

橡胶用树脂补强材料及其作用

蒲启君

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:介绍几种橡胶用树脂补强材料(包括苯酚-甲醛树脂、妥尔油和腰果油改性苯酚-甲醛树脂以及 C₉ 石油树脂)的化学结构特征、作用及主要用途等。这些树脂都是在硫化前具有软化剂、增塑剂和增粘剂作用,硫化后具有补强剂作用,这种补强作用归因于其热反应性质。

关键词:苯酚-甲醛树脂;妥尔油;腰果油;改性;C₉ 石油树脂;橡胶补强

中图分类号:TQ330.38+7 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2013)01-0052-06

橡胶制品高力学性能(如强度、硬度、耐磨性等)的获得,历来被认为是由于添加了补强材料炭黑,因此,炭黑始终是橡胶加工业的主材料。随着橡胶加工技术的进步,有关炭黑的制造技术、品种品类、应用技术及其理论研究,都达到了很高的水平。

众所周知,一些高模量、高硬度或高耐磨胶料,如轮胎的胎面胶或胎圈胶,都需要添加超常规量(50份或以上)的炭黑。这样高用量炭黑炼胶所需的高负荷会给加工带来危险。在这种情况下,如果配加 10~20 份有机补强材料,部分替代炭黑,不仅可以获得比高用量炭黑更好的力学性能,而且还因树脂兼具软化剂和增塑剂功能,可以降低加工温度,确保胶料混炼的安全性和质量均一性。

正如 60 年前有人预言的那样,树脂将成为橡胶工业的重要材料。如今在橡胶加工的硫化、补强、增粘、增塑、粘合等核心技术中,都离不开具有各种特征结构和特定功能的树脂化学品。

1 概念

树脂材料按化学结构可分为线型甲阶、支型乙阶和体型丙阶树脂;按商品性能,特别是酚醛树脂,可分为热反应性或热固性树脂和非热反应性或热塑性树脂;按化学原理可分为酸催化和碱催

化缩合树脂;按熟化过程可分为一步法和两步法树脂。这些概念的区分关键在于制造方法,即取决于酚的结构、酚醛比例和工艺技术。

对于多官能酚,如苯酚、间甲酚或间苯二酚,与醛缩合,都可以生成具有热反应性或热固性的树脂。这类树脂最终完成熟化,通常要按两步法进行:首先由化工厂工艺工程师将酚与限量的醛完成第 1 步缩合反应,生产出具有热塑性的商品;然后再由橡胶厂配方工程师将这种经预缩合的热塑性树脂用作补强剂,并在胶料配方中补加能释放亚甲基的交联剂六亚甲基四胺(HMT),并在硫化温度下完成第 2 步缩合反应,生成热固性树脂,这就是通常所说的两步法热反应性树脂。可以注意到,化工厂提供的前段树脂又称预缩合树脂,具有继续反应能力,如市售补强树脂。

但是对于多官能酚,如苯酚,在控制酚醛摩尔比小于 1 时,也可以采用一步法生产出热反应性或热固性树脂,这类树脂通常为糊状或树脂水溶液,当用作胶粘剂时,无需再追加甲醛,只需在热作用下就能完成固化反应,这就是通常所说的 resol 树脂。

与之相反,如果用二官能酚,如对位烷基酚,与醛缩合,通常采用一步法就能完成最终树脂熟化反应,常称为一步法树脂或非热反应性树脂,即 novolak 树脂。一步法树脂具有热塑性,没有继续反应能力,在橡胶工业中被广泛用作增粘剂、增塑剂或软化剂,如市售增粘树脂。

从分子结构分析,酚与醛缩合成的羟甲基酚

作者简介:蒲启君(1940—),男,四川绵阳人,北京橡胶工业研究设计院教授级高级工程师,从事橡胶助剂的研发工作,现任上海彤程化工集团 R&D 技术顾问。

是酚醛树脂中最低级的单元树脂。这种单元树脂具有较强的反应活性,称为 A 阶树脂,无需催化劑即可自行脱水,增加相对分子质量。单元树脂经重复串联成的线型结构称为 B 阶树脂,其典型结构如二官能对位烷基酚醛树脂。橡胶用补强树脂,即两步法树脂,最终树脂化成为网络结构,可以称为 C 阶树脂或体型树脂。应当说对橡胶用酚醛树脂结构的这种分析是比较牵强的,因为橡胶工业用的酚醛树脂相对分子质量并不高。但是,其理论、技术和经验都是可以借鉴的。

2 苯酚-甲醛树脂

2.1 一步法树脂

化学原理:在苯酚与甲醛摩尔比小于 1 和碱

催化作用下,制得的树脂水溶液或糊状物称为热固性树脂的 A 阶树脂,如用氢氧化钠作催化剂时生成的树脂水溶液;用氢氧化铵作催化剂时生成不溶于水但可溶于溶剂的树脂。这种一步法苯酚-甲醛树脂可以作为商品出售,无需补加甲醛,可以经加热完成树脂熟化反应,成为热固性的 C 阶树脂。

化学反应过程如图 1 所示。

主要用途:一步法苯酚-甲醛树脂为水溶性产品,呈糊状或溶液,固体质量分数为 0.5 ± 0.05 ,游离酚质量分数不大于 0.1,主要用于模塑、层压、复合材料的粘合剂;阻燃、耐热、耐腐蚀材料表面处理剂或填充料;涂料或油墨的胶粘剂或耐磨剂组分。

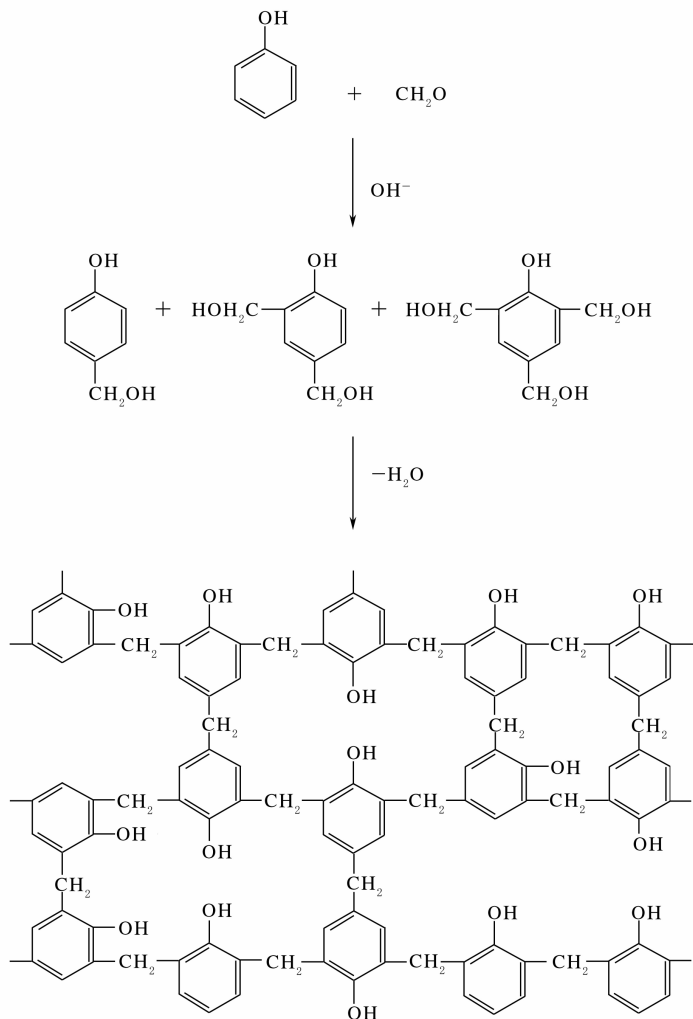


图 1 一步法苯酚-甲醛树脂的化学反应过程

2.2 两步法树脂

化学原理:该类树脂的第1步反应由化工厂完成。在苯酚与甲醛摩尔比大于1和酸或碱催化作用下,经缩合反应,生产出具有热塑性的可溶性酚醛树脂固态产品。由于醛用量有限,是一种预缩合酚醛树脂,相对分子质量较小。第2步反应

由橡胶厂完成。当用作橡胶补强剂时,配方工程师配加亚甲基给予体 HMT,在硫化温度下再发生亚甲基交联和脱胺作用,完成最终树脂熟化反应,形成具有补强橡胶力学性能的体型树脂网络结构。

化学反应过程如图2所示。

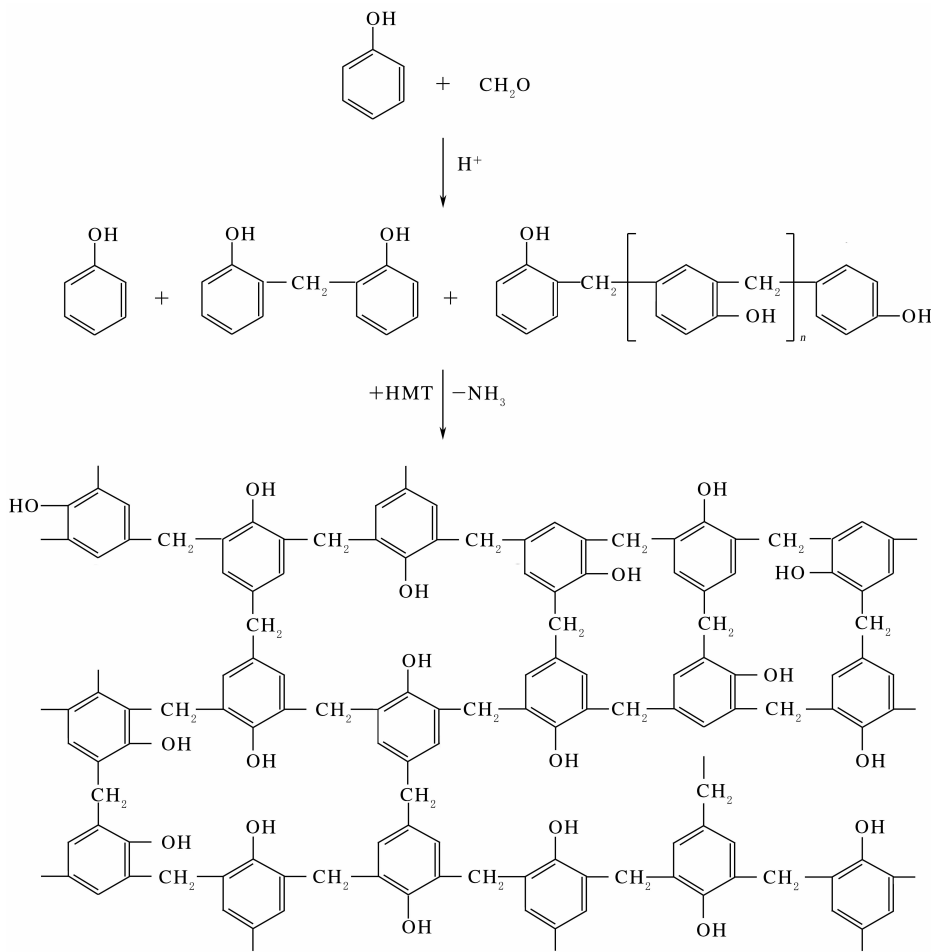


图2 两步法苯酚-甲醛树脂的化学反应过程

结构性能:由制造商提供的两步法苯酚-甲醛树脂,其软化点为 $95 \sim 105\text{ }^{\circ}\text{C}$,硫化前具有软化剂、增塑剂和增粘剂作用,在硫化过程中与交联剂作用,发生三维树脂化反应,生成硫化胶中的第二固相。这种三维树脂化反应与橡胶弹性体发生的硫桥交联反应无关。经树脂补强的炭黑硫化胶在结构上可以看成是由橡胶相和树脂相组成的双相网络穿插结构。这种三维树脂结构对硫化胶具有增硬、补强作用,有利于提高耐磨、抗撕裂性能并降低伸长率,是轮胎和橡胶力学制品最需要的。

主要用途:用作橡胶补强材料时,通常用量为 $10 \sim 20$ 份,同时配合树脂用量 8% 的交联剂 HMT。树脂在混炼前段加入,以发挥树脂的软化或增塑功能;交联剂在混炼后段加入,以确保混炼安全。该类补强树脂用于轮胎胎圈和胎面,矿山输送带以及各种耐磨、增硬橡胶制品。

3 妥尔油改性苯酚-甲醛树脂

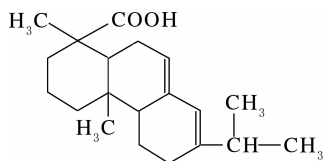
普通苯酚-甲醛树脂可提高硫化胶的硬度和强度,但存在焦烧时间短、硫化胶脆性大以及加工

安全性差等缺陷。当然,这些不足可以通过配方手段来弥补。如果配用妥尔油改性苯酚-甲醛树脂作为橡胶补强剂,就不存在这些问题,因此妥尔油改性酚醛树脂成为广泛采用的有机补强材料之一。

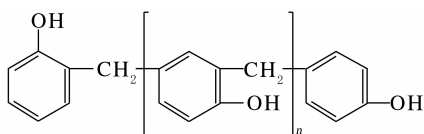
妥尔油本是纸浆厂木质纤维磺化工艺中回收的一种浮油,从中提取出部分松香酸和脂肪酸后,呈黑褐色粘稠油状液体,俗名浮油松香或软松香。按常规,妥尔油约含质量分数为 0.4 以上的松香酸(又名树脂酸)、质量分数为 0.4 的脂肪酸和质量分数为 0.1 的中性物,早就被用作橡胶工业传统的软化剂或增塑剂。

妥尔油的主要成分是不饱和松香酸,其结构中含有一个羧基和碳-碳不饱和双键,因此可以与醇发生酯化反应和与苯酚发生缩合反应,但与甲醛不会发生作用。妥尔油作为热反应性酚醛树脂的改性剂,主要是松香酸的不饱和键与酚醛树脂的酚羟基的聚合。

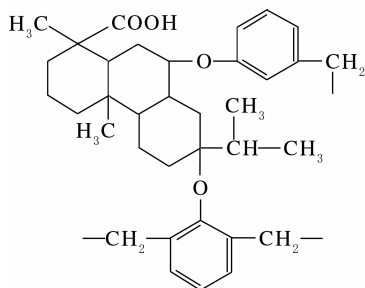
松香酸的化学结构:



苯酚-甲醛树脂的化学结构:



苯酚-甲醛树脂的酚羟基与松香酸的聚合结构:



经松香酸改性完成的一步法苯酚-甲醛树脂保持了热塑性质。在硫化温度下,可以通过追加的 HMT 的交联作用,完成第 2 步反应,生成具有

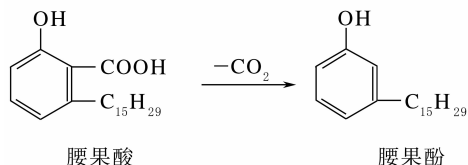
加强增硬功能的体型结构。

可以说妥尔油中的松香酸对酚醛树脂进行的是化学改性,也包括其中含有的脂肪酸,如 C_{18} 饱和硬脂酸、 C_{18} 单烯油酸、 C_{18} 双烯亚油酸以及 C_{16} 饱和棕榈酸等高级脂肪酸,对胶料加工的增塑作用和对硫化的活化作用。

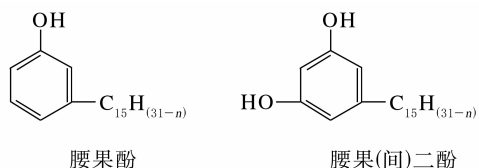
妥尔油改性苯酚-甲醛树脂用作橡胶补强剂时,硫化前具有软化剂、增塑剂和增粘剂作用,硫化后具有增硬补强作用。通常用量为 10~20 份,同时配合树脂用量 8% 的交联剂 HMT。树脂在混炼前段加入,以发挥树脂的软化和增塑功能;交联剂在混炼后段加入,以确保混炼安全。该类树脂用于轮胎胎圈和胎面,矿山输送带以及各种耐磨、增硬橡胶制品。

4 腰果油改性苯酚-甲醛树脂

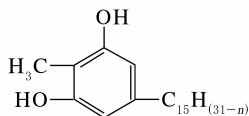
与妥尔油一样,腰果油 (Cashew nut shell liquid, 简称 CNSL) 也是一种改性酚醛树脂的天然产物。这种具有广泛工业前景的天然原料,是将腰果壳压榨出含主成分腰果酸的油状物,再经加热脱羧制得主成分为腰果酚 (Cardanol, 卡达酚) 的混合油状物。早在 1925 年, M. T. Harvey 发现,加热腰果油会显现固化性质,与醛作用可以生成具有增硬性的树脂物,并申请专利。1933 年,腰果酚的化学结构得到确认,是一种间位- C_{15} 直链烷基苯酚,在烷基上含有 $C_7=C_8$ 双键结构:



实际上, CNSL 是一种多酚的油状液体,主要成分如下:



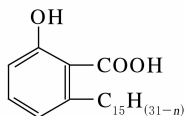
天然品:	1.2%	11.31%
工业品:	62.86%	11.25%



邻-甲基腰果(间)二酚

天然品: 2.04%

工业品: 2.08%

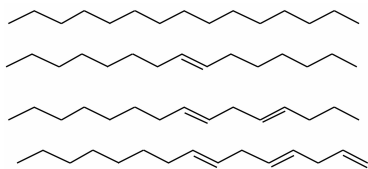


腰果酸(漆树酸)

64.93%

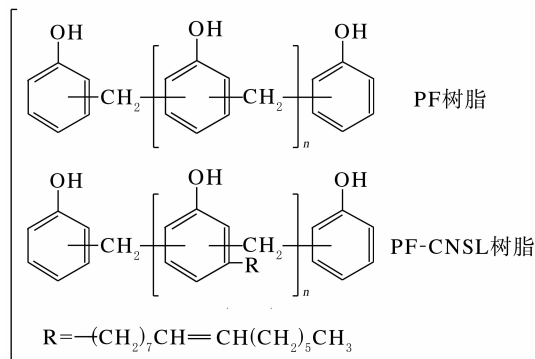
0%

以上4种结构均包含腰果酚,而且在CNSL苯环上都有十五碳烃基。烃基可以有以下4种结构:饱和基、一烯基、二烯基和三烯基。 n 值为0, 2, 4或6。碳-碳双键可以在8, 11或14碳位。



普通工业用腰果油除上述4种成分外,还含有约20%以上的聚合物。

由于腰果酚是间位烷基取代酚,烷基上含有碳-碳双键,是一种多官能酚,因结构的反应活性,如存储日久,可以自聚变质。腰果酚能与甲醛、多聚甲醛和六亚甲基四胺反应,是酚醛树脂最佳改性剂。如果将腰果油按常规用量(20%~35%)用作补强酚醛树脂的改性剂,其对硫化胶的增硬、增强效果更优于妥尔油。按腰果酚改性剂的用量,其改性树脂应是酚醛树脂与腰果油改性酚醛树脂的复合树脂:



可以看出,腰果油改性酚醛树脂具有热反应性质,腰果酚的长链烷基与树脂结为一体,既增加了树脂的变形性,又给加工胶料增添了软化和增塑功能。

腰果油改性酚醛树脂主要用作橡胶补强剂,硫化前具有软化、增塑和增粘作用,硫化后具有增

硬、补强作用。通常用量为8~20份,同时配合树脂用量8%的交联剂HMT。树脂在混炼前段加入,以发挥树脂的软化、增塑功能;交联剂在混炼后段加入,以确保混炼安全。该类树脂用于轮胎胎圈和胎面,矿山输送带以及各种耐磨、增硬橡胶制品。

腰果油改性树脂是橡胶用高效补强剂,等量条件下,其增强性比妥尔油改性树脂更高。

5 C₉石油树脂

石油树脂的组成主要是碳氢化合物,又称碳氢树脂。通常有以下4种形态产品。

(1)脂肪烃类:C₅石油树脂,如直链烃树脂;

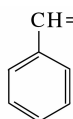
(2)芳香烃类:C₉石油树脂,如含苯乙烯、甲基苯乙烯、茚(或称苯并呋喃)、氧茚(俗称古马隆)等结构树脂;

(3)脂环烃类:环烃树脂,如聚双环戊二烯(DCPD)类树脂;

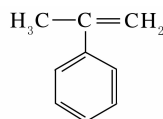
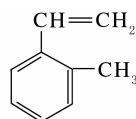
(4)芳香纯单体类:如聚 α -甲基苯乙烯树脂(poly AMS)和聚乙炔基甲苯(poly SM)。

C₉石油树脂与C₅石油树脂一样,同属橡胶工业用增粘剂。但是,由于橡胶加工通常有胶-胶贴合工艺,要求胶片具有良好的自粘性,特别是对于轮胎加工的成型粘性,只有高增粘性的烷基苯酚-甲醛树脂方可满足。石油树脂的增粘性相对较弱。不过,胶料配方工程师注意到,C₉石油树脂对硫化胶还是具有一定的补强作用。

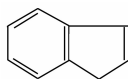
有关C₉石油树脂的补强作用,可以从C₉树脂的化学结构来了解。C₉石油树脂是以裂解乙烯的副产物C₉馏分为原料,采用冷聚或热聚工艺生产制得。C₉馏分的主要成分如下。



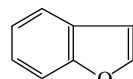
苯乙烯

 α -甲基苯乙烯

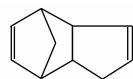
甲基苯乙烯



茚



氧茚

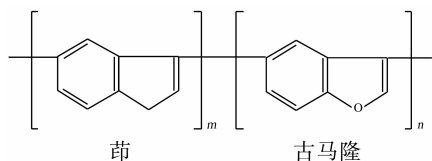


双环戊二烯

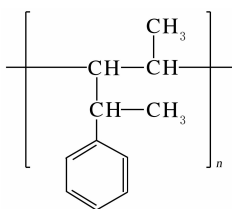
这些C₉馏分均具有碳-碳双键结构,容易在高温下热聚合或低温下催化聚合。聚合作用可

以在同结构单体之间发生,也可以在不同结构单体之间发生。通常将 C_9 石油树脂表述为如下两类形态树脂。

结构 1: 古马隆-茛树脂



结构 2: 聚烷基芳烃树脂或 C_9 萘烯树脂



聚烷基芳烃

从 C_9 石油树脂结构看到, 芳环含量高, 且含有 $C=C$ 双键。按聚合工艺不同, 现在的 C_9 石油树脂可分成低碘值冷聚 C_9 树脂和高碘值 C_9 树脂。

石油树脂, 前者 $C=C$ 双键含量低, 以增粘作用为主, 后者 $C=C$ 双键含量高, 除增粘作用外, 还兼具一定的补强硫化胶的作用。这种补强作用既表现在硫化温度下会发生自聚, 也可以通过硫桥交联, 发挥类橡胶作用, 这可以看作是 C_9 石油树脂具有一定补强性的化学原因。

6 结语

(1) 以上树脂型橡胶补强剂都有一个共同性质: 即硫化前具有软化剂、增塑剂和增粘剂作用, 硫化后具有补强剂作用, 这种补强作用应归因于其热反应性质。

(2) 酚醛型树脂具有在配加亚甲基给予体并在热硫化条件下最终完成补强树脂的三维结构的特征, 而决定补强能力的关键是控制配加树脂的质量及其与交联剂的比例。

(3) C_9 石油树脂具有的补强性来源于其芳烃的结构性、不饱和结构以及与硫的热反应活性。

收稿日期: 2012-07-23

一种高速铁路扣件减振(震)用低滞后微孔橡胶材料及其制备方法

中图分类号: TQ336.4⁺2; TQ333.4 文献标志码: D

(本刊编辑部 赵 敏)

由北京化工大学和江苏强维橡塑科技有限公司申请的专利(公开号 CN 101817957A, 公开日期 2010-09-01)“一种高速铁路扣件减振(震)用低滞后微孔橡胶材料及其制备方法”, 涉及的高速铁路扣件减震用低滞后微孔橡胶材料配方为: 三元乙丙橡胶(EPDM) 100, 纳米补强填料 40~80, 表面改性剂 8~16, 增塑剂 5~15, 防老剂

1~2, 化学发泡剂 2~4, 硫化剂/硫化助剂 10~20。其制备方法为: 将 EPDM、纳米补强填料和表面改性剂于高温高剪切条件下在密炼机中混炼均匀, 然后加入化学发泡剂、防老剂、增塑剂、硫化剂和硫化助剂, 于室温下在密炼机中进行常规混炼, 混炼均匀后进行预硫化, 预硫化条件为 120 °C/10 MPa×15 min, 然后进行发泡及硫化(硫化条件为 170 °C/10 MPa×20 min)得到微孔橡胶材料, 将微孔橡胶材料放入 150 °C 烘箱中后硫化 2 h 得到低滞后微孔橡胶材料。该产品动态

滞后现象减弱, 具有较低的动静刚度比、较高的力学性能以及耐疲劳性能。

复合橡胶健康跑道

中图分类号: TQ336.7 文献标志码: D

由揭东县康健体育器材有限公司申请的专利(公开号 CN 101822899A, 公开日期 2010-09-08)“复合橡胶健康跑道”, 涉及的复合橡胶健康跑道由上下两层复合构成, 上层为复合橡胶层(基本配方组分包括丁基橡胶、硅橡胶、氟橡胶、天然橡胶、硫化胶粉、瓷泥、硬脂酸、环烷油、水杨酰苯胺和酞菁蓝), 下层为再生橡胶层, 复合橡胶层与再生橡胶层厚度比为 1:(0.8~1.2)。配方中加入了硅橡胶和氟橡胶, 使该跑道具有良好的弹性、强度、韧性以及减震效果, 同时该跑道还具有良好的耐磨、防尘、阻燃、防静电、防霉、防腐、抗紫外线以及耐天候性能等, 且可以回收利用, 绿色环保安全。

(本刊编辑部 赵 敏)