

烃类树脂在轮胎工业胶料配方中的作用

Knut Hillner 著 谭向东编译 涂学忠校

摘要 树脂通常用作轮胎工业胶料的添加剂。Knut Hillner 研究了烃类树脂的应用,以及其作为一种耐热空气老化和代替有害操作油的加工助剂的效果。

由于橡胶的广泛应用,已研制出许多专用配方。为满足各种各样的要求,在这些配方中必须加入大量诸如硫化剂、补强树脂、防老剂、填充剂、发泡剂、塑解剂等橡胶配合剂,以及增塑剂、粘度调节剂、增粘剂等加工助剂。

多年来,橡胶工业在配方中已添加了大量树脂。就价格昂贵的热塑性烃类树脂而言,应用了脂肪烃(C_5)、芳香烃(C_9)及芳香烃改性的脂肪烃(或脂肪烃改性的芳香烃)树脂来改善胶料配方的某些特性。必须考虑到树脂有以下几种主要用途:

(1)加工助剂。加入烃类树脂,可使胶料更易于加工,特别是能够使成型粘性、增塑作用及胶料在混炼过程中的粘度调节得到改善。

(2)热空气老化防护作用。使用一些特殊的改性芳烃树脂,可使硫化胶具有热空气老化的防护作用。

(3)代替有害的操作油。芳烃树脂和矿物环烷油并用,可以代替含有害多环芳香烃的芳烃操作油。

下面就烃类树脂在上面提及的 3 种可能用途中的作用进行全面阐述。

1 加工助剂

加工助剂作为橡胶配方中的配合剂起着十分重要的作用。在许多情况下,对所用助剂的作用并不十分清楚,大部分认识源于实际经验。

使用烃类树脂,可使未硫化胶料具有良

好的加工性能。根据取决于胶料配方和加工温度的环球测定法,所用树脂的软化点范围一般为 70—120℃。

使用烃类树脂,可以改善胶料的成型粘性,从而使胶料能够更好地处理或加工。例如,轮胎是由多层相同或不同组分的胶料制成的,在硫化前必须将这些半成品部件粘合在一起。胎坯必须在硫化前一段时间内粘合牢固,没有任何变化。一般来说,SR 胶料粘合性能较差,为了使胶层之间充分粘合,必须使用像烃类树脂这样的特殊增粘剂。

此外,保证胶料具有一定的粘度是十分重要的,这样可使填充剂等配合剂混入并分散均匀。通过加入烃类树脂还能进行粘度调节。

为了说明芳烃树脂的作用,在典型的以 SBR 为基础的轿车轮胎胎面胶配方中加入 10 份纯芳烃树脂(用煤焦油制造的苯并呋喃-茛树脂和用石油制造的 C_9 树脂)及脂肪烃改性的 C_9 树脂进行了研究。表 1 示出研究中所用的典型轿车轮胎胎面胶配方。

研究结果归纳如下:

(1)芳香烃和脂肪烃改性的芳烃树脂与研究中所用的胶料完全相容。未观察到针孔或蜂窝,表明烃类树脂在胶料中分散较好,因此没有必要怀疑树脂不能均匀分散。

(2)未发现有烃类树脂从胶料中喷出的现象。

(3)这两种胶料总是出现裂纹现象,但使用烃类树脂并不影响成型中胶层之间的扩

表 1 研究中所用典型轿车轮胎胎面胶配方 份

配合剂	胶料 A	胶料 B
SBR *	137.5	137.5
炭黑 N339	80	80
氧化锌	3.0	3.0
硬脂酸	2.5	2.5
硫黄	1.8	1.8
防老剂 4010NA	1.5	1.5
促进剂 CZ	1.2	1.2
促进剂 D	0.4	0.4
芳烃操作油	10.0	0
烃类树脂	0	10.0

注：* Buna EM1712。

散。

(4)采用环-球法测定的胶料成型粘性比用芳烃油的低,但并无大碍。这种影响可以解释为,采用环-球法测定的软化点为 100—120℃的烃类树脂与液态油(室温)相比,聚集状态不同。

(5)与芳烃操作油相比,硫化行为实际上并未因烃类树脂的使用而受到影响。硫化时间由芳烃操作油的 12.3min 延长到烃类树脂的 13min。尽管如此,还是将通过测定转矩增量(最大转矩与最小转矩的差值)确定下来的硫化胶交联密度定为所有研究胶料的对比值。

(6)在所有使用烃类树脂的情况下,不但硫化胶的物理性能,如回弹值、邵尔 A 型硬度、压缩永久变形、磨损量、拉伸强度、拉伸变形没有降低,而且老化性能也没有下降。

(7)根据德墨西亚方法,通过测定将裂口由 2cm 扩展到 4cm 时所需的屈挠次数进行的裂口增长研究表明:当使用芳烃树脂时,硫化胶耐裂口增长性比用芳烃操作油有明显改善(达到 5 次),见图 1。

(8)本试验研究使用的各种芳香烃及脂肪烃改性芳烃树脂,在不损害诸如滚动阻力等其它性能的情况下,可以改善轮胎的湿路面抓着力。在整个温度范围内,有些烃类树

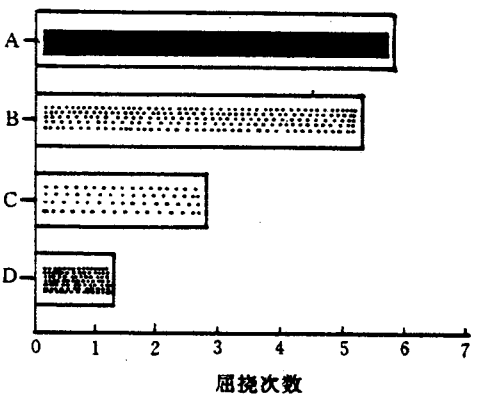


图 1 含软化点为 100℃(环-球法)之烃类树脂的硫化胶裂口增长

A—用石油制造的 C₉ 树脂;B—苯并呋喃-茚树脂;C—脂肪烃改性 C₉ 树脂;
D—芳烃操作油

脂可以改善硫化胶的物理机械和动态性能(见表 2)。

表 2 含软化点为 100℃(环-球法)之烃类树脂的硫化胶的物理机械和动态性能

烃类树脂	滚动阻力	湿路面抓着力	高速性能
用石油制造的 C ₉ 树脂	++	++	+(+)
脂肪烃改性 C ₉ 树脂	+(+)	+(+)	+(+)
苯并呋喃-茚树脂	+	-	+
芳烃操作油	++	--	0

注:0—平均;+—优于 0;+(+)—优于+;++—优于+(+);--次于 0;-(-)—次于一;---次于一(-)。

从原则上来说,当使用典型的以 NR, SBR, BR 并用为基础的轿车轮胎帘布胶配方时,其中一些试验结果是相同的(配方详见表 3)。

2 热空气老化防护作用

众所周知,芳烷基苯酚是一种非污染型防老剂,通常用量为 2 份左右,用以防止硫化胶自动老化、疲劳时形成小裂纹及提高耐热老化性能。

一些特殊的芳烃树脂也能够用来满足这

表 3 研究中所用的典型轿车
轮胎帘布胶配方

组分	用量,份
NR ¹⁾	50.00
BR ²⁾	20.00
SBR ³⁾	41.25
炭黑 N660	45.00
氧化锌	5.00
硬脂酸	2.00
硫黄	4.80
防老剂 4010NA	0.00,1.50
促进剂 CZ	1.00
促进剂 D	0.40
芳烃操作油	5.00
未改性烃类树脂	0.00,2.50
苯酚改性烃类树脂	0.00,2.00

注:1) SMR CV50;2) Buna CB10;3) Buna ZM1712。

方面的要求,特别是液态苯酚改性芳烃树脂具有较好的热空气老化防护作用。这些树脂在化学结构上与此领域中能获得应用的工业化产品,如苯乙烯化酚等产品有关。另外,如图 2 所示,一些特殊的未改性芳烃树脂也可

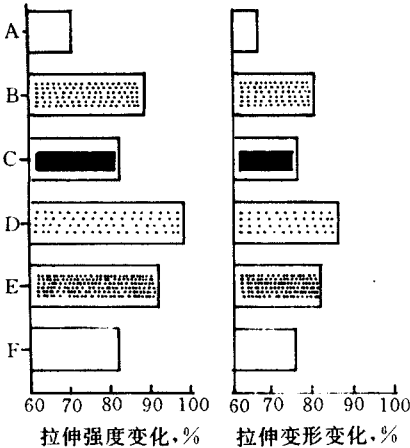


图 2 与工业用防老剂相比 C₉ 烃类树脂的热空气老化防护作用

A—空白;B—防老剂 4010NA(1.5 份);C—用石油制造的非改性 C₉ 烃类树脂(2.5 份);D—防老剂 4010NA(1.5 份)+用石油制造的非改性 C₉ 烃类树脂(2.5 份);E—特殊液态苯酚改性 C₉ 烃类树脂(2 份)+用石油制造的非改性 C₉ 烃类树脂(2.5 份);F—苯乙烯化酚类工业用防老剂(2 份)+用石油制造的非改性 C₉ 烃类树脂(2.5 份)

以使胶料具有良好的耐热空气老化作用。图中拉伸强度和拉伸变形变化均在 70℃×14 d 热空气老化后测得。

3 替代有害操作油

胶料配方中使用增塑剂的原因有多种。除降低胶料生产成本的经济原因外,如改善胶料流动性、填充剂分散性、成型粘性等工艺要求及胶料混炼过程也需要使用这种助剂。与 NR 相比,由于 SR 的混炼通常比较困难、成型粘性较低,因此在以 SR 为主的配方中增塑剂的用量必须要大一些。

增塑剂有很多品种,其中有源于天然产品的化合物,如脂肪酸和植物油;源于合成产品的化合物,如醚类化合物(像二甲基醚)或酯类化合物(像邻苯二甲酸二烷基酯);还有一些来自矿物油。

用作增塑剂的矿物油很容易通过测定粘度-密度常数(NDK)分类,它大致分为石蜡类、环烷类、芳烃类。为了改善胶料的操作性能,通常使用工艺上和胶料具有充分相容性的芳烃操作油。但是这些产品含有一定量怀疑有致癌可能的多环芳香烃(PAH),如苯并吡。由于加工中放出的这些成分有可能危害到雇员的健康,所以至少在西欧,政府部门从法律上限制这些芳烃操作油的使用,这些产品必须贴上致癌标签。

因此,橡胶及印油业必须寻找无害的替代产品。这就是在配方中使用环烷类矿物油作为芳烃操作油替代产品进行试验的原因。但是,由于芳香度低,它们不能满足作为芳烃类替代产品所需要的全部要求。

一种适宜的可能是使用环烷油与合成芳烃类树脂并用代替有害的芳烃操作油,这种芳烃树脂不含或未测出多环芳香烃,因此无需贴上致癌标签。在这种并用体系中,芳烃类树脂提高了增塑体系的芳香度,从而改善了与胶料的相容性,起到增塑剂作用或改善非芳烃类增塑剂的作用。这样做可以替代配方

中含有害多环芳香烃的芳烃增塑剂,避免了使用非芳烃类增塑剂可能出现的副作用,如增塑剂从胶料中喷出或在加工过程中出现的其它问题。

对液态合成芳烃树脂(20份)与环烷油(10份)并用的混合物的性能进行了研究,并和单一的环烷油(30份)及单一的工业用芳烃操作油(30份)进行了比较。仍使用典型的轿车轮胎胎面配方。研究结果如下:

(1)使用单一的环烷油或它与用石油制造的 C_9 烃树脂的混合物,可使硫化时间延长 5%;而使用它与用煤焦油制造的苯并呋喃-茛树脂的混合物,可使硫化时间缩短 10%—20%。

(2)通过测量转矩增量确定的交联密度随硫化时间而变化,硫化时间愈短,交联密度愈低。

(3)交联密度的差异对硫化胶的物理性能几乎没有影响。

(4)硫化胶的邵尔 A 型硬度、压缩永久变形和拉伸强度基本相当;采用各种烃类树脂和环烷油并用,与单一的环烷油相比,其硫化胶的回弹值提高,并接近芳烃操作油硫化胶的回弹值。

(5)环烷油与各种烃类树脂并用时,硫化胶拉伸变形要比单用环烷油高。与芳烃操作油相比,采用环烷油与用石油制造的烃类树脂并用,拉伸变形较低;采用环烷油与苯并呋喃-茛树脂或苯酚改性的 C_9 树脂并用,拉伸变形较高(见图 3)。

(6)当苯并呋喃-茛树脂或苯酚改性的 C_9 树脂与环烷油并用时,与芳烃操作油相比,其硫化胶的抗撕裂增长性提高,而其它任何并用的硫化胶抗撕裂增长性均降低,单用环烷油的效果最差(见图 4)。

(7)在任何使用烃类树脂与环烷油并用的情况下,硫化胶的老化性能均不受影响。

对硫化胶的物理机械和动态性能研究表

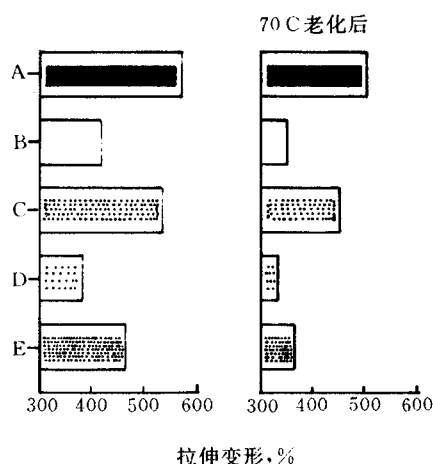


图3 含液态烃类树脂硫化胶的拉伸变形

A—用石油制造的苯酚改性 C_9 烃类树脂; B—用石油制造的未改性 C_9 烃类树脂; C—苯并呋喃-茛树脂; D—环烷操作油; E—芳烃操作油

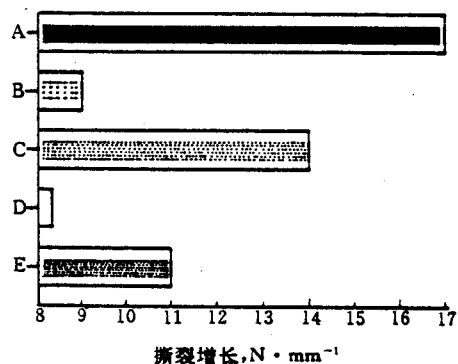


图4 含液态烃类树脂硫化胶的抗撕裂增长性

图注同图3

明,含有单一环烷油配方,通过将烃类树脂加入到环烷油中,其结果接近于含芳烃操作油的胶料(见表4)。对比芳烃类操作油,可以观察到采用某些烃类树脂与环烷油并用的胶料的部分性能得到改善。特别有意义的是,与芳烃操作油相比,含液态非改性芳烃树脂的硫化胶的湿路面抓着力相同,但滚动阻力却较低。

(下转第 290 页)

(上接第 288 页)

表 4 含液态烃类树脂硫化胶的物理
机械和动态性能

烃类树脂	滚动 阻力	湿路面 抓着力	高速 性能
用石油制造的苯酚改性 C ₉ 树脂	—	— —	(+)
用石油制造的未改性 C ₉ 树脂	++	++	++
苯并呋喃-茚树脂	0	++	(+)
环烷操作油	+	— —	+
芳烃操作油	—	+	0

注:0—平均;+—优于0;+—优于(+);+(+)—优于+;++—优于+(+);—一次于0;—(—)一次于一;—一次于一(—)

译自英国“Tire Technology International 1994”,P106—110