

国产超级增粘树脂SL-T421在全钢载重子午线轮胎胎肩垫胶中的应用

薛彬彬¹, 陈建军¹, 张玉亮¹, 倪海超¹, 李培生¹, 王 楠², 张 敏²

(1. 山东华盛橡胶有限公司, 山东 广饶 257300; 2. 山东京博中聚新材料有限公司, 山东 滨州 256500)

摘要: 研究国产超级增粘树脂SL-T421在全钢载重子午线轮胎胎肩垫胶中的应用。结果表明: 与进口超级增粘树脂Koresin相比, 国产超级增粘树脂SL-T421的化学特性和相对分子质量分布相当, 红外光谱基本吻合, 耐高温和热稳定性较好; 以国产超级增粘树脂SL-T421等量替代进口超级增粘树脂Koresin用于全钢载重子午线轮胎胎肩垫胶中, 胶料的硫化特性和硫化胶的物理性能相当, 表面粘性提高, 同时可降低胶料成本。

关键词: 超级增粘树脂; 全钢载重子午线轮胎; 胎肩垫胶; 表面粘性; 胶料成本

中图分类号: TQ330.38⁺7; U463.341⁺.3/.6

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2021)01-0001-06

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2021.01.0001



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着我国社会经济和汽车工业的飞速发展, 轮胎制造业作为汽车工业的上游产业, 其自动化程度日益提高, 这对轮胎胶料的粘性要求越来越严格。增粘树脂作为轮胎胶料加工过程中的重要助剂, 其作用是提高胶料的自粘性和互粘性, 改善轮胎成型加工性能和综合性能, 目前使用效果最为理想的是超级增粘树脂^[1-8]。德国BASF公司生产的超级增粘树脂Koresin是由对叔丁基苯酚与乙炔在高温、高压及环烷酸锌催化条件下缩聚而成, 其化学结构及合成路线如图1所示。

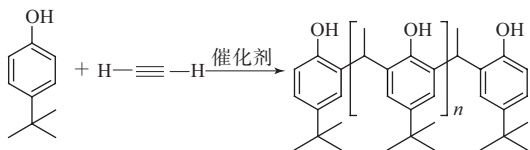


图1 Koresin树脂的化学结构及合成路线

由于Koresin树脂结构特殊, 因此加入该树脂的轮胎胶料初始粘性好, 保持时间长, 甚至在长期的湿热条件下存放仍可以保持良好的粘合性能。但是Koresin树脂在生产过程中需要高温、高压条件, 危险性大, 并且工艺技术过程复杂, 对设备要求苛刻, 目前国内超级增粘树脂基本依赖进口。

作者简介: 薛彬彬(1986—), 男, 山东滨州人, 山东华盛橡胶有限公司工程师, 学士, 主要从事轮胎配方的研究与应用工作。

E-mail: 544528985@qq.com

近年来, 由于国内轮胎市场材料短缺、价格昂贵, 而Koresin树脂仅在轮胎关键部位使用, 因此我公司为降低生产成本, 保持轮胎市场良好的竞争优势, 经与华奇(中国)化工有限公司深化合作, 设计开发出一款类似于Koresin树脂的产品——SL-T421树脂。该树脂是由对叔丁基苯酚与乙醛在酸性条件下缩聚而成, 在生产过程中避开了Koresin树脂合成时需要的高温、高压条件, 为超级增粘树脂的合成开辟了一条新途径, 其化学结构及合成路线如图2所示。

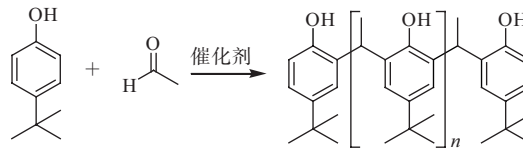


图2 SL-T421树脂的化学结构及合成路线

本工作主要研究对叔丁基苯酚乙醛超级增粘树脂SL-T421在全钢载重子午线轮胎胎肩垫胶中的应用, 并与进口对叔丁基苯酚乙炔超级增粘树脂Koresin进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), SMR20, 马来西亚产品; 炭黑N330, 山西焦化股份有限公司产品; 炭黑N660, 济

宁博拉碳材料有限公司产品;增粘树脂SL-T421, 华奇(中国)化工有限公司产品;增粘树脂Koresin, 进口产品;普通间接法氧化锌, 潍坊庆联氧化锌有限公司产品;硬脂酸, 印尼春金公司产品;防老剂4020, 圣奥化学科技有限公司产品;防老剂RD, 山东华润化工有限公司产品;促进剂CBS, 青州坤伟工贸有限公司产品;防焦剂CTP和不溶性硫黄HD OT20, 山东戴瑞克新材料有限公司产品。

1.2 配方

生产配方:NR 100, 炭黑N330 12, 炭黑N660 21, 氧化锌 7.5, 硬脂酸 1.25, 防老剂RD 1, 防老剂4020 1.5, 增粘树脂Koresin 2, 防焦剂CTP 0.2, 不溶性硫黄HD OT20 3.75, 促进剂CBS 1.4, 其他(含塑解剂、分散剂、白炭黑等) 10.2。

试验配方中以增粘树脂SL-T421等量替代增粘树脂Koresin, 其余组分及用量均同生产配方。

1.3 主要设备和仪器

智能型1.5 L密炼机, 青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品;实验室小型开炼机, 中泰橡机有限公司产品;GK400型和GK255型密炼机, 益阳橡胶机械集团有限公司产品;无转子门尼粘度计, 北京友深电子仪器有限公司产品;MFR101-LITE型无转子硫化仪, 上海诺甲仪器仪表有限公司产品;电子拉力机, 美国Instron公司产品;JW-401A型橡胶老化箱, 上海风楼实验设备有限公司产品;Nicolet iS10型红外光谱仪, 北京布鲁克科技有限公司产品;TGA2型热重(TG)分析仪, 梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪, 美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 混炼工艺

1.4.1 小配合试验

胶料混炼在1.5 L密炼机中分两段进行, 混炼工艺如下:一段混炼转子转速为 $70 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 加料顺序为生胶→氧化锌、硬脂酸→炭黑→排胶(155°C), 过开炼机下片备用;二段混炼转子转速为 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 加料顺序为一段混炼胶→超级增粘树脂、防老剂→排胶(140°C), 排胶后立刻在开炼机上过辊, 加入硫化剂、促进剂、防焦剂, 完全混入后薄通6~10次, 混炼均匀后下片待用。

1.4.2 大配合试验

胶料采用3段混炼工艺, 一段和二段混炼均在GK400型密炼机中进行。一段混炼转子转速为 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 压力为12 MPa, 混炼工艺为:生胶塑炼(35 s)→全部炭黑、活性剂、分散剂、超级增粘树脂等(40 s)→提压砣(35 s)→排胶[(180 ± 5) $^\circ\text{C}$]。二段混炼转子转速为 $45 \sim 50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 压力为12 MPa, 混炼工艺为:一段混炼胶→提压砣(25 s)→提压砣(25 s)→排胶[(180 ± 5) $^\circ\text{C}$]。三段混炼在GK255型密炼机中进行, 转子转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 压力为10 MPa, 混炼工艺为:二段混炼胶、硫化剂、促进剂、防焦剂(25 s)→提压砣(30 s)→提压砣(25 s)→排胶[(110 ± 5) $^\circ\text{C}$]。

各段混炼胶依据现场工艺标准, 按要求进行停放待用。

1.5 性能测试

RPA分析:对硫化胶(硫化条件为 $151^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$)进行应变扫描, 试验条件为应变范围1.4%~42%, 温度 60°C , 频率 20 Hz。

胶料其他性能及轮胎各项性能均按相应的国家或企业标准测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

增粘树脂SL-T421和Koresin的理化分析结果如表1所示。

表1 两种增粘树脂的理化分析结果

项 目	实测值		企业标准 ¹⁾
	SL-T421	Koresin	
外观	棕褐色颗粒	棕褐色颗粒	棕褐色颗粒
加热减量($60^\circ\text{C} \times 2 \text{ h}$)/%	0.04	0.02	≤ 0.50
灰分质量分数 $\times 10^2$ ($800^\circ\text{C} \times 2 \text{ h}$)	0.10	0.58	≤ 1.00
软化点(环球法)/ $^\circ\text{C}$	140	142	130~144

注:1)HS-YF-S110-MG 212A-1。

从表1可以看出,两种增粘树脂的理化分析结果相当,均符合企业标准要求。

2.2 相对分子质量分布

增粘树脂SL-T421和Koresin的相对分子质量分析结果如表2所示, M_n 为数均相对分子质量, M_w

为重均相对分子质量, M_w/M_n 为相对分子质量分布指数, M_p 为最高峰的相对分子质量, M_z 为平均相对分子质量。

表2 两种增粘树脂的相对分子质量分析结果

项 目	SL-T421树脂	Koresin树脂
M_n	1 220	1 222
M_w	2 330	2 301
M_w/M_n	1.91	1.88
M_p	1 695	1 691
M_z	4 280	4 197

从表2可以看出:两种增粘树脂的相对分子质量接近;且两者的 M_w/M_n 相当,表明两种增粘树脂的分散系数基本一致。

2.3 红外光谱分析

增粘树脂SL-T421和Koresin的红外光谱分别如图3和4所示。

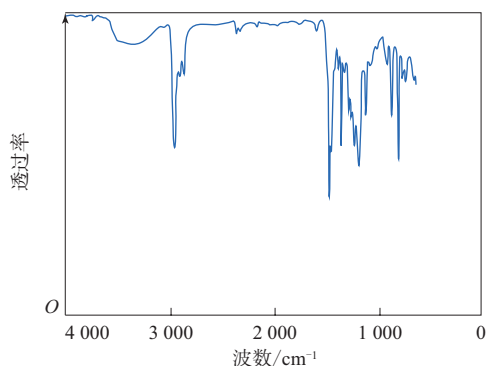


图3 增粘树脂SL-T421的红外光谱

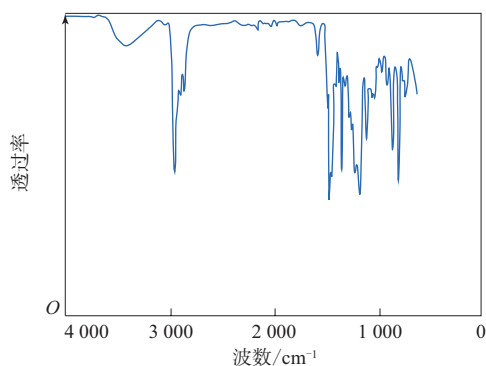
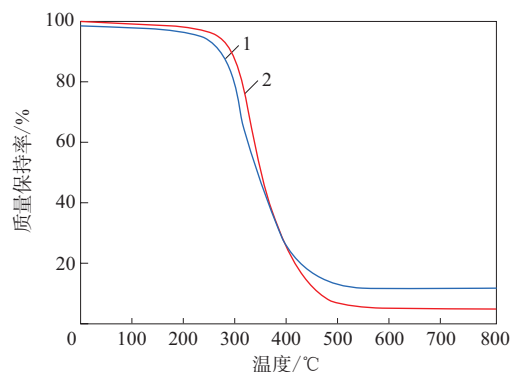


图4 增粘树脂Koresin的红外光谱

从图3和4可以看出,增粘树脂SL-T421与Koresin的红外光谱基本吻合,通过仪器图谱匹配相似度为98.4%,说明两者的关键官能团一致,属于同一种物质^[9]。

2.4 TG分析

增粘树脂SL-T421和Koresin的TG曲线如图5所示,DTG曲线如图6所示。



增粘树脂: 1—Koresin; 2—SL-T421。

图5 两种增粘树脂的TG曲线

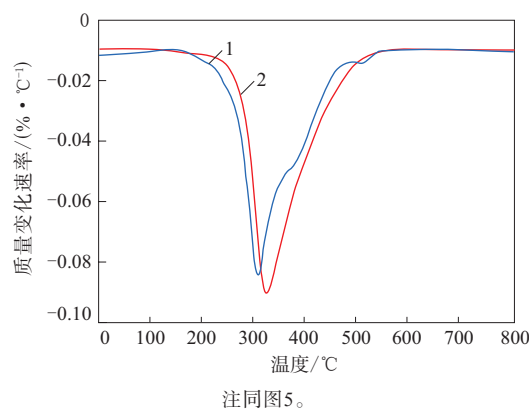


图6 两种增粘树脂的DTG曲线

从图5和6可以看出,SL-T421树脂的最大热质量损失速率峰温度约为340 °C,而Koresin树脂的最大热质量损失速率峰温度约为320 °C,表明在相同条件下,SL-T421树脂受热影响比Koresin树脂略小,相对热稳定性较好。

2.5 表面粘性

增粘树脂SL-T421和Koresin对胶料表面粘性的影响如表3所示。

从表3可以看出,试验配方胶料的初始粘性 & 老化后的自粘性均略优于生产配方胶料,因此在相同条件下,SL-T421树脂表现出更加优异的初始粘性和粘性保持率。

2.6 小配合试验

小配合试验结果如表4所示。

表3 两种增粘树脂对胶料表面粘性的影响 N

项 目	试验配方	生产配方
初始	18.1	17.2
室温停放		
12 h	16.7	16.3
24 h	16.8	16.5
48 h	16.2	16.0
80 ℃×93%湿热老化后		
24 h	15.8	15.1
48 h	15.2	14.0
100 ℃×48 h热老化后	14.7	13.6

表4 小配合试验结果

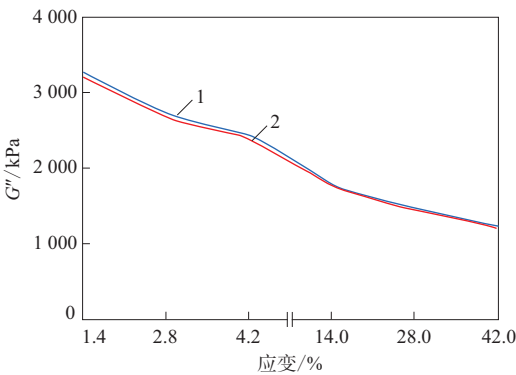
项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML (1+4) 125 ℃]	28	30
门尼焦烧时间 t_5 (125 ℃)/min	21.0	22.0
硫化仪数据 (151 ℃)		
F_L /(dN·m)	1.19	1.27
F_{max} /(dN·m)	16.51	16.18
t_{10} /min	6.03	5.88
t_{90} /min	17.27	17.36
$t_{90}-t_{10}$ /min	11.24	11.48
硫化胶性能 (151 ℃×30 min)		
密度/(Mg·m ⁻³)	1.121	1.122
炭黑分散等级	8	8
邵尔A型硬度/度	61	61
100%定伸应力/MPa	2.4	2.3
300%定伸应力/MPa	11.6	11.6
拉伸强度/MPa	26.5	26.1
拉断伸长率/%	515	505
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	63	66
回弹值/%	56	57
压缩生热性能 ¹⁾		
变形率/%	19.0	18.7
温升/℃	75.5	73.9
100 ℃×48 h老化后		
邵尔A型硬度/度	67	67
100%定伸应力/MPa	3.7	3.8
300%定伸应力/MPa	17.2	17.2
拉伸强度/MPa	22.3	22.8
拉断伸长率/%	376	380
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	61	60
48 h动态臭氧裂口等级	2c	2c

注:1) 冲程 4.45 mm, 负荷 1 MPa, 频率 30 Hz, 温度 55 ℃。

从表4可以看出,与生产配方胶料相比,试验配方胶料的门尼粘度减小,硫化特性和硫化胶的物理性能相当。

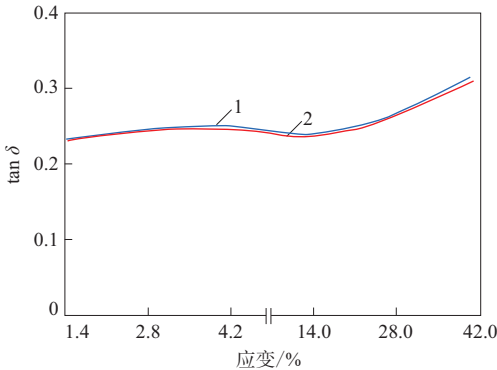
2.7 RPA分析

胶料的应变扫描结果如图7和8所示, G'' 为粘性模量, $\tan\delta$ 为损耗因子。



1—试验配方;2—生产配方。

图7 胶料的 G'' -应变曲线



注同图5。

图8 胶料的 $\tan\delta$ -应变曲线

从图7和8可以看出,试验配方胶料的应变扫描曲线与生产配方胶料相当,无明显差异。由于RPA扫描的 G'' 和 $\tan\delta$ 曲线与硫化胶的动态力学性能相关^[10],因此表明在相同条件下,增粘树脂SL-T421和Koresin对胶料的动态力学性能影响相当。

2.8 大配合试验

大配合试验结果如表5所示。

从表5可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

2.9 工艺性能

采用试验配方胶料,依据现场施工标准进行成品轮胎胎肩垫胶试制(如图9所示),试验配方胶料挤出表面平整,无颗粒物,挤出尺寸、部件质量和气孔率均满足现场工艺要求,且成型、硫化制造过程符合现场工艺标准,同时成品轮胎的室内性能均达到国家标准要求。

2.10 成本分析

近年来国内轮胎市场应用的超级增粘树脂

表5 大配合试验结果

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4) 125 ℃]	39	45
门尼焦烧时间 t_5 (125 ℃)/min	23.0	22.2
硫化仪数据(151 ℃)		
$F_L/(dN \cdot m)$	1.33	1.42
$F_{max}/(dN \cdot m)$	18.38	18.15
t_{10}/min	4.24	3.96
t_{90}/min	8.87	9.27
$t_{90}-t_{10}/min$	4.63	5.31
表面粘性/N	17.7	16.5
硫化胶性能(151 ℃×30 min)		
密度/(Mg·m ⁻³)	1.121	1.122
炭黑分散等级	7	8
邵尔A型硬度/度	62	62
100%定伸应力/MPa	2.7	2.5
300%定伸应力/MPa	14.7	14.6
拉伸强度/MPa	22.9	22.8
拉断伸长率/%	411	409
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	62	62
回弹值/%	58	59
压缩生热性能 ¹⁾		
变形率/%	17.6	18.0
温升/℃	76.7	75.9
100 ℃×48 h老化后		
表面粘性/N	14.0	13.3
邵尔A型硬度/度	67	67
100%定伸应力/MPa	4.2	3.7
300%定伸应力/MPa	19.2	18.7
拉伸强度/MPa	21.0	21.3
拉断伸长率/%	323	329
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	58.0	58.9
48 h动态臭氧裂口等级	2c	2c

注:同表4。

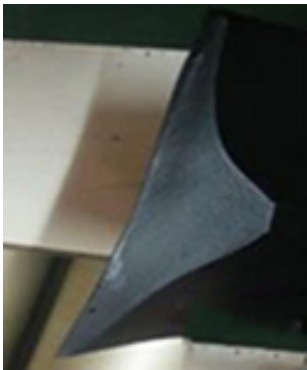
Koresin短缺、价格昂贵,选用国产超级增粘树脂SL-T421等量替代后在保持胶料含胶率不变的情况下,可以降低生产成本。例如,依据目前市场材料价格计算,以国产超级增粘树脂SL-T421等量替代进口超级增粘树脂Koresin用于全钢载重子午线轮胎胎肩垫胶,胶料成本可节省0.5元·kg⁻¹。按照目前公司全钢载重子午线轮胎年产量300万条计算,则可实现年节省297万元。

3 结论

(1) 国产超级增粘树脂SL-T421与进口超级增粘树脂Koresin的化学特性和相对分子质量分布相当,且红外光谱分析相似度高达98.4%,其官能团基本一致。



(a) 挤出半成品表面



(b) 挤出半成品截面

图9 试验配方胶料的挤出表面外观

(2) TG分析表明,国产超级增粘树脂SL-T421的耐高温和热稳定性能优于进口超级增粘树脂Koresin。

(3) 在全钢载重子午线轮胎胎肩垫胶中以国产超级增粘树脂SL-T421等量替代进口超级增粘树脂Koresin,胶料的加工性能和硫化胶的物理性能变化不大,且在相同条件下国产超级增粘树脂SL-T421的初始粘性和粘性保持率均优于进口超级增粘树脂Koresin。

参考文献:

[1] 张巧玲,李永祥. 子午线轮胎用增粘树脂和补强树脂现状与发展[J]. 河南化工,2002(5):7-8.

[2] 王磊,孙全吉,赵文博,等. 高性能纤维的表面改性及其与橡胶基体的界面粘合性能研究进展[J]. 橡胶工业,2020,67(7):545-550.

[3] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京:中国石化出版社,2004.

[4] 赵红霞,马德龙,韩涛,等. 新型增粘树脂在全钢载重子午线轮胎胎肩垫胶中的应用[J]. 轮胎工业,2021,41(2):103-108.

[5] 杨建高. 烷基酚醛增粘树脂的研究进展[J]. 橡胶科技,2020,18(9):489-492.

[6] 王书栋. 超级增粘树脂PF7001在胎肩垫胶中的应用研究[J]. 山东化工,2017(16):49-50.

[7] 冯坤豪. 功能树脂对白炭黑填充SSBR/BR抗湿滑性能的影响[D].

- 广州:华南理工大学,2019.
- [8] 王梦蛟,龚怀耀,薛广智. 橡胶工业手册(修订版) 第二分册 配合[M]. 北京:化学工业出版社,1989.
- [9] 王宇,何琴玲,林中祥. 增粘树脂红外光谱的快速鉴别研究[J]. 涂料工业,2010(4):73-76.
- [10] 刘华侨,顾培霜,朱家顺,等. DMA与RPA对胶料动态性能研究相关性分析[J]. 橡塑技术与装备,2017(13):53-56.
- 收稿日期:2021-06-28

Application of Domestic Super Tackifying Resin SL-T421 in Shoulder Pad Compound of Truck and Bus Radial Tire

XUE Binbin¹, CHEN Jianjun¹, ZHANG Yuliang¹, NI Haichao¹, LI Peisheng¹, WANG Nan², ZHANG Min²

(1. Shandong Huasheng Rubber Co., Ltd., Guangrao 257300, China; 2. Shandong Chambroad Sinopoly New Materials Co., Ltd., Binzhou 256500, China)

Abstract: The application of domestic super tackifying resin SL-T421 in the shoulder pad compound of truck and bus radial tire (TBR) was studied. The results showed that compared with the imported super tackifying resin Koresin, the chemical properties and relative molecular weight distribution of domestic super tackifying resin SL-T421 were similar, the infrared spectra were basically consistent, and the high temperature resistance and thermal stability were better. The domestic super tackifying resin SL-T421 was used to replace the imported super tackifying resin Koresin by equal weight in the shoulder pad compound of TBR tire, the vulcanization characteristics of compound and physical properties of vulcanizate were equivalent, the surface viscosity was improved, and the compound cost could be reduced.

Key words: super tackifying resin; truck and bus radial tire; shoulder pad compound; surface viscosity; compound cost