



橡胶增硬剂——酚醛补强树脂

刘燕生 潘 革 赵春平 魏清波

(北京轮胎厂 100085)

摘要 介绍了一种用于橡胶增硬的酚醛补强树脂。研究了酚醛补强树脂用量对 NR 和 SBR 的物理性能及工艺和硫化特性的影响。结果表明:酚醛补强树脂对硫化胶具有较高的增硬效果,同时可改善胶料加工特性和流动性,降低混炼能耗,是一种综合性能较好的补强增硬剂,适合于在子午线轮胎和其它橡胶制品中推广使用。

关键词 酚醛树脂,橡胶补强,橡胶增硬

用于改善和提高硫化胶的硬度和模量的方法很多,如添加大量炭黑及填料或采用高苯乙烯、苯甲酸或加入大量硫黄等,但这些方法又会对胶料的其它性能有较大的影响,使其综合性能较差,为此,国外开展了酚醛补强树脂在橡胶中的应用研究。酚醛树脂由于组成或结构上的差别而分为许多类型和品种,它们可应用于橡胶的增粘、硫化和补强增硬三个方面,国内外有人对此进行了全面介绍和专题研究^[1-4]。该类树脂可大幅度提高硫化胶的硬度同时使其具有较好的综合性能,被大量应用于钢丝胶、胎冠胶和三角胶等。我国在酚醛树脂应用于橡胶生产方面开展的工作并不多,只是近几年引进子午线轮胎技术的厂家提出需用此类原材料后,才开展了研究试制工作,该项目列入了国家“八五”期间重点攻关项目,目前已研制出三类酚醛树脂的多个品种并批量生产。本文旨在考察国产酚醛补强树脂对 NR 和 SBR 各项性能的影响,为工业化生产和应用提供参考和借鉴。

1 实验

1.1 样品来源

酚醛补强树脂由太原有机化工厂生产并提供,其商品牌号为 BQ-205(以下简称补强树脂);固化剂 HMT 也由太原有机化工厂生产,是经硬脂酸锌处理的六亚甲基四胺粉末

产品;其它原材料均为我厂正式批准使用的指定厂家的市售工业品。

1.2 试验方法

各种常规性能的测试均采用国家标准方法进行。硫化特性的测定采用孟山都公司 MDR2000 型流变仪,门尼粘度和门尼焦烧的测定采用孟山都公司 MV2000 型粘度计,门尼松弛时间选择 15s 和 30s。

1.3 试验配方和混炼工艺

SBR 基本配方:SBR1500 100;氧化锌 3.0;硬脂酸 1.0;防老剂 4010NA 1.0;炭黑 N375 50.0;促进剂 CZ 1.2;硫黄 1.8;固化剂 HMT 用量按树脂量的 10%计,补强树脂分别选取 0,3,10,20,30 份。NR 基本配方:NR 100;炭黑 N375 50.0;硬脂酸 2.0;氧化锌 5.0;促进剂 NOBS 0.8;硫黄 2.5;固化剂 HMT 用量按补强树脂用量的 10%计,补强树脂分别选取 0,5,10,15,20 份。

混炼工艺:采用 1.57L 密炼机(转速为 $115\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,压砵压力为 0.35MPa)混炼母炼胶,母炼胶停放 24h 后在实验室用 150mm × 320mm 的速比为 1:1.4 的标准开炼机上加硫黄、促进剂和固化剂 HMT。母炼胶生产工艺如下:

橡胶 0s

化学品、炭黑、补强树脂等 40s

清扫	130s
排料	170s

2 结果与讨论

2.1 补强树脂的化学特性分析

表1给出了补强树脂的化学特性分析结果。从这些数据可以看出,国产补强树脂的各项技术指标的实测结果均符合“八五”技术攻关项目要求,红外光谱与标准谱图吻合,说明其化学组成符合标准。技术攻关项目要求是根据国外同类产品性能及国内引进子午线轮胎技术厂家提出的要求确定的。补强树脂的环球软化点是一个非常重要的特性,其标准值为92—100℃。这是考虑补强树脂在胶料中的特性而确定的。实测的环球软化点数据符合要求。由于该树脂在无固化剂存在时具有热塑性的特点,因此在混炼过程中作为操作助剂可降低混炼胶的能耗,而在有固化剂存在时只要操作温度低于固化温度,补强树脂就不会产生固化而仍具有热塑性的特点,特别是在低于115℃的温度下,它的加入可提高挤出半成品的尺寸精度,这一点在试验和实际生产中得到了证明。

表1 补强树脂的化学特性分析结果

项 目	标准值	实测结果
外观	黄色块片状	黄色块状
环球软化点,℃	92—100	94
灰分,%	≤0.5	0
游离酚,%	≤1.0	0.7
加热减量,%	≤0.5	0.2
红外光谱	标准图谱	合格

国外有多种牌号的产品供不同使用厂家选择。表2列出了美国西方公司牌号为RUREZ系列的酚醛补强树脂的技术特性。

从表2中可以看出,酚醛补强树脂的种类很多。非改性树脂在橡胶中具有高增硬和低相容性,而改性后可使其在橡胶中具有高相容性。另外,树脂又分为是否添加六亚甲基

表2 西方化工公司的部分酚醛补强树脂牌号及特性

特 性	12678	30581	13355	32312	28391
熔点(收缩),℃	65	—	76	—	—
熔点(清澈),℃	—	75	—	80	84
固化时间(100℃),s	25	—	27	—	—
游离酚,%	2.5	≤1	3	≤1	≤1
六亚甲基四胺,%	7.5	0	7.5	0	0
备注	改性	改性	改性	改性	非改性

四胺;若树脂中没有添加,则需在胶料配方中加入。例如,12678是一种精细粉末状改性的热固性二阶酚醛树脂,具有中度固化和硬度的特性,内含六亚甲基四胺,而30581也是一种改性产品但不含六亚甲基四胺。这些不同的补强树脂可供配方设计人员在不同的弹性体配方中选用,在达到硫化胶物理性能要求的同时,还应具有较好的加工工艺特性。

2.2 补强树脂用量对胶料工艺和硫化特性的影响

考察了不同用量的补强树脂对NR和SBR的工艺特性和硫化特性的影响,结果见表3和4。

表3 补强树脂用量对NR胶料工艺和硫化特性的影响

项 目	补强树脂用量,份				
	0	5	10	15	20
ML(1+4)100℃	63.0	66.0	73.0	74.0	72.0
门尼松驰15s后,ML	9.5	—	8.0	—	5.0
门尼松驰30s后,ML	7.0	6.0	6.0	5.0	5.0
125℃焦烧特性					
t_5 ,min	14.1	13.2	12.3	11.8	10.8
硫化仪数据(151℃)					
M_L ,dN·m	2.50	3.10	2.94	1.98	1.80
M_H ,dN·m	19.0	26.3	30.6	36.2	39.0
t_{10} ,min	2.6	2.3	2.1	2.0	1.9
t_{50} ,min	4.8	4.6	4.4	4.4	4.3
t_{90} ,min	9.1	9.6	10.0	10.0	9.8
$t_{90}-t_{10}$,min	6.5	7.3	7.9	8.0	8.0
混炼能耗,kW·kg ⁻¹	0.760	0.738	0.714	0.697	0.673

表 4 补强树脂用量对 SBR 胶料工艺
和硫化特性的影响

项 目	补强树脂用量,份				
	0	3	10	20	30
ML(1+4)100 C	86.0	89.0	87.0	79.0	70.0
门尼松弛 30s 后,ML	9.5	9.0	8.5	7.5	6.0
125 C 焦烧特性					
t_5 ,min	28.0	22.0	9.5	6.5	5.8
硫化仪数据(145 C)					
M_L ,dN·m	2.70	2.80	2.60	2.40	1.70
M_H ,dN·m	20.8	21.8	26.0	33.0	36.3
t_{10} ,min	8.3	6.0	3.5	3.1	2.6
t_{50} ,min	12.2	10.0	8.4	8.0	9.0
$t_{90}-t_{10}$,min	12.0	13.7	15.0	17.3	21.3
混炼能耗,kW·kg ⁻¹	0.845	0.835	0.815	0.760	0.725

从表 3 和 4 中可以看出,补强树脂的加入对混炼胶的门尼粘度有影响。在 NR 胶料中,当用量低于 10 份时,随着补强树脂用量的增大,胶料的门尼粘度增高;当用量超过 10 份时,随着补强树脂用量的增大,对胶料的门尼粘度影响不大;在补强树脂用量为 10—15 份时,门尼粘度也出现了最大值。在 SBR 中,补强树脂用量低于 10 份时,胶料的门尼粘度略有上升;但用量高于 10 份时,胶料的门尼粘度下降与树脂用量成正比。但无论是在 NR 中,还是在 SBR 中,随着补强树脂的加入,胶料门尼松弛的数值呈线性下降。门尼粘度值是胶料粘性和弹性的复合值,而门尼松弛值是胶料粘性的分量,它与胶料的加工性能有着直接的关系,其值越小说明胶料的加工性能越好,越便于加工成型。试验表明,补强树脂的加入引起胶料的门尼值上升,但不会对胶料的工艺特性有不良影响,而且由于胶料门尼松弛值的下降,使挤出成型半成品的精度提高。随着树脂用量的增大,胶料混炼时单位能耗减少,这是因为补强树脂具有热塑性,在高于其软化点的温度下进行胶料混炼,补强树脂起到了增塑剂的作用,降低了胶料的

粘性,其混炼能耗的下降几乎与补强树脂的用量成正比,且每添加 1 份树脂可使 NR 胶料的混炼能耗下降约 0.6%,SBR 胶料的能耗下降约 0.4%,而一般采用加入炭黑或硫黄的方法使胶料增硬时则使其混炼能耗上升。从节省能源的角度来看,补强树脂因具有热塑性的特点,使胶料的流动性得到改善,便于胶料混炼,具有较好的经济效益和社会效益。

随着补强树脂用量的增大,胶料的焦烧时间缩短,特别是对 SBR 胶料的影响更为严重。而补强树脂对胶料的正硫化时间影响不大,但对硫化速度($t_{90}-t_{10}$)有较大的影响(详见表 3 和 4)。补强树脂的加入对胶料的最大转矩有显著的影响,在补强树脂用量较少时最大转矩增加量较大,而补强树脂用量较大时增加程度较小,这与硫化胶硬度和低定伸应力的测试结果相一致。补强树脂的加入对胶料的最低扭矩 ML 有所影响,在 SBR 胶料中,当其用量低于 10 份时,影响不大,而高于 10 份时则使门尼值下降。在 NR 胶料中,补强树脂用量低于 10 份时,门尼值有所上升,而高于 10 份时门尼值下降。门尼值下降可改善制品胶料的流动性,使其在模具中充分流动,减少外观缺陷。

2.3 补强树脂用量对胶料物理性能的影响

考察了补强树脂用量对 NR 和 SBR 胶料物理性能的影响,结果见表 5 和 6。

从表 5 和 6 可以看出,补强树脂用量的增大对硫化胶的硬度和低定伸应力(100%定伸应力)有显著的影响。这是由于线型酚醛树脂在六亚甲基四胺存在下形成树脂网络结构,同时该网络与硫化胶的网络结构穿插渗透、相互作用,生成补充交联键,因此在橡胶中与炭黑起协同作用,使橡胶变形小,定伸应力高,硬度增大。从表 5 中可以看出,在 NR 胶料中加入 5 份以下树脂时,胶料硬度提高较快,添加 5 份补强树脂即可使硬度提高 13 度。补强树脂用量高于 10 份后其硬度提高较慢。当补强树脂用量达到 20 份时,硬度提高

表 5 补强树脂用量对 NR 胶料物理性能的影响

项 目	补强树脂用量,份				
	0	5	10	15	20
国际硬度,IRHD	70	83	86	91	93
100%定伸应力,MPa	3.0	4.0	5.0	6.0	6.5
300%定伸应力,MPa	15.6	16.1	15.8	15.6	14.9
拉伸强度,MPa	27.1	25.7	24.4	21.0	19.2
扯断伸长率,%	490	470	460	420	390
扯断永久变形,%	28	30	30	30	28
撕裂强度,kN·m ⁻¹	80	76	67	68	74
回弹值,%	53	53	56	53	54
100℃×24h 热老化后					
国际硬度,IRHD	72	83	87	92	94
100%定伸应力,MPa	4.8	5.8	6.1	7.9	8.0
300%定伸应力,MPa	20.9	21.0	19.2	—	—
拉伸强度,MPa	25.0	21.0	19.2	19.3	16.5
扯断伸长率,%	370	300	300	280	260
回弹值,%	54	55	57	55	55

注:硫化条件为 151℃×20min。

表 6 补强树脂用量对 SBR 物理性能的影响

项 目	补强树脂用量,份				
	0	3	10	20	30
国际硬度,IRHD	70	73	81	88	92
100%定伸应力,MPa	2.6	2.8	3.4	4.4	5.2
300%定伸应力,MPa	14.8	13.3	13.2	12.8	—
拉伸强度,MPa	24.5	18.8	16.5	14.0	12.6
扯断伸长率,%	450	400	380	340	290
撕裂强度,kN·m ⁻¹	50	51	49	50	52
回弹值,%	52	52	51	51	53
100℃×24h 热老化后					
国际硬度,IRHD	71	75	82	89	92
100%定伸应力,MPa	4.3	4.4	5.4	7.5	9.2
拉伸强度,MPa	22.5	16.5	15.0	13.5	13.0
扯断伸长率,%	320	270	240	200	180
撕裂强度,kN·m ⁻¹	37	42	43	45	41
回弹值,%	56	55	55	55	56

注:硫化条件为 151℃×35min。

23 度,达到 93 度。在 SBR 胶料中,当补强树脂用量低于 10 份时,其硫化胶硬度几乎与其用量呈线性关系;而当补强树脂用量高于 10 份时,硬度提高较慢。当树脂用量达到 20 份时,硬度提高 18 度,达到 88 度。而此时硫化胶仍具有较好的物理性能。补强树脂用量的增大对硫化胶的抗撕裂性能和老化前后回弹性及 300%定伸应力影响不大,这一点是其它补强增硬材料所达不到的。但补强树脂的加入却使拉伸强度和扯断伸长率有所下降。从老化前后的各项性能数据的分析可以看出,加入不同用量的补强树脂对硫化胶老化后的性能的影响与对老化前性能的影响相一致。

2.4 补强树脂在生产中的应用

在对补强树脂基本性能进行测试的基础上,将其应用到子午线轮胎生产配方中,替代原先使用的进口材料,并对生产配方和混炼工艺进行了调整,使胶料不仅具有较好的工艺和硫化特性,而且硫化胶具有较高的硬度,达到了工艺和物理性能要求。对成品子午线轮胎按照 Q/BLC 4813—93 方法和要求,进行了胎圈耐久性试验。通过 7 个试验阶段,总行驶时间为 134h,累计里程达 8040km,试验结束时,胎圈及三角胶部位完好,达到了轮胎的设计要求。

另据资料介绍^[4],该树脂已在多家轮胎厂的子午线轮胎配方中得到实际应用并取得了较好的应用效果。

3 结论

(1)国产酚醛补强树脂的各项性能指标达到了技术攻关要求,它的研制成功填补了一项国内空白。

(2)国产酚醛补强树脂在 NR 和 SBR 胶料中具有较好的加工特性和较高的增硬效果,与其它增硬剂相比,可赋予胶料较好的综合物理性能,可降低混炼能耗,具有良好的经

(下转第 555 页)

(上接第 522 页)

济效益和社会效应。

(3) 国产酚醛补强树脂是一种适宜于在子午线轮胎和其它橡胶制品配方中推广使用的产品。

致谢 本工作得到了我厂有关领导和试验室同志的大力支持和帮助,在此一并表示感谢。

参考文献

- 1 Shumeiko L Y *et al.*, 蔡惠才译. 酚醛树脂种类对硫化胶物理机械性能的影响. 橡胶译丛, 1992; (3): 46—48
- 2 普利司通轮胎公司. 胎圈填充胶料. US 4421891, 1983-12-20
- 3 朱 红等. 几种增硬剂在子午线轮胎三角胶芯胶料中的应用研究. 橡胶工业, 1992; 39(1): 13—18
- 4 陈 刚. 补强树脂 BQ-205 在子午线轮胎三角胶中的应用. 轮胎工业, 1995; 15(8): 479—480

第九届全国轮胎技术研讨会论文