用于农业轮胎胎面胶的补强树脂

Bonnie L. Stuck 等著 周伊云摘译 涂学忠校

摘要 最近的研究表明,添加酚醛补强树脂和亚甲基给予体的交联剂,能提高必须耐石块或粗糙路面刺扎的拖拉机和其它农用车辆轮胎胎面胶的刚度和硬度,并能避免对胶料加工性能产生不良影响。本研究的目标是提高胎面胶的硬度/刚度和抗撕裂性能,同时对胶料加工性能不产生不良影响。

在橡胶工业中,酚醛树脂长期以来被用作增粘剂、补强剂或硫化剂。酚醛增粘剂能够用于大多数有良好粘合性能的胶料中,酚醛补强树脂用于高刚度和高硬度配方中,而酚醛硫化树脂通常用于硫化耐高温的 IIR 中。

酚醛树脂可分成两大类:线形酚醛树脂(Novolaks)和热固性酚醛树脂(Resols)。线形酚醛树脂是苯酚和甲醛在酸性条件下生成的(见图 1)。这里的苯酚可以是烷基苯酚或苯酚和烷基苯酚的混合物。线形酚醛树脂的甲醛与苯酚的摩尔比小于 1。

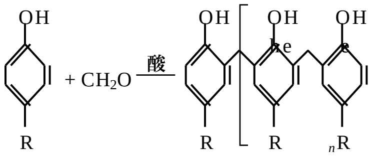

图 1 线形酚醛树脂的生成

线形酚醛树脂是热塑性树脂,在温度升高时能够软化。增粘树脂和补强树脂均是线形酚醛树脂在不同条件下生成的产物。通常,增粘树脂具有线形结构,而补强树脂具有支化结构。补强树脂必须与亚甲基给予体如六亚甲基四胺(HMT)或六甲氧基甲基蜜胺(HMMM)交联,以使它们具有热固性和补强性。

热固性酚醛树脂是苯酚和甲醛在碱性条件下生成的(见图 2)。这里的苯酚是烷基苯酚。热固性酚醛树脂的甲醛与苯酚的摩尔比大于 1。热固性树脂是热反应型的。粘合和硫化树脂均是热固性酚醛树脂在不同条件下

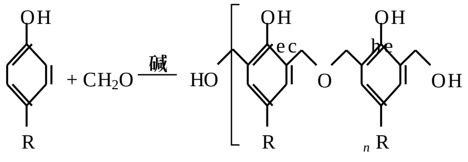

图 2 热固性酚醛树脂的生成

生成的产物。轮胎用的 IIR 硫化胶囊通常用这种树脂硫化,因为它赋予 IIR 硫化胶囊优异的耐热性和耐蒸汽老化性能。

1 线形酚醛补强树脂

要求高强度/刚度的胶料通常加工困难,因为胶料中补强填料(如炭黑或白炭黑)的填充量高。用线形酚醛树脂和亚甲基给予体(如 HMT)部分替代补强填料,胶料比较容易加工,且能保持甚至提高胶料的硬度/刚度。

酚醛补强树脂/亚甲基给予体与高填充量的补强填料相比,前者在加工温度下可流动,后者因粘度高导致加工困难;而与高苯乙烯树脂相比,前者在高温下形成保持硬度的永久性交联键,后者在温度升高时不能保持原有硬度。

加工性能得到改善是由于酚醛补强树脂是热塑性的,在加工温度下胶料具有塑性,在胶料硫化时酚醛补强树脂与亚甲基给予体 HMT 或 HMMM 交联。因为酚醛补强树脂/亚甲基给予体体系是永久性交联,所以在高温下它仍保持了补强性能,而其它树脂,例如高苯乙烯树脂不能交联,在高温下会变软。

在橡胶配方中添加与亚甲基给予体交联

的酚醛补强树脂,将会提高大多数硫化胶的硬度、刚度、抗撕裂性能、耐磨性能、拉伸强度和定伸应力。酚醛补强树脂与橡胶配方中的高聚物(SBR,BR,EPDM,CR,HIIR 和 NR)是完全相容的,最高用量可达 30 份。

2　树脂改性

线形酚醛树脂可以用下列方法进行改性:

·参加反应的苯酚部分可以用其它酚类或非酚类化合物代替;

·甲醛部分可以用其它的乙醛类化合物代替;

·在缩聚过程中改变催化剂的类型能够生成与支化结构相对的线形结构酚醛。

在本研究以及首次树脂研究中,用于酚醛树脂改性的化合物有:烷基苯酚、用端羟基聚丁二烯改性的烷基苯酚、改性甲酚(檟如酚)[如:间-甲酚、邻-甲酚、对-甲酚、檟如酚核油(天然混合物,如檟如酚酸、强心酚和檟如酚)]和改性妥尔油(由松树提炼出来的一种树脂和脂肪酸的混合物)。

3　研究项目背景

典型的农业轮胎要在粗糙的非道路条件下使用,要求具有耐石块和耐农用残梗刺扎的性能。提高农业轮胎胎面胶的刚度、硬度和抗撕裂性能,能够提高轮胎的耐刺穿性和综合性能。

用增大补强填料如炭黑和白炭黑的填充量的方法,可以提高胶料的刚度和硬度。然而,填充量的增大也会带来不期望有的胶料门尼粘度的提高和加工安全性的下降。此外,补强填料的增加还会明显提高胶料的滞后损失,这也是不期望有的。

CECA 公司早先的研究已经证明,添加一种酚醛补强树脂和亚甲基给予体的交联剂会提高胶料的刚度/硬度,而对加工性能没有任何不良影响。本研究中,在 CECA 公司先前试验结果的基础上,选用 HMMM 作为树脂的交联剂。因为 CECA 公司过去的研究已经证明,与用 HMMM 直接作为交联剂的胶料相比,用 HMMM 与树脂交联的胶料虽然降低了硬度/刚度,但具有更好的焦烧安全性和更高的抗撕裂性能。

本研究的目的是提高胎面胶的刚度、硬度和抗撕裂性能,而对加工性能如门尼粘度和焦烧时间没有明显的影响。

4　试验与结果

4.1　试验配方

试验配方如表 1 所示。

4.2　混炼工艺

混炼工艺如下:

第 1 段:SBR $\xrightarrow{0.5\ \text{min}}$ 氧化锌、硬脂酸、石蜡、防老剂 4010NA、白炭黑和 1/2 炭黑 $\xrightarrow{1.5\ \text{min}}$ 余下的 1/2 炭黑和树脂 $\xrightarrow{2\ \text{min}}$ 油 $\xrightarrow{3\ \text{min}}$ 清扫 $\xrightarrow{160\ ℃}$ 排料。

终炼:在开炼机上加第 1 段母炼胶、硫化剂和 HMMM。

4.3　试验方法

采用孟山都硫化仪按 ASTM D 2084—91 标准测定硫化特性,测试条件为 150 ℃,3 弧。按 ASTM D 1646—94 标准在 135 ℃下测定门尼焦烧(大转子)。按 ASTM D 1646—94 标准测定门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]。按 ASTM D 412—92 标准在室温下测定应力-应变性能。按 ASTM D 2240 标准在室温下测定邵尔 A 型硬度。按 ASTM D 624—91 标准在室温下测定撕裂强度(B 型试样)。

4.4　胶料物理性能

胶料物理性能如表 2 所示。

从表 2 可以看出:

(1)没有改进的树脂配方(配方 2,3,6～9)硫化仪最小转矩与不含树脂的对比配方(配方1)相近。减小炭黑用量和增大油用量

表 1　试验配方　　份

项　目	1	2	3	4	5	6	7	8	9
第 1 段									
SBR1500	100	100	100	100	100	100	100	100	100
炭黑 N234/ N339	65	65	65	60	55	65	65	65	65
白炭黑 HiSil 255	8	8	8	8	8	8	8	8	8
R7559 树脂	0	5	8	8	8	0	0	0	0
R7557 树脂	0	0	0	0	0	8	0	0	0
XR14588A 树脂	0	0	0	0	0	0	8	0	0
XR14612D 树脂	0	0	0	0	0	0	0	8	0
XR14593CC 树脂	0	0	0	0	0	0	0	0	8
石蜡 Sunolite 240	2	2	2	2	2	2	2	2	2
防老剂 Dusantox 6PPD	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2
芳烃油	21	21	21	26	21	21	21	21	21
终炼									
R7234 树脂(HMMM)	0	1.15	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85
硫黄	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
促进剂 NS	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
总计	205.75	211.9	215.6	215.6	205.6	215.6	215.6	215.6	215.6

的配方(配方 4 和 5)最小转矩如所预料地降低。

(2)没有改进的树脂配方硫化仪最大转矩与对比配方相近。

(3)烷基苯酚类树脂配方(R7559 和 XR14593CC,配方 2～5,9)的硫化仪焦烧时间 t_{s2}比橡胶树脂(R7557,配方 6)、甲酚橡胶树脂(XR14588A,配方 7)和改性妥尔油(XR14612D,配方 8)树脂配方稍长。烷基苯酚类树脂配方的硫化仪焦烧时间 t_{s2}与对比配方相近。

(4)酚醛树脂胶料的硫化时间 t_{90}比对比配方长。这可能是由于交联剂 HMMM 与酚醛树脂一起添加引起的。以前的研究已经证明 HMMM 会降低硫化体系的硫化速度。不同树脂配方的硫化时间 t_{90}没有差异。

(5)门尼粘度的结果和最小转矩相似。没有改进的树脂配方门尼粘度值与不含树脂的对比配方相近。减小炭黑用量和增大油用量配方的门尼粘度如所预料地降低。

(6)树脂配方的门尼焦烧时间 t_5 与对比配方相近。

(7)加 8 份树脂的配方(配方 4 和 5 除外)100 %定伸应力稍高于不含树脂的对比配方。

(8)树脂配方的拉伸强度低于对比配方。

(9)树脂配方(配方 2 除外)的扯断伸长率略高于对比配方。

(10)没有改进的树脂配方邵尔 A 型硬度比对比配方高 9～13 度。改性妥尔油树脂配方(XR14612D 即配方 8)的邵尔 A 型硬度最高。

(11)树脂配方的撕裂强度比对比配方高。具有烷基酚/带端羟基聚丁二烯的 XR14593CC 树脂配方(配方 9)的撕裂强度最高。

(12)树脂配方的耐切割和掉块性能与对比配方相近。

(13)所有树脂配方的复数模量 E^*都高于对比配方(E^*与胶料的刚度和硬度有较大的相关性),其中含 R7557 树脂和 XR14612D 树脂配方(配方 6 和 8)具有最高的 E^*。

(14)所有树脂配方的 $\tan\delta$ 值都高于对比配方。没有改进的烷基苯酚树脂 R7559

表 2　胶料物理性能

项　　目	1	2	3	4	5	6	7	8	9
硫化仪数据(ODR)									
M_L/ (N·m)	0.84	0.87	0.81	0.64	0.71	0.92	0.94	0.97	0.87
M_H/ (N·m)	3.84	3.35	3.24	2.94	3.03	3.48	3.48	3.58	3.32
t_{s2}/ min	9.9	10.5	10.0	10.6	11.6	8.1	9.4	8.2	10.1
t_{30}/ min	12.8	14.4	15.0	15.6	16.5	13.0	14.0	14.5	15.2
t_{50}/ min	15.0	17.7	19.2	19.6	20.7	17.0	18.0	19.3	19.3
t_{90}/ min	24.3	35.1	38.2	38.4	40.0	36.6	38.1	41.3	37.9
门尼粘度	64.31	67.04	66.06	51.67	56.92	67.15	70.16	71.01	67.04
门尼焦烧									
M_L/ (N·m)	4.84	5.07	4.85	3.67	4.06	5.16	5.58	5.85	5.19
t_5/ min	18.08	18.33	17.17	19.17	20.05	15.42	16.92	17.00	17.67
t_{35}/ min	22.83	24.33	25.00	26.67	28.25	22.67	23.00	24.92	25.42
$(t_{35} - t_5)$ / min	4.75	6.00	7.83	7.50	8.00	7.25	6.08	7.92	7.75
应力-应变性能									
100 %定伸应力/ MPa	2.74	2.64	2.87	2.21	2.23	2.78	2.86	2.89	2.82
200 %定伸应力/ MPa	7.21	5.92	5.92	4.45	4.46	5.74	6.06	5.89	6.20
300 %定伸应力/ MPa	12.44	9.87	9.54	7.41	7.46	9.38	9.74	9.40	10.15
拉伸强度/ MPa	19.22	14.19	15.85	14.61	15.81	15.78	16.12	15.16	16.33
扯断伸长率/ %	455	428	510	552	554	521	496	491	486
邵尔 A 型硬度/ 度	67	76	78	75	72	79	78	80	78
撕裂强度(B 型试样) / (kN·m^{-1})	74.98	80.06	80.41	79.19	79.89	79.36	81.11	77.09	84.44
质量损失(割口与掉块:									
750 r·m^{-1},1 Hz) / %	8.34	8.77	9.49	8.96	9.20	9.12	8.65	8.22	8.94
MTS 粘弹谱仪特性(70 ℃,静态 10 %,动态 1 %)									
弹性模量 E'/ MPa	9.18	14.61	19.24	17.87	14.24	22.23	20.20	21.57	18.79
粘性模量 E''/ MPa	2.32	4.41	5.46	4.67	3.74	6.05	5.57	5.89	5.24
复数模量 E^*/ MPa	9.47	15.18	20.00	18.47	14.72	23.04	20.95	22.36	19.50
$\tan\delta$	0.234 1	0.281 6	0.284 0	0.261 4	0.263 0	0.272 3	0.275 9	0.273 4	0.278 9

配方的 $\tan\delta$ 值略高于其它树脂配方。两个减小炭黑用量的 R7559 树脂配方的 $\tan\delta$ 值较低。

5　结语

添加用 HMMM 交联的酚醛树脂,提高了硫化胶的性能,如刚度、硬度、扯断伸长率和抗撕裂性能,而对加工性能,如门尼粘度和焦烧安全性没有明显影响。

添加用 HMMM 交联的酚醛树脂,提高了胶料的 $\tan\delta$ 值。然而,使用 R7559 树脂和降低炭黑用量的改进配方(配方 3 和 4)的 $\tan\delta$ 值与对比配方相近。这些改进胶料具有理想的刚度、硬度、扯断伸长率和抗撕裂性能,且具有良好的加工性能。

具有端羟基聚丁二烯的 XR14593CC 烷基苯酚树脂的配方在树脂配方中具有最好的综合性能:胶料性能与其它配方相近,但抗撕裂性能较高。

使用 8 份 R7559 烷基苯酚树脂配方的性能与其它树脂配方相似,但加工性能有所改善。

6　建议

XR14593CC 树脂具有最好的综合物理性能(高的刚度、硬度和撕裂强度)和良好的加工性能,并将在轮胎试验中得到进一步评价。现已可得到这些商品化的树脂样品。

商品牌号为 R7559 的树脂也具有良好的物理性能和加工性能,在轮胎试验中也将

会得到进一步评价。

过去的研究表明,单独添加 HMMM 或与酚醛树脂一起加入都会对硫化有迟延作用。更进一步的研究应包括当用 HMMM 作酚醛树脂的交联剂时,应适当地增大次磺酰胺类促进剂的用量。

译自英国“Tire Technology International 1996”,P70～76