇,乔玲玲,于志英. 环保间苯二酚甲醛树脂SL-3020在粘胶料中的应用[J]. 中国橡胶, 2009, 25(18): 37-39.
- [5] 冯瑞娜,高升日,刘玉成,等. 间苯二酚-甲醛树脂SL3022在全钢载重子午线轮胎带束层中的应用[J]. 轮胎工业, 2013, 33(8): 475-477.
- [6] 陈新,赵燕超. 轮胎用钢丝帘线与橡胶的粘合作用机理[J]. 轮胎工业, 2013, 33(6): 326-333.
- [7] Patil P Y, Van Ooij W J. Mechanistic Study of the Role of One-component Resins in Rubber-to-Brass Bonding in Tires[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2004, 77(5): 891-913.

第8届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文

Property Comparison of SL3020 and MPF-A Resin

ZHAO Yanchao¹, WANG Wanxing¹, DONG Dong²

[1. Red Avenue Chemical (China) Co., Ltd, Shanghai 201507, China; 2. Beijing Red Avenue Innova Co., Ltd, Beijing 100176, China]

Abstract: The application performance of modified resorcinol formaldehyde resin SL3020 and modified phenol formaldehyde resin MPF-A in the steel cord bonding compound of radial tire was investigated. The results showed that, compared with MPF-A resin, the Mooney scorch time and optimum cure time of the compound by adding SL3020 resin were shortened; the tensile strength of the vulcanizate with SL3020 was

higher, the elongation at break was lower, the storage modulus and loss factor were lower; the adhesion property was improved significantly with SL3020, before aging and after steam aging.

Key words: modified resorcinol formaldehyde resin; modified phenol formaldehyde resin; adhesion property

BKT在FIMA上展示Agrimax系列 轮胎成为亮点

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2016年2月16日报道:

Balkrishna工业有限公司(BKT)及其西班牙和葡萄牙经销商San José Neumáticos在2016年2月16—20日西班牙举办的2016年国际农业机械博览会(FIMA)上展示了Agrimax系列轮胎(见图1)。



图1 Agrimax系列轮胎

BKT展示的Agrimax系列轮胎特点如下。

(1) Agrimax RT955(规格270/95R38和300/95R52)为中耕作物机械用子午线轮胎,某些规格也适合于喷雾和葡萄园收割机械。BKT称,该轮胎采用的特殊胎面设计和圆形胎肩可提供出色的牵引性和与地面的连续接触,使作物和土壤都免受损坏。

(2) Agrimax Teris(规格1050/50R32)子午线轮胎可支撑重型设备而不破坏农作物。它专为联合收割机和播种机设计,优化的胎面花纹和增强胎肩提供出色的牵引性和稳定性。由于接触面大,Agrimax Teris具有高行驶性能和较高的承载能力,同时确保最好的土壤保护性和最大产量。农民也受益于其增强的操纵性和乘坐舒适性。

(3) Agrimax Fortis(规格800/70R38)轮胎是

为所有耕地、种植和土壤处理操作的大功率四轮驱动拖拉机设计,可提供一系列增强功能,以提高农民的生产能力。这些优化包括不良土壤条件下的出色牵引性,高漂浮能力成就低土壤板结,降低滚动阻力,从而可节省燃料和减少排放。

(4) Agrimax Force(规格IF 800/70R42)优质子午线轮胎专为四轮驱动大功率(大于186 kW)拖拉机设计。增强的IF技术可在低充气压力下承载最大的负荷及改善牵引性能。BKT称,Agrimax Force在低充气压力下接地面积较大,有助于防止土壤板结。特殊的胎面花纹设计可确保最佳的自洁功能,使轮胎非常适合于野外作业和道路运输(速度大于 $65 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$)。Agrimax Froce是一款舒适的轮胎,同时由于低滚动阻力和低滑移率提供了最佳的燃油经济性。

(5) Agrimax RT657(规格650/65R42)轮胎在确保驾驶舒适性的同时显著节省燃料。它同时是土壤耕作和道路行驶的理想轮胎,某些规格也适用于葡萄园收割。

(6) Agrimax Sirio(规格710/70R38)是一款特别设计用于高性能拖拉机的高速轮胎,速度级别E,高载荷运输速度高达 $70 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ 。新型胎侧胶和增强胎圈使其在高速时具有特定的应力,从而显著降低生热。BKT称,该轮胎接地印痕均匀,尤其是在公路上,显著降低了滚动阻力,在燃料经济性方面给农民带来明显益处,此外胎侧的柔软性可提供任何工况下的出色舒适性。

(7) Ridemax IT696(规格440/80R30)轮胎具有独特胎面设计,提供了道路应用(包括冬季路面)的出色抓地力。其高速特性最适合于运输应用,专门开发的胎面设计,确保了优异的自洁性能和低滚动阻力。

(吴淑华摘译 李静萍校)