

国产补强酚醛树脂SL-2101在子午线轮胎三角胶中的应用

刘恩冉,龙海燕,董凌波,刘 谦

(三角轮胎股份有限公司,山东 威海 264200)

摘要:研究国产补强酚醛树脂SL-2101在子午线轮胎三角胶中的应用,并与进口补强酚醛树脂P对比。结果表明:补强酚醛树脂SL-2101与补强酚醛树脂P软化点相近,分子结构相似;两种补强酚醛树脂用于子午线轮胎三角胶中,胶料的加工性能、硫化特性和物理性能相当;国产补强酚醛树脂SL-2101可替代进口补强酚醛树脂P用于子午线轮胎三角胶中。

关键词:补强酚醛树脂;子午线轮胎;三角胶

中图分类号:U463.341;TQ330.38⁺7 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2016)08-25-04

为了提高子午线轮胎三角胶的模量,通常会采用增大硫黄和炭黑用量的方法,但是硫黄用量大有喷霜风险,炭黑用量大会使胶料加工性能变差,生热提高,因此补强酚醛树脂在轮胎三角胶配方中的应用倍受关注^[1-3]。本工作研究国产补强酚醛树脂SL-2101在子午线轮胎三角胶中的应用,并与进口补强酚醛树脂P进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),牌号STR20,泰国宏曼丽公司产品;补强酚醛树脂SL-2101,华奇(中国)化工有限公司产品;补强酚醛树脂P,日本某公司产品;炭黑N375,卡博特化工有限公司产品;环保芳烃油,法国道达尔公司产品。

1.2 试验配方

1[#]配方:NR 100,炭黑N375 60,补强酚醛树脂SL-2101 10,环保芳烃油 3.4,促进剂H-80 1.25,不溶性硫黄(IS7020) 5,其他 8.5。

2[#]配方:除用10份补强酚醛树脂P等量替代补强酚醛树脂SL-2101外,其他组分及用量与1[#]配方相同。

1.3 混炼工艺

胶料混炼分两段在德国克虏伯公司1.5 L密炼

机中进行。一段混炼转子转速为100 r·min⁻¹,压砭压力为3 MPa,混炼工艺为:生胶 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 炭黑 $\xrightarrow{50\text{ s}}$ 环保芳烃油 $\rightarrow$ 补强酚醛树脂及其他小料 $\xrightarrow{200\text{ s}}$ 排胶(温度不高于145 ℃),停放24 h。二段混炼转子转速为60 r·min⁻¹,压砭压力为3 MPa,混炼工艺为:一段混炼胶 $\rightarrow$ 硫黄和促进剂 $\xrightarrow{120\text{ s}}$ 排胶(温度不高于115 ℃)。

1.4 性能测试

(1)红外光谱采用美国Nicolet公司红外光谱分析仪测试。

(2)门尼粘度和门尼焦烧性能采用美国阿尔法科技有限公司MV2000型门尼粘度仪分别按GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶 用圆盘剪切粘度计进行测定 第1部分:门尼粘度的测定》和GB/T 1233—2008《橡胶胶料初期硫化特性的测定 用圆盘剪切粘度计进行测定》测试。

(3)硫化特性采用美国阿尔法科技有限公司MDR2000型无转子硫化仪按照GB/T 9869—2014《橡胶胶料硫化特性的测定(圆盘振荡硫化仪法)》测试。

(4)拉伸性能采用美国英斯特朗公司Instron拉力机按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》测试,哑铃形试样。

(5)耐热老化性能按照GB/T 3512—2014《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》测试,老化条件为100 ℃×24 h。

作者简介:刘恩冉(1981—),男,山东济宁人,三角轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎配方研究工作。

2 结果与讨论

2.1 理化性能

补强酚醛树脂SL-2101和补强酚醛树脂P的理化性能如表1所示。从表1可以看出,两种补强酚醛树脂的软化点相近。

表1 补强酚醛树脂的理化性能

项 目	补强酚醛树脂SL-2101	补强酚醛树脂P
外观	棕红色颗粒	棕红色颗粒
软化点/℃	98	97

2.2 红外光谱

补强酚醛树脂SL-2101和补强酚醛树脂P的红外光谱分别如图1和2所示。从图1和2可以看出:波数 $2\,925\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,853\text{ cm}^{-1}$ 处的谱峰为甲基和亚甲基的振动吸收峰,谱峰明显,峰面积较大,分析认为,这是妥尔油中妥尔油松香和妥尔油脂肪酸的甲基和亚甲基的振动吸收峰;波数 $1\,695\sim 1\,730\text{ cm}^{-1}$ 区域是羰基($\text{C}=\text{O}$)的伸缩振动吸收峰,这是妥尔油松香和妥尔油脂肪酸中羰基的特征峰^[4-5]。因此,确定这两种补强酚醛树脂都是妥尔油改性的苯酚-甲醛树脂。

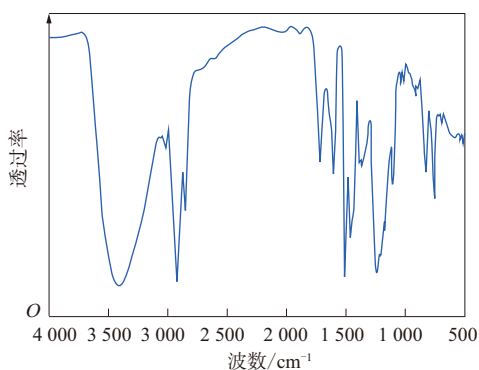


图1 补强酚醛树脂SL-2101的红外光谱

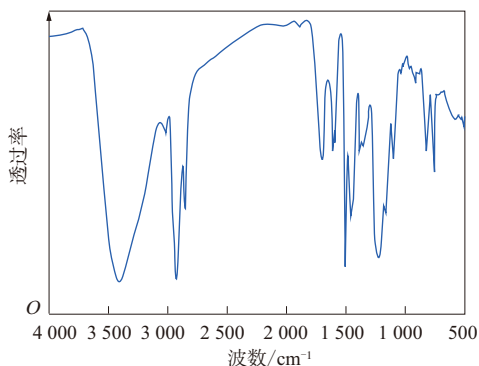


图2 补强酚醛树脂P的红外光谱

比较图1和2可以得出,补强酚醛树脂SL-2101和补强酚醛树脂P的红外光谱相似率为98.8%,说明两者分子结构相似。

2.3 胶料加工性能

将补强酚醛树脂SL-2101和补强酚醛树脂P分别添加到子午线轮胎三角胶中,考察胶料的加工性能。胶料密炼过程的输出功率变化情况如图3所示,温度变化情况如图4所示。从图3和4可以看出,补强酚醛树脂SL-2101和补强酚醛树脂P胶料的密炼能耗及温升相近。据文献^[3-4]报道,用妥尔油改性的酚醛树脂由于分子结构中引入了烷基链,使树脂与橡胶的相容性提高,胶料具有更好的加工性能和更低的混炼能耗。

胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间如表2所示。从表2可以看出,1#和2#配方胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间相差不大,这说明补强酚醛树脂SL-2101和补强酚醛树脂P对胶料加工性能的影响相当。

2.4 硫化特性

胶料的硫化特性如表3所示。从表3可以看出,

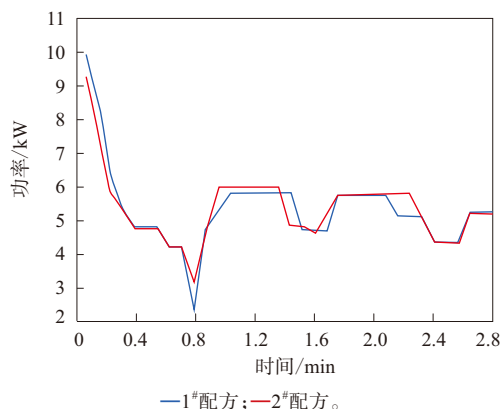


图3 胶料密炼过程的功率-时间曲线

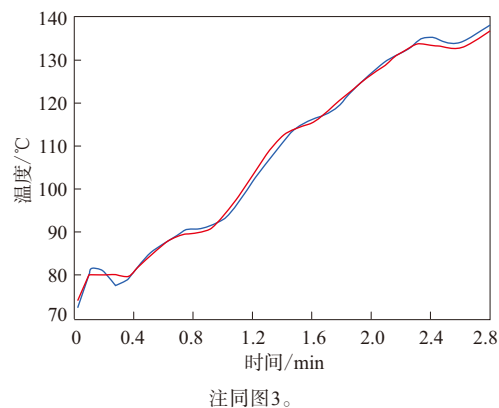


图4 胶料密炼过程的温度-时间曲线

表2 胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间

项 目	配方编号	
	1 [#]	2 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	73	75
门尼焦烧时间(127 °C)		
t_5/min	24.02	24.40
t_{35}/min	28.40	28.80

表3 胶料的硫化特性

项 目	配方编号	
	1 [#]	2 [#]
硫化仪数据(150 °C)		
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2.68	2.73
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	49.65	49.20
$F_{\max} - F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	46.97	46.47
t_{10}/min	5.35	5.50
t_{50}/min	7.92	8.18
t_{90}/min	17.25	17.85
$t_{90} - t_{10}/\text{min}$	11.90	12.35

1[#]和2[#]配方胶料的 F_L , $F_{\max}$, t_{10} 和 t_{90} 相当,即硫化特性相当。

影响酚醛树脂补强效果的主要因素有两个:一是酚醛树脂的反应活性,反应活性越高,形成的网络结构越紧密,补强效果越好;另一个是酚醛树脂在橡胶中的分散性,分散性越好,补强效果越好。 $F_{\max} - F_L$ 在一定程度上可反映胶料交联密度差异。从表3还可以看出,1[#]和2[#]配方胶料的 $F_{\max} - F_L$ 差异很小,这表明两种树脂对胶料模量的影响也较接近。

2.5 物理性能

胶料的物理性能如表4所示。从表4可以看出:1[#]配方胶料的定伸应力和拉伸强度比2[#]配方胶料略高,硬度和拉断伸长率相当;1[#]和2[#]配方胶料老化后的硬度和定伸应力相当,1[#]配方胶料老化后的拉伸强度及拉断伸长率略高。

表4 胶料的物理性能

项 目	配方编号	
	1 [#]	2 [#]
硫化胶性能(150 °C × 30 min)		
邵尔A型硬度/度	92	91
10%定伸应力/MPa	3.6	3.3
50%定伸应力/MPa	5.6	5.1
100%定伸应力/MPa	9.1	8.1
拉伸强度/MPa	21.3	20.2
拉断伸长率/%	264	265
100 °C × 24 h热老化后		
邵尔A型硬度/度	93	93
10%定伸应力/MPa	3.9	4.0
50%定伸应力/MPa	6.5	6.6
100%定伸应力/MPa	10.7	10.7
拉伸强度/MPa	18.1	17.3
拉断伸长率/%	183	171

3 结论

(1) 补强酚醛树脂SL-2101与补强酚醛树脂P软化点相近,微观结构相似。

(2) 补强酚醛树脂SL-2101与补强酚醛树脂P用于子午线轮胎三角胶中,胶料的加工性能、硫化特性和物理性能相当。

(3) 国产补强酚醛树脂SL-2101可替代进口补强酚醛树脂P用于子午线轮胎三角胶中。

参考文献:

- [1] 朱红,周伊云. 几种增硬剂在子午线轮胎三角胶芯胶料中的应用研究[J]. 橡胶工业,1992,39(1):13-18.
- [2] Stuck B L. 酚醛树脂对农业轮胎胎面胶的补强作用[J]. 黄向前,译. 轮胎工业,1998,18(9):545-552.
- [3] 蒲启君. 橡胶用补强材料及其作用[J]. 橡胶工业,2013,60(1):52-57.
- [4] 张巧玲. 蒸馏妥尔油改性酚醛树脂的合成与应用[J]. 应用化工,2005,34(9):579-581.
- [5] 王剑波,施卫峰. 有机化学中的光谱方法[M]. 北京:北京大学出版社:2001.

收稿日期:2016-03-16

Application of Domestic Reinforcing Phenolic Resin SL-2101 in the Apex Compound of Radial Tire

LIU Enran, LONG Haiyan, DONG Lingbo, LIU Qian

(Triangle Tyre Co., Ltd, Weihai 264200, China)

Abstract: The application of domestic reinforcing phenolic resin SL-2101 in the apex compound of radial tire was studied. Reinforcing phenolic resin SL-2101 had similar molecular structure and softening point as imported resin P. The processing property, curing characteristics and physical properties of the apex

compound with reinforcing phenolic resin SL-2101 were similar to those properties of the compound with resin P. It was concluded that domestic reinforcing phenolic resin SL-2101 could replace imported resin P in apex compound of radial tire.

Key words: reinforcing phenolic resin; radial tire; apex

玲珑轮胎芳纶高性能子午线轮胎项目 通过验收

中图分类号: TQ336.1; TQ340.79 文献标志码: D

2016年6月26日, 山东玲珑轮胎股份有限公司化工行业绿色生产工艺集成应用示范项目中的芳纶高性能子午线轮胎开发与应用课题通过中国石化和化学工业联合会组织的专家验收。

该课题开展了芳纶与橡胶粘合技术、芳纶材料裁断工艺研究、芳纶帘布性能及材料分布研究、轮胎性能测试等研究开发工作, 形成了适用于芳纶高性能子午线轮胎的结构设计技术。

按照欧盟标签法规检验要求, 玲珑轮胎的芳纶高性能子午线轮胎滚动阻力系数达到B级, 抗湿滑性能达到B级, 噪声达到2级。该课题研究成果具有显著的创新性和推广应用价值。目前, 该课题已申报国内外专利10项。

玲珑轮胎多年来坚持走自主研发、自主品牌、自主知识产权道路, 致力于产品研发升级和结构调整, 科研团队承担了国家“863”计划、火炬计划等多项国家级技术攻关课题, 主导和参与制定及修订了近60项国家及行业标准, 取得300多项国内外专利, 形成了一批行业领先、国内一流的关键技术和高新技术产品。

(本刊编辑部)

巴陵石化医用SEBS新材料技术填补国内空白

中图分类号: TQ334 文献标志码: D

中国石化巴陵石化公司输液管、输液袋用聚苯乙烯-聚乙烯-聚丁烯-聚苯乙烯(SEBS)/聚丙烯(PP)弹性体专用料的开发及应用项目通过中国石化科技部组织的技术鉴定。专家鉴定认为, 该项目在深入研究阴离子聚合工艺控制技术及聚合物微观结构分布的基础上, 采用独特的专利技术, 开发出医用热塑性弹性体SEBS新材料, 填补了国内空白, 涉及的产品和技术获得6项授权中国发明

专利, 整体技术具有显著创新性, 达到国际先进水平; 医用SEBS新材料的成功开发促进了医用高分子制品行业技术进步, 提升了我国该行业的国际竞争力, 具有较好的经济效益和社会效益, 应加快推广应用。

巴陵石化是我国首家采用自主知识产权技术、实现工业化生产SEBS的企业, SEBS年产能达4万t。国内外研究表明: SEBS无毒, 不会引发人体组织产生过敏、变异及排斥反应, 在应用加工过程中无需添加小分子助剂, 胶料的气密性能、耐高温性能和耐老化性能好, SEBS制品可用高温蒸煮和紫外线直接消毒; SEBS与PP相容性好, SEBS/PP复合材料的性能与软质聚氯乙烯(PVC)相当, 是软质PVC安全、理想的替代材料。欧美国家非PVC输液软袋的普及率超过95%, 而我国非PVC输液软袋的普及率仅为20%。目前国内有4家公司取得了SEBS输液管的注册许可, 但所用原材料均为进口, 价格高昂, 成本较高。

为适应市场需求, 提高国产SEBS新材料的核心竞争力, 巴陵石化从2013年开始研究开发输液管和输液袋用SEBS合成技术、SEBS/PP专用料及其应用加工技术。经国家食品药品监督管理总局指定的检测机构和美国食品和药物管理局(FDA)授权的医学检测机构检测, 巴陵石化医用SEBS及SEBS/PP专用料的物理、化学和生物性能均符合GB 15593—1995《输血(液)器具用软聚氯乙烯塑料》、美国USP VI医用塑料及相关标准的要求。巴陵石化还制定了医用SEBS产品和SEBS/PP弹性体专用料的企业标准。

从2015年起, 巴陵石化合成橡胶事业部进行了多次医用SEBS新材料工业化试验, 产量超过400 t。中国石油化工集团公司已与山东威高集团开展战略合作, 联合开发推广医用SEBS新材料, 以促进高端和高品质医用原材料国产化。

(钱伯章)