

粘合增进树脂在轮胎中的应用特点

张成, 王文芳, 董栋

(北京彤程创展科技有限公司, 北京 100176)

摘要: 本文主要对间甲酚甲醛树脂、间苯二酚改性酚醛树脂及改性间苯二酚-甲醛树脂等粘合增进树脂进行简述, 并对部分树脂在橡胶材料以及钢丝粘合的性能方面进行对比研究。对于间苯二酚及其树脂, 采用交联剂 HMMM 比交联剂 HMT 更为有利。

关键词: 粘合增进树脂; 轮胎; 粘合性能

中图分类号: TQ330.38⁺7 **文献标志码:** B **文章编号:** 1006-8171(2014)09-0515-08

间苯二酚及间苯二酚预缩合树脂作为橡胶与骨架材料的粘合增进剂在轮胎中已得到广泛的应用。由于每家轮胎企业的技术不同, 所选用的此类粘合增进剂也有所差异。随着轮胎工业的发展, 特别是国内子午线轮胎的发展, 间苯二酚及间苯二酚预缩合树脂的使用出现了多样性。

目前国内镀黄铜钢丝帘线与橡胶的粘合体系主要分为纯钴盐体系和钴盐/树脂体系两种。纤维帘线与橡胶的粘合体系主要是树脂体系, 也有些企业不采用此类产品, 这取决于纤维帘布的类型和技术。市面上粘合增进树脂产品基本可以分为3类: 第1类是间甲酚甲醛树脂; 第2类是基于酚醛树脂, 即以苯酚、甲酚或烷基酚酚醛树脂为母体, 采用少量间苯二酚对其改性的酚醛树脂; 第3类是基于间苯二酚-甲醛(RF)树脂, 即以间苯二酚或间苯二酚树脂为母体, 采用少量烷基酚(如对特辛基苯酚、苯乙烯等)改性的产品。早期使用的纯 RF 树脂和间苯二酚-乙醛树脂因为存在吸水和难以分散等问题, 目前已经较少使用。

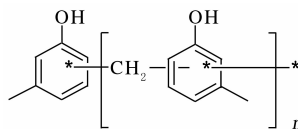
本文对目前市面上不同类型的粘合增进树脂进行简述, 并对部分树脂在橡胶材料以及钢丝粘合的性能方面进行对比研究。

1 间甲酚甲醛树脂

间甲酚甲醛树脂由间甲酚和甲醛反应得到,

作者简介: 张成(1982—), 男, 云南马关县人, 北京彤程创展科技有限公司高级工程师, 博士, 主要从事增粘树脂、酚醛树脂及橡胶复合材料等的研究。

其典型结构为



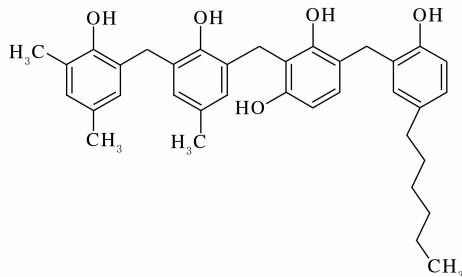
由于苯酚间位被甲基取代后使得苯酚的反应活性提高, 因此与亚甲基给予体的反应活性增加。但是这类树脂在实际应用中与 RF 树脂有较大差异, 因此本文不做过多讨论。

2 间苯二酚改性酚醛树脂

苯酚、甲酚或烷基酚甲醛树脂采用少量间苯二酚改性, 这类酚醛树脂(苯酚、烷基苯酚、间苯二酚/甲醛)使用的酚类树脂反应活性较低, 与间苯二酚有一定差异。

2.1 烷基酚改性苯酚甲醛树脂

烷基酚改性苯酚甲醛树脂的典型结构为



这种以甲酚、烷基酚和间苯二酚为原料制备的酚醛树脂中间苯二酚含量较小, 与亚甲基给予体的反应活性较低。

2.1.1 理化分析

市售产品 A 为苯酚、烷基酚及少量间苯二酚制备的树脂,其中含有质量分数为 0.02 的苯酚单体。将国内应用较多的 RF 树脂或苯乙烯改性的 RF(ST-RF)树脂与产品 A 进行理化分析,结果如表 1 所示。

表 1 3 种树脂的理化分析结果

项 目	RF 树脂	ST-RF 树脂	产品 A
相对密度	1.36	1.24	1.25
软化点/℃	109.4	104.0	108.0
湿气质量分数×10 ²	<0.7	<0.7	0.3
游离间苯二酚质量分数×10 ²	11	3	0
游离苯酚质量分数×10 ²	0	0	2

从表 1 可以看出,RF 树脂和 ST-RF 树脂的差异主要在于游离间苯二酚含量,未改性 RF 树脂的游离间苯二酚含量高,改性后 RF 树脂的间苯二酚含量显著降低。

2.1.2 硫化特性

RF 树脂、ST-RF 树脂和产品 A 胶料的硫化特性对比如表 2 所示。

表 2 胶料的硫化特性对比

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
组分用量/份			
RF 树脂	2.5	0	0
ST-RF 树脂	0	3	0
产品 A	0	0	3
亚甲基给予体 HMMM(六甲氧基甲基三聚氰胺)	3.5	2.8	2.8
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	58	56	56
门尼焦烧时间 t ₅ (125℃)/min	20.9	25.1	23.9
硫化仪数据(160℃)			
M _L /(dN·m)	2.57	2.47	2.49
M _H /(dN·m)	35.34	33.98	33.98
t ₂ /min	2.19	2.84	3.36
t ₅₀ /min	8.23	9.79	10.27
t ₉₀ /min	17.10	21.08	23.25

注:配方其余组分及用量为天然橡胶 100,炭黑 N326 55,氧化锌 8,硬脂酸 2,防老剂 RD 1,防老剂 4020 2,防焦剂 CTP 0.2,硫黄 OT20 5,促进剂 DZ 1。

从表 2 可以看出,3 种树脂胶料的硫化速度由快到慢依次为:RF 树脂、ST-RF 树脂、产品 A。分析认为:RF 树脂中的间苯二酚含量高,与亚甲基给予体的反应活性较高;而产品 A 中没有游离

的间苯二酚,反应活性较低;ST-RF 树脂则存在少量间苯二酚,反应活性居中。由此可见,胶料的硫化速度与树脂的反应活性密切相关。

2.1.3 物理性能

1[#]~3[#] 配方硫化胶的物理性能对比如表 3 所示。

表 3 硫化胶的物理性能对比

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
邵尔 A 型硬度/度	84	85	86
5%定伸应力/MPa	1.04	1.20	1.31
10%定伸应力/MPa	1.36	1.52	1.68
25%定伸应力/MPa	1.91	2.06	2.21
50%定伸应力/MPa	2.60	2.73	2.88
100%定伸应力/MPa	4.44	4.43	4.57
200%定伸应力/MPa	10.06	9.63	9.59
300%定伸应力/MPa	16.82	16.17	15.90
拉伸强度/MPa	27.5	26.7	26.7
拉伸伸长率/%	481	472	485
C 型撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	110	110	95

注:硫化条件为 150℃×30 min。

从表 3 可以看出:3 种树脂硫化胶 5%~100%的低定伸应力大小由高到低依次为:产品 A、ST-RF 树脂、RF 树脂;而硫化胶的 200%和 300%定伸应力则比较接近。这可能与树脂的分子结构以及相对分子质量有关,产品 A 和 ST-RF 树脂的相对分子质量比 RF 树脂高,因此低应变模量较高,而在高应变下的应力主要由橡胶交联网络产生,因此数据比较接近。

2.1.4 粘合性能

对橡胶复合物进行钢丝粘合性能测试,可以看到产品 A 老化后的粘合性能(附胶)远不如 ST-RF 树脂,从抽出的钢丝表面可以看到,使用产品 A 抽出后能够直接观察到裸露的钢丝;而使用 ST-RF 树脂的样品表面基本都有附胶,表明抽出发生的破坏位置主要在橡胶相,而没有发生在橡胶与钢丝的接触面,粘合效果较好(见图 1)。

2.1.5 动态性能

橡胶的动态性能体现了其在规律性外力作用下对能量的吸收情况,损耗因子(tanδ)越大,表明橡胶受力后吸收的能量越多,也更容易导致橡胶温度升高,造成橡胶的老化和破坏。RF 树脂、ST-RF 树脂和产品 A 胶料的 tanδ-应变曲线如图

表 6 硫化胶的物理性能对比

项 目	配方编号		
	4 [#]	5 [#]	6 [#]
邵尔 A 型硬度/度	80	82	86
5%定伸应力/MPa	1.08	1.33	1.73
10%定伸应力/MPa	1.43	1.65	2.10
50%定伸应力/MPa	2.90	2.82	3.45
100%定伸应力/MPa	4.95	4.60	5.35
200%定伸应力/MPa	10.66	9.95	10.58
300%定伸应力/MPa	17.18	16.33	16.67
拉伸强度/MPa	26.10	27.30	25.40
拉断伸长率/%	405	446	451
C 型撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	104	114	99
粘合强度/(kN·m ⁻¹)	17.7	19.4	17.2

注:同表 3。

2.2.4 粘合性能

间苯二酚、ST-RF 树脂和产品 B 胶料的粘合性能对比如表 7 所示。

表 7 胶料的粘合性能对比

项 目	配方编号		
	4 [#]	5 [#]	6 [#]
粘合力/N			
老化前 ¹⁾	984	1 252	1 216
120℃×24 h 蒸汽老化后	1 186	1 397	1 167
100℃×5 d 热老化后	1 132	1 194	1 151
85℃×21 d×95%湿热老化后	1 168	1 248	945
附胶率/%			
老化前 ¹⁾	85	90	75
120℃×24 h 蒸汽老化后	60	90	80
100℃×5 d 热老化后	90	95	95
85℃×21 d×95%湿热老化后	90	90	30

注:1)硫化条件为 155℃×40 min。钢丝规格为 3×0.2+6×0.35,铜质量分数为 0.635,埋入深度为 19 mm。

从表 7 可以看出,在老化前、蒸汽老化和热老化后产品 B 胶料的粘合性能较好,但经湿热老化后的钢丝抽出力明显低于其他两种胶料,尤其是附胶率仅为 30%,说明钢丝表面与橡胶发生了较严重的脱落。

2.2.5 疲劳性能

4[#]~6[#] 配方胶料的疲劳性能对比如表 8 所示。

从表 8 可以看出,产品 B 胶料的耐疲劳性能明显不如间苯二酚和 ST-RF 树脂胶料,而且其温升和永久变形又较高,显示出结构变化对橡胶性能的影响。产品 B 的分子反应活性较低,得到的

表 8 胶料的疲劳性能对比

项 目	配方编号		
	4 [#]	5 [#]	6 [#]
拉伸周期疲劳试验 平均次数 ¹⁾	203 000	173 000	151 000
压缩疲劳试验 ²⁾			
温升/℃	21	23	31
永久变形/%	12	15	19

注:1)按 ASTM D 4482 进行疲劳性能测试,测试频率为 1.67 Hz,拉伸比为 1.8;2)按 ASTM D 623 进行,预加载荷 24.9 kg,冲程 4.45 mm,频率 30 Hz,温度 100℃。

树脂网络结构比间苯二酚类树脂疏松,因此胶料的耐疲劳生热性能下降。

2.2.6 动态性能

4[#]~6[#] 配方胶料的 tanδ-应变曲线对比如图 3 所示。

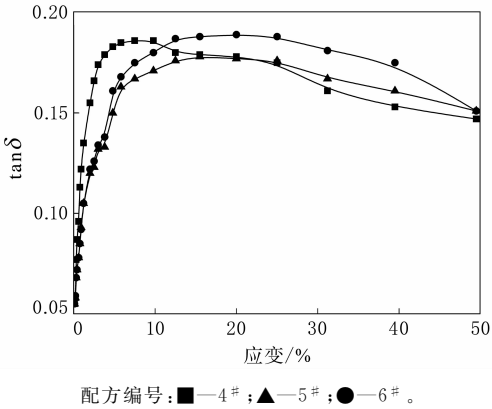


图 3 胶料的 tanδ-应变曲线对比

从图 3 可以看出,产品 B 胶料的 tanδ 值总体高于间苯二酚和 ST-RF 树脂胶料,这与压缩生热试验结果相吻合。

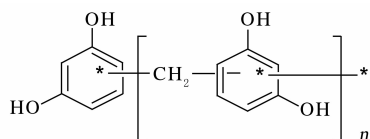
尽管苯酚、烷基苯酚和间苯二酚都能与提供亚甲基的物质发生反应,但是它们的反应活性有很大差别,如苯酚和间苯二酚虽然都有 3 个可反应活性点,但间苯二酚反应活性点的活性却是苯酚的 10~15 倍,因此所得到的热固树脂网状结构也有所不同。这在轮胎的组成分析中可以得到验证,间苯二酚胶料硫化后间苯二酚全部反应,但如果使用的是苯酚树脂,则总能看到游离的苯酚。这种活性乃至最终树脂网络结构的差异造成了使用这些产品的橡胶性能发生了变化。

根据前面的数据可知,与间苯二酚类树脂相比,酚醛树脂(产品 A 和 B)的最大负面作用在于

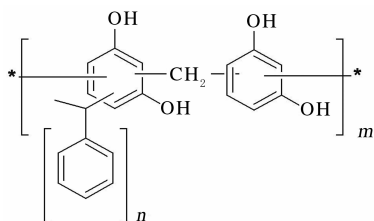
其生热(滞后作用, $\tan\delta$ 值)比 RF 树脂高, 并且老化后粘合力不如 RF 树脂。有数据显示: 产品 A 和 B 的生热分别比 RF 树脂高 9% 和 24%; 产品 B 的独特之处是其 $\tan\delta$ 值会随温度的升高而增大。这对于轮胎性能, 尤其是钢丝粘合性能非常不利。采用产品 A 和产品 B 配合的胶料, 其滞后作用非常明显, 这会导致硫化胶的温度迅速升高。相比 RF 树脂或纯间苯二酚, 含产品 A (或产品 B) 的轮胎潜在受损的速率要快很多。

3 改性 RF 树脂

RF 树脂是间苯二酚、间苯二酚多聚体与甲醛的反应产物, 其典型结构为



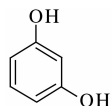
这种树脂还可以用苯乙烯改性, 改性 RF 树脂是间苯二酚、间苯二酚多聚体以及苯乙烯与甲醛的反应产物, 其典型结构为



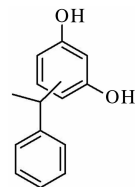
3.1 苯乙烯改性 RF 树脂

苯乙烯可以作为 RF 树脂的改性剂, 而不同苯乙烯含量及生产工艺对胶料性能的影响不同。不同产品的组分差异包括聚合度、相对分子质量分布; 可以反应的活性物质的含量、游离的单体、具有活性的单元; 苯乙烯存在的形态、取代位置的变化。

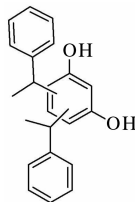
一般情况下, 苯乙烯改性的间苯二酚存在以下几种形态:



(a) 间苯二酚



(b) 苯乙烯一取代物



(c) 苯乙烯二取代物

3.2 苯乙烯含量对胶料性能的影响

3.2.1 硫化特性

苯乙烯含量对胶料硫化特性的影响如图 4 所示。从图 4 可以看出, 随着苯乙烯含量的增大, 胶料的 t_5 和 t_{90} 延长。这是由于苯乙烯与间苯二酚反应后降低了间苯二酚与亚甲基给予体的反应活性, 从而使胶料的焦烧时间和硫化时间发生变化。

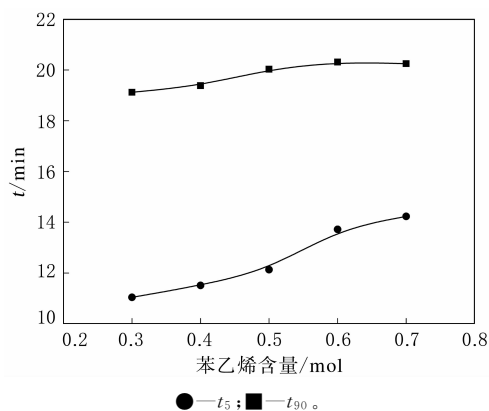


图 4 苯乙烯含量对胶料硫化特性的影响

3.2.2 粘合性能

苯乙烯含量对胶料粘合性能的影响如图 5 所示。

从图 5 可以看出, 随着苯乙烯含量的增大, 胶料的抽出力先增大后减小。由此表明, 适量的苯乙烯改性对于树脂的性能表现有益, 但是超过一定用量后, 树脂的反应活性下降过多, 导致其粘合增进作用降低。目前苯乙烯含量以 0.4 ~ 0.6 mol 比较适宜。

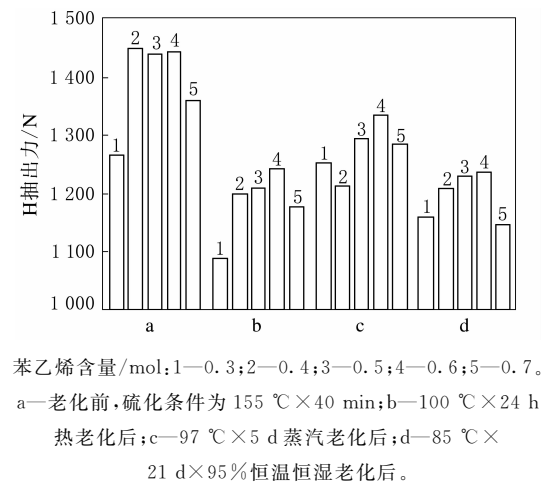


图5 苯乙烯含量对胶料粘合性能的影响

3.3 市售品中苯乙烯含量对胶料性能的影响

为了验证上述试验结果,对市售品中不同苯乙烯含量改性的RF树脂胶料性能进行对比。首先测试不同产品的苯乙烯含量,确定苯乙烯含量从小到大的产品依次为:C,D,E,F。

3.3.1 硫化特性

苯乙烯含量对胶料 t_{90} 的影响如图6所示。

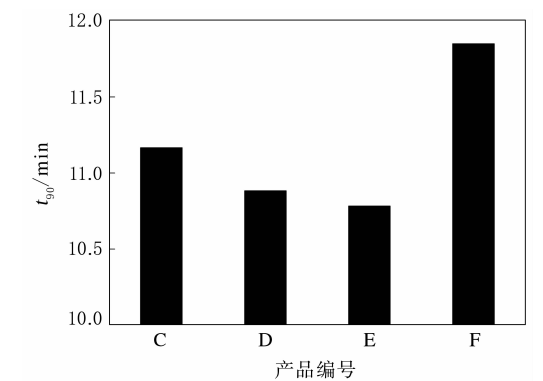


图6 苯乙烯含量对胶料 t_{90} 的影响

从图6可以看出,产品F胶料的 t_{90} 最长,而产品C,D和E胶料的 t_{90} 相差很小,且没有规律性,这可能是由于市售品除了受苯乙烯含量影响外,还受到其他因素(如酚醛比例、添加剂等)的影响,因此不能完全用苯乙烯含量来解释市售产品的性能差异。

3.3.2 物理性能

苯乙烯含量对硫化胶物理性能的影响如表9所示。

从表9可以看出,随着苯乙烯含量的增大,硫化胶的300%定伸应力先增大后减小,而拉伸强

表9 苯乙烯含量对硫化胶物理性能的影响

项 目	产品编号			
	C	D	E	F
300%定伸应力/MPa	19.19	19.76	18.90	17.91
拉伸强度/MPa	22.71	20.97	20.03	23.54
拉断伸长率/%	361	349	317	380

度并没有明显的变化规律。虽然产品E硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率略低,但总体都在同一水平上。由于拉伸强度反映的是橡胶的硫化和交联情况,因此,树脂网络对拉伸强度的影响不明显也属正常,拉断伸长率的变化规律与拉伸强度一致。

3.3.3 粘合性能

苯乙烯含量对胶料粘合性能的影响如图7所示。

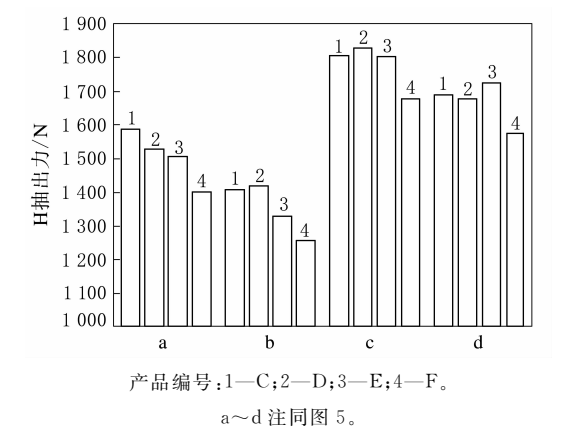


图7 苯乙烯含量对胶料粘合性能的影响

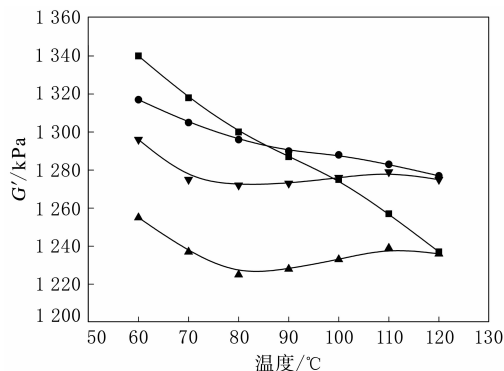
从图7可以看出,随着苯乙烯含量的增大,老化前和热老化后4种产品胶料的钢丝抽出力总体减小,而经蒸汽老化和恒温恒湿老化后,产品C,D和E胶料的抽出力均比产品F胶料高,且均高于老化前数据,表明苯乙烯改性对这种老化形式具有更优异的抵抗能力。

3.3.4 动态性能

苯乙烯含量对胶料动态性能的影响如图8和9所示,图中 G' 为剪切储能模量。

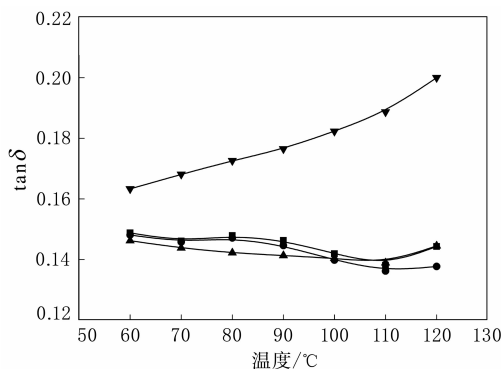
从图8可以看出,使用不同树脂产品的胶料 G' 存在一定程度的差别,其中产品E胶料的 G' 较低,产品C,D和F胶料的 G' 基本在同一水平,但是产品F胶料随温度升高而迅速下降。

从图9可以看出,产品C,D和E胶料的 $\tan\delta$ 值基本在同一水平,而且变化规律也一致,但是产



产品编号: ▼—C; ●—D; ▲—E; ■—F。

图 8 胶料的 G' -温度曲线



产品编号: ■—C; ●—D; ▲—E; ▼—F。

图 9 胶料的 $\tan\delta$ -温度曲线

品 F 胶料的 $\tan\delta$ 值较其他胶料高,而且随着温度的升高而不断增大。由此表明,在苯乙烯改性的间甲树脂中,苯乙烯含量对胶料动态性能有明显的影响,苯乙烯含量小的产品因为其活性点多于苯乙烯含量高的产品,可以形成更多的交联网络,因此在动态性能方面表现得更有优势。

4 交联剂 HMT(六亚甲基四胺)和 HMMM 的影响

间苯二酚以及间苯二酚树脂都需要加入可以提供亚甲基的物质,例如 HMMM 或 HMT,这样可以完全交联成为热固树脂。当温度超过 120 °C 时 HMT-间苯二酚体系就会发生反应,与树脂形成网络结构。这些物质可以在低温混合的最后阶段加入。值得注意的是,HMT 必须与其他橡胶胶料的物质在储存和批量制备的时候相隔离,这是因为它的碱性可以导致橡胶硫化促进剂过早的分解以及加速不溶性硫黄转化为可溶性硫黄。

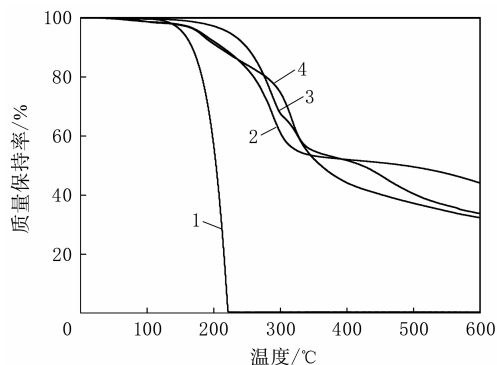
对 HMT 参与的反应进行化学分析显示,约

75% 的氮残留下来,并以化学方式连接到橡胶上,在树脂和橡胶硫化的过程中会释放氨气,对钢丝增强的橡胶产生不利影响。而 HMMM 分子结构与 HMT 完全不同,虽然亚甲基可以像 HMT 那样从 HMMM 转移到间苯二酚上,但是整个三聚氰胺的结构会通过亚甲基加入到间苯二酚分子中。线性和分支结构可以通过两种方法中的一种形成。第 2 个和第 3 个三聚氰胺可以以亚甲基为桥梁加入到同一个间苯二酚中,间苯二酚也可以加入到残留的三聚氰胺中。根据上述方法,树脂分支结构的形成将由空间位阻效应和化学反应活性决定。

5 间甲树脂和间苯二酚及交联剂对橡胶加工过程的影响

5.1 间苯二酚

虽然纯间苯二酚具有很高的反应活性,但是存在混炼和加工条件下易升华冒烟和喷霜等缺陷,给生产工艺特别是环保和职工健康造成不利影响,而 RF 树脂却能解决这些问题。间苯二酚和不同树脂的热重(TG)曲线如图 10 所示。



1—间苯二酚;2—RF 树脂;3—ST-RF 树脂;4—产品 F。

图 10 间苯二酚和不同树脂的 TG 曲线

从图 10 可以看出,在 165~170 °C 间苯二酚出现明显的升华现象,而树脂类的产品热质量损失却要小得多。因此间苯二酚树脂能够改善间苯二酚在混炼和加工条件下易升华冒烟和喷霜等产品缺陷,使生产工艺更加环保。

5.2 RF 树脂

通常情况下,RF 树脂胶料会比纯间苯二酚或间 80(质量分数为 0.80 的间苯二酚与载体的复合物)胶料更难加工,这是由于树脂相对分子质

量更高,如间苯二酚的相对分子质量是 110,而树脂的数均相对分子质量是 450,为间苯二酚的 4 倍,由此造成胶料的门尼粘度较高(如表 5 所示)。纯间苯二酚是一种单体,树脂是低聚体,它含有的间苯二酚已有部分与甲醛发生预反应。这样树脂一方面相对分子质量大,另一方面部分反应位点已经参与了反应,因此 RF 树脂的反应活性低于间苯二酚。通常情况下,使用 RF 树脂的胶料会比使用纯间苯二酚的胶料有更好的自粘性。

5.3 交联剂 HMT 和 HMMM

HMT 和 HMMM 作为间苯二酚或其树脂的交联剂,在硫化过程中会参与树脂反应从而形成树脂网络。但网络的形成比硫化要早,就是说在橡胶正常加工温度(如 120 ℃)下,其树脂化就已开始形成。图 11 所示分别为使用间苯二酚与交联剂 HMT 和 HMMM 的胶料在 127 ℃时的焦烧曲线。

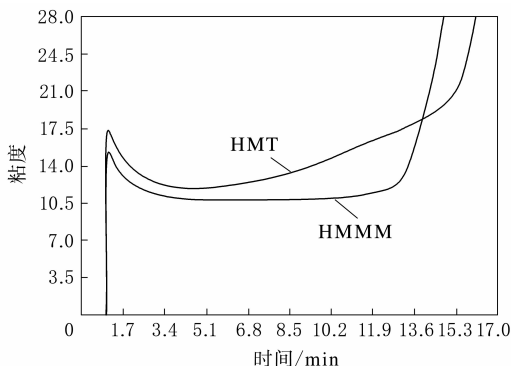


图 11 不同交联剂胶料的焦烧曲线

从图 11 可以看出,交联剂 HMMM 和 HMT 有着很大的不同。随着时间的延长,交联剂 HMT 胶料的粘度迅速增大,交联剂 HMMM 胶料则是一个在一段时间内粘度保持恒定的过程,说明含交联剂 HMT 的胶料在较低温度下就已开始树脂的交联反应,从而造成粘度的增大。而交联剂 HMMM 在硫化初期与间苯二酚的反应并

不明显,对胶料的粘度几乎没有影响,但是在胶料发生硫化后,胶料的粘度迅速上升。

在加工过程中胶料的粘度增加会造成加工困难,压延时对胶料渗透到帘线非常不利。为了验证交联的过程,采用 ODR2000 型硫化仪在 120 ℃下硫化 10 min 后,对胶料中的间苯二酚和交联剂 HMT 含量进行测试,结果发现检测不到游离的间苯二酚,只能测到交联剂 HMT。这表明间苯二酚已完全参与反应,而交联剂 HMT 仍有残留。

6 结语

随着科学技术的不断发展,橡胶与骨架材料之间的粘合增进树脂种类日益丰富,从最早的间苯二酚开始逐步发展为多种不同类型的树脂。间苯二酚具有非常优异的反应活性,但其本身很容易升华,不仅对生产环境造成影响,而且对产品质量以及操作人员健康造成不良影响。因此往往将间苯二酚制成树脂使用,而间苯二酚树脂本身的产品组构成对最终的胶料性能有明显影响。纯间苯二酚树脂与其本身的相对分子质量有关,其游离间苯二酚相对较高,产品易吸潮。对 RF 树脂进行改性时,改性剂用量对产品的反应活性乃至橡胶性能都有影响。改性后的树脂对吸潮有很大改善。

新一类的粘合增进树脂包括苯酚或烷基酚树脂,基本上都是热塑性树脂,且能够进一步参与交联的活性较弱,活性点减少。尽管有的采用间苯二酚改性,但其母体没有改变,可反应的活性点减少,在橡胶中形成的树脂化网络结构疏松,动态性能较差。

使用过量的交联剂 HMT 会导致 HMT 残留,由于 HMT 本身也可作为促进剂,对配方的影响更大。

第 7 届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文

欢迎订阅《轮胎工业》《橡胶工业》《橡胶科技》杂志
欢迎刊登广告