

补强树脂在全钢轮胎中的应用

冉宇宁

(贵州轮胎股份有限公司, 贵州 贵阳 550008)

摘要: 研究补强树脂间苯二酚SL-R80/六甲氧基甲基三聚氰胺树脂(HMMM)、间苯二酚-甲醛树脂SL-3020LFR/HMMM、酚醛树脂SL-2101/六亚甲基四胺(HMT)和高苯乙烯树脂S-6-H在全钢轮胎中的应用。结果表明:4种补强树脂对胶料的硫化均有延缓作用,其中采用SL-R80/HMMM的胶料 t_{90} 最长,采用SL-2101/HMT的胶料 t_{90} 最短;与空白胶料相比,只有采用S-6-H的胶料的 t_5 延长,其余胶料均缩短;采用SL-3020LFR/HMMM的胶料加工流动性变差,其余胶料变化不大;4种补强树脂均能有效提高胶料硬度,其中SL-R80/HMMM的提高效果最佳;4种补强树脂对胶料的拉伸强度和拉伸伸长率的影响都很小,但对撕裂强度有负面影响,其中SL-R80/HMMM的影响最大,SL-3020LFR/HMMM的影响最小;S-6-H树脂对胶料的生热基本没有影响,其他3种树脂均有负面影响,其中SL-3020LFR/HMMM的影响最大。

关键词: 补强树脂;全钢轮胎;硫化特性;补强;增硬;生热;耐磨性能

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ336.1

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2021)01-0026-05

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2021.01.0026



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶的补强主要采用添加不同类型和用量的炭黑来完成^[1-2]。但炭黑用量增大到一定程度会给橡胶的物理性能和加工性能带来负面影响。此时采用10~20份有机补强填料(树脂)部分替代炭黑,不仅可以获得比同用量炭黑补强胶料更好的物理性能,而且因树脂兼具软化剂和增塑剂功能,还可以降低加工温度,确保胶料混炼安全性和质量均一性^[3-7]。

间苯二酚与六甲氧基甲基三聚氰胺树脂(HMMM)反应生成酚醛树脂,在全钢轮胎配方中常被用在间-甲-白钢丝粘合体系中,但其独立的交联网络具有很好的补强、增硬效果。在设计实际生产配方时,间苯二酚与HMMM物质的量之比通常为1:(0.56~1)^[8-9]。

间苯二酚-甲醛树脂SL-3020LFR常被用作间苯二酚的环保替代物,是苯乙烯改性的间苯二酚甲醛树脂,有羟基官能团、芳烷基官能团和苯乙烯基团3个官能团。这种特殊结构使SL-3020LFR具有更强的反应活性、与橡胶更大的亲和力,相应胶料具有较好的自粘性。SL-3020LFR具有

类似补强树脂的支化结构,可以提高硫化胶的模量^[10]。

酚醛树脂SL-2101是妥尔油改性的热反应型热塑性酚醛树脂,通过与亚甲基交联反应生成三维结构,对硫化胶具有补强、增硬的作用。

高苯乙烯树脂是苯乙烯与丁二烯的共聚物,苯乙烯质量分数在0.7以上,常用的高苯乙烯树脂苯乙烯质量分数约为0.85,有明显的塑料特性。高苯乙烯树脂性能与苯乙烯质量分数有很大关系,随着苯乙烯质量分数的增大,高苯乙烯树脂的强度、刚度和硬度提高。高苯乙烯树脂含有双键,可以与橡胶进行共交联。

本研究对比了目前全钢轮胎配方常用补强树脂——间苯二酚/HMMM、间苯二酚-甲醛树脂/HMMM、酚醛树脂/六亚甲基四胺(HMT)、高苯乙烯树脂的补强、增硬能力,以及对胶料其余性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),STR20,泰国普吉宏曼丽(橡胶)有限公司产品;炭黑N234,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;间苯二酚SL-R80、间苯二酚-甲醛树脂SL-3020LFR和酚醛树脂SL-2101,华奇(中

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

国)化工有限公司产品;高苯乙烯树脂S-6-H,法国欧诺法公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

组 分	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
SL-3020LFR	0	1	0	0	0
SL-R80	0	0	1	0	0
SL-2101	0	0	0	2.5	0
S-6-H	0	0	0	0	2
HMMM	0	1	1	0	0
HMT	0	0	0	0.5	0

注:配方其余组分和用量为NR 100,炭黑N234 50,氧化锌 3.5,硬脂酸 2,防老剂6PPD 2,防老剂TMQ 1,微晶蜡 1,硫黄 1.3,促进剂TBBS 1.35,防焦剂 0.1。

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;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;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型电子拉力机和Y3000E型压缩升热试验机,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;MH-74型磨损试验机,长沙仪表机械厂产品;GT-7012-D型DIN磨损试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料分两段进行混炼。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:生胶和氧化锌、硬脂酸、防老剂、补强树脂→压压砣^{30s}→提压砣→炭黑→压压砣→提压砣(温度 $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$)→压压砣→排胶(温度 $155 \text{ }^{\circ}\text{C}$);二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄、促进剂、防焦剂和HMMM或促进剂HMT-80→薄通6次→打2个卷,下片。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $151 \text{ }^{\circ}\text{C} \times 30 \text{ min}$ 。

1.5 性能测试

各项性能均按照相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 加工性能

胶料的加工性能如表2所示。

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
门尼焦烧时间 t_5 ($127 \text{ }^{\circ}\text{C}$)/min	19.0	16.5	17.3	17.9	21.6
初始门尼粘度	187	198	181	184	196
门尼粘度[ML(1+ 4) $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$]	98	106	102	104	104
门尼应力松弛曲 线斜率	-0.299	-0.272	-0.284	-0.269	-0.283

从表2可以看出:除采用S-6-H的5[#]配方胶料外,其余采用补强树脂的胶料的 t_5 与1[#]配方(空白)胶料相比均缩短;4种补强树脂的加入均会导致胶料的门尼粘度增大,加工难度提高。

2.2 硫化特性

胶料的硫化特性如表3所示。

项 目	配方编号					min
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	
门尼焦烧时间 Δt_{30} ($127 \text{ }^{\circ}\text{C}$)	1.52	1.82	1.78	1.99	2.36	
硫化仪数据($151 \text{ }^{\circ}\text{C}$)						
t_{10}	4.06	4.11	4.11	3.81	4.99	
t_{50}	5.11	5.35	5.43	5.15	6.28	
t_{90}	7.62	8.00	8.64	8.16	8.56	
$t_{R97}^{1)}$	21.9	22.2	27.3	25.4	22.1	

注:1)硫化转矩达到 F_{\max} 后再下降至97% F_{\max} 所对应的时间。

从表3可以看出:4种采用补强树脂的胶料的 Δt_{30} 、 t_{50} 和 t_{90} 均有所延长,表明硫化速度变慢;采用SL-2101/HMT的4[#]配方胶料的 t_{10} 缩短;4种采用补强树脂的胶料的抗硫化返原性表征值 t_{R97} 也有不同程度的延长。

2.3 物理性能

胶料的物理性能如表4所示。

从表4可以看出:采用补强树脂的胶料邵尔A型硬度均增大,其中采用SL-R80/HMMM的3[#]配方胶料单份数(以补强树脂用量计)硬度提高4度,增幅最大,采用其余3种补强树脂的胶料单份数硬度均提高2度,增幅相同;采用补强树脂的胶料100%定伸应力与空白胶料持平或增大,其中增幅最大的是采用SL-R80/HMMM的3[#]配方胶

表4 胶料的物理性能

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
邵尔A型硬度/度	65	67	69	70	69
100%定伸应力/MPa	2.97	2.97	3.60	3.39	3.20
300%定伸应力/MPa	14.74	14.38	15.90	14.23	14.89
拉伸强度/MPa	25.1	25.7	25.7	24.7	24.7
拉断伸长率/%	491	503	474	510	490
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	110	98	89	97	93

料,单份数100%定伸应力提高21%,而采用SL-3020LFR/HMMM的2[#]配方胶料持平;对于300%定伸应力,与空白胶料相比,采用SL-R80/HMMM的3[#]配方胶料增大,采用S-6-H的5[#]配方胶料(单份数)持平,而采用SL-3020LFR/HMMM的2[#]配方胶料和SL-2101/HMT的4[#]配方胶料则略有减小。

从表4还可以看出,几种补强树脂对胶料的拉伸强度和拉断伸长率只有轻微影响,对撕裂强度则有明显的负面作用,降幅最大的是采用SL-R80/HMMM的3[#]配方胶料,单份数撕裂强度降低了19%。

2.4 弹性和生热性能

胶料的弹性和生热性能如表5所示。

表5 胶料的弹性和生热性能

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
回弹值/%	48.1	45.4	45.3	46.1	46.5
底部生热/℃	43.2	48.7	46.4	57.7	42.7

从表5可以看出:几种补强树脂均会导致回弹值不同程度的降低;除采用S-6-H的5[#]配方胶料以外,其余采用补强树脂的胶料的底部生热均比空白胶料大。

2.5 耐磨性能

胶料的耐磨性能如表6所示。

表6 胶料的耐磨性能

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
切削减量/g	0.004 8	0.012 8	0.002 9	0.002 2	0.004 4
阿克隆磨耗量/cm ³	0.066 2	0.036 7	0.086 2	0.046 0	0.091 4
DIN磨耗量/mm ³	96.06	100.41	99.37	108.45	104.41

从表6可以看出,与空白胶料相比,采用补强树脂的胶料的DIN磨耗量均增大,而切削减量和阿克隆磨耗量则无明显变化趋势。

2.6 补强树脂分析

2.6.1 间苯二酚-甲醛树脂/HMMM

间苯二酚-甲醛树脂/HMMM的补强性能如图1所示。

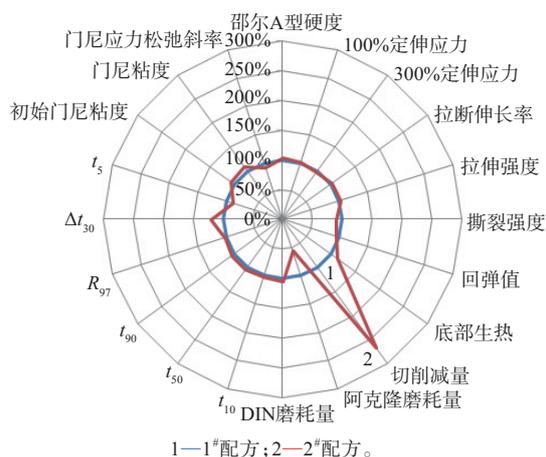


图1 间苯二酚-甲醛树脂/HMMM的补强性能

从图1可以看出:间苯二酚-甲醛树脂/HMMM的优点是具有较好的增硬能力,同时相应胶料的拉伸强度和拉断伸长率保持较好;缺点是胶料的抗切削性能下降严重,撕裂强度和生热性能有所下降,同时焦烧时间缩短,硫化速度变慢,加工流动性变差。

2.6.2 间苯二酚/HMMM

间苯二酚/HMMM的补强性能如图2所示。

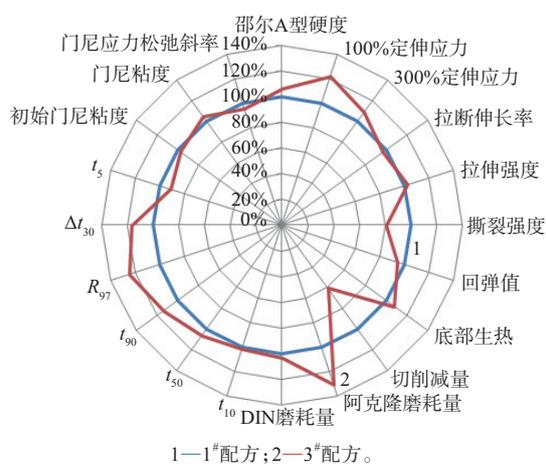


图2 间苯二酚/HMMM的补强性能

从图2可以看出:间苯二酚/HMMM的优点是具有很好的增硬能力,同时相应胶料的拉伸强度和拉断伸长率保持较好,加工流动性变化很小,抗

硫化返原能力提高;缺点是胶料的撕裂强度下降严重,耐磨性能和生热性能有所降低,同时焦烧时间缩短,硫化速度变慢。

2.6.3 酚醛树脂/HMT

酚醛树脂/HMT的补强性能如图3所示。

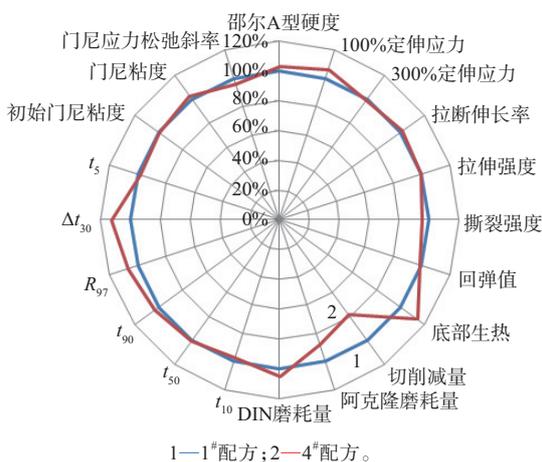


图3 酚醛树脂/HMT的补强性能

从图3可以看出:酚醛树脂/HMT的优点是具有较好的增硬能力,同时相应胶料的拉伸强度和拉断伸长率保持较好,抗切削和耐磨性能均显著提高,焦烧时间、硫化速度和加工流动性均变化很小;缺点是胶料的生热明显增大,撕裂强度有所下降。

2.6.4 高苯乙烯树脂

高苯乙烯树脂的补强性能如图4所示。

从图4可以看出:高苯乙烯树脂的优点是具有较好的增硬能力,同时相应胶料的拉伸强度和拉

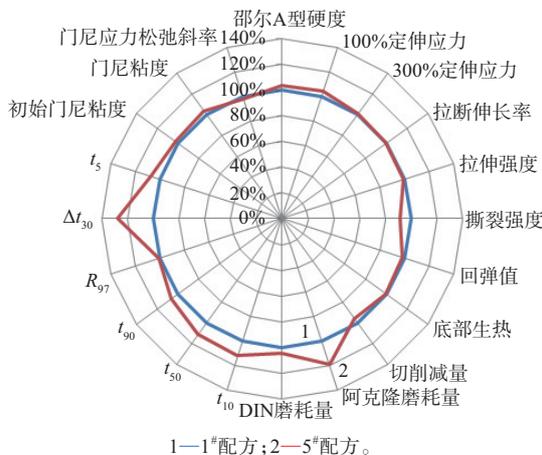


图4 高苯乙烯树脂的补强性能

断伸长率保持较好,生热性能、焦烧时间和加工流动性变化很小;缺点是胶料的硫化速度变慢,撕裂强度和耐磨性能有所下降。

3 结论

(1) 4种补强树脂对胶料的硫化均有延缓作用,其中采用SL-R80/HMMM的胶料 t_{90} 最长,采用SL-2101/HMT的胶料 t_{90} 最短;与空白胶料相比,采用S-6-H的胶料的 t_5 延长,其余胶料均缩短,其中采用SL-3020LFR/HMMM的胶料的 t_5 最短;此外,采用SL-3020LFR/HMMM的胶料加工流动性变差,其余胶料均变化不大。

(2) 4种补强树脂均能有效提高胶料硬度,其中SL-R80/HMMM对胶料硬度的提高效果最佳,其余3种相当;4种补强树脂对胶料的拉伸强度和拉断伸长率的影响都很小,但对撕裂强度有负面影响,其中SL-R80/HMMM的影响最大,SL-3020LFR/HMMM的影响最小;S-6-H树脂对胶料的生热基本没有影响,其他3种树脂均有负面影响,其中SL-3020LFR/HMMM的影响最大。

参考文献:

- [1] 张伟,李国栋,黄娟. 绿色炭黑在橡胶中的应用研究[J]. 橡胶工业, 2020, 67(2): 123-127.
- [2] 刘坛. 炭黑N351在大型实心轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2019, 39(6): 349-351.
- [3] 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.
- [4] 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的影响[J]. 橡胶工业, 2019, 66(11): 839-842.
- [5] 石建永,贾现召,亓明,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(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] 王建杰,张栩志,苏延磊. 环氧树脂增韧改性的研究[J]. 热固性树脂, 2020(2): 55-59.
- [8] 张鹏程,张文洁,邵亚诗,等. 间苯二酚/六甲氧甲基三聚氰胺黏合体系在天然橡胶基体中的作用规律[J]. 弹性体, 2019, 29(2): 24-30.
- [9] 张文洁. 间苯二酚树脂粘体系在天然橡胶中的作用机理[D]. 青岛:青岛科技大学, 2018.
- [10] 于志勇,乔玲玲,于志英. 环保间苯二酚醛树脂SL-3020在粘胶料中的应用[J]. 中国橡胶, 2009, 25(18): 37-39.

Application of Reinforcing Resin in All-steel Tire

RAN Yuning

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

Abstract: The application of reinforcing resin resorcinol SL-R80/hexamethoxymethylmelamine resin (SL-R80/HMMM), resorcinol formaldehyde resin SL-3020LFR/HMMM, phenolic resin SL-2101/hexamethylene tetramine (SL-2101/HMT) and high styrene resin S-6-H, in all-steel tire were studied. The results showed that all four kinds of reinforcing resins had a delaying effect on the vulcanization of the compound. Among them, the t_{90} of SL-R80/HMMM compound was the longest, and that of SL-2101/HMT compound was the shortest. Compared with blank compound, the t_5 of the compound with S-6-H was extended, and the rest of the compounds was shortened. The flow property of the compound with SL-3020LFR/HMMM was poor, and the rest did not change. The four kinds of reinforcing resins could effectively improve the hardness of the compound, of which SL-R80/HMMM compound had the best improvement effect. The four kinds of reinforcing resins had little effect on the tensile strength and elongation at break of the compound, but they had a negative effect on the tear strength, of which SL-R80/HMMM had the greatest impact, and SL-3020LFR/HMMM had the least impact. Resin S-6-H had no effect on the heat build-up of the compound, while the other three kinds of reinforcing resins had negative effects, of which SL-3020LFR/HMMM had the greatest impact.

Key words: reinforcing resin; all-steel tire; curing characteristics; reinforcing; hardening; heat build-up; wear resistance

装配曙光院国产航空轮胎的 ARJ21飞机首飞成功

2020年11月23日11时50分,在山东东营胜利机场,伴随着ARJ21-700飞机有力的轰鸣声由远及近,ARJ21飞机平稳着陆,装配中国化工曙光橡胶工业研究设计院有限公司(简称曙光院)“三环”牌航空轮胎的ARJ21飞机历经4天试飞,各科目测试圆满成功。装配国产航空轮胎的ARJ21飞机首飞成功,标志着其国产化进程向前迈进了新的一步。

ARJ21飞机是我国首次按照国际标准研制的具有自主知识产权的中短程新型涡扇支线商用飞机,也是我国第1次完全自主设计并制造的支线飞机,是中国民航业“两干两支”战略的重要组成部分。目前,中国商用飞机有限责任公司已向客户交付ARJ21飞机39架,包括国航、南航等在内的ARJ21飞机航线运行客户已达7家,累计航线86条,通航城市64座。

航空轮胎是影响民航客机飞行安全的关键部件,其设计制造技术位于轮胎行业的金字塔顶端,全球只有屈指可数的企业可以研制并制造航空轮

胎。在此之前,ARJ21飞机一直装配国外航空轮胎,价格昂贵,受制于人。2020年9月16日,中国科学院白春礼院长将航空轮胎列入美国“卡脖子”任务清单。曙光院研发团队历经3年攻关,自主成功研制可在额定速度为 $378 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ 、超速着陆速度为 $418 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$,以及多种苛刻工况下安全使用的高性能航空轮胎,其产品性能超越国外同类型航空轮胎,减小了飞机更换轮胎的频率,降低了航空公司的运营成本,成功突破ARJ21飞机轮胎“卡脖子”难题。

曙光院是上市公司中国化工吴华科技旗下子公司,50年来在航空轮胎设计、制造和检测方面积淀了雄厚的研发实力,掌握国内领先、国际一流的航空轮胎核心技术,擎起了“航空轮胎国家队”的旗帜,先后成功研制出多种型号民航航空轮胎。

“随着航空轮胎国产化的持续推进,未来将有越来越多的飞机装备国产高性能‘三环’航空轮胎翱翔蓝天!”在装配曙光院国产航空轮胎的ARJ21飞机首飞现场,曙光院院长王继泽如是说。

(中国化工曙光橡胶工业研究设计院有限公司 高香丽)