

C₅ 石油树脂在橡胶中应用的探讨

刘燕生 秦铁武 黄 炜 傅静贞

(北京轮胎厂, 100085)

摘 要

将 C₅ 石油树脂应用于丁苯橡胶(SBR)和天然橡胶(NR)/顺丁橡胶(BR)并用胶中进行了全面性能试验。结果表明:国产和进口树脂的各项性能基本一致;适量加入树脂对胶料物理性能无明显影响;C₅ 树脂对胶料具有明显增粘效果,是一种值得大力推广的产品。

关键词: C₅ 石油树脂, 丁苯橡胶, 天然橡胶/顺丁橡胶并用胶, 粘性

1 前言

石油树脂是橡胶的一种加工助剂,国外已在丁苯橡胶(SBR)、顺丁橡胶(BR)、卤化丁基橡胶等合成橡胶中大量使用。石油树脂主要用于轮胎的内衬层胶、胎体胶、胎冠胶、胎侧胶、钢丝帘布胶等许多胶料中^[1~3],与其它增粘树脂相比,具有综合性能好、价格低廉等优点。我国对石油树脂的研制工作开展不多^[4],只是近几年为适应引进子午线轮胎生产线的需要,脂肪烃类 C₅ 石油树脂、芳香烃类 C₉ 石油树脂和碳氢树脂的混合物(C₅₊₉ 石油树脂)等三种石油树脂才列入化工部原材料国产化攻关项目,其中 C₅ 石油树脂已由中国科学院化学研究所研制成功,并投入工业化生产^[5,6]。本文对国产和进口的脂肪烃 C₅ 石油树脂在 SBR 和天然橡胶(NR)/BR 并用胶中的应用进行了探讨。

2 试验

2.1 试验用树脂

试验用树脂:埃克森(EXXON)公司在日本生产的 ES-COREZ 1102 C₅ 石油树脂(简称树脂 A);山东淄博油漆厂生产的 C₅ 石油树脂(简称树脂 B);山东淄博南定化工厂生产的 C₅ 石油树脂(简称树脂 C)。

2.2 试验配方

①SBR 试验配方。SBR1500 100;硫黄

2.0;促进剂 DM 1.5;促进剂 DPG 0.4;氧化锌 5.0;硬脂酸 1.5;炭黑 N330 50;芳烃油 4.0;防老剂 RD 0.5;防老剂 4010NA 1.0;C₅ 石油树脂 变量变品种。

②NR/BR 并用胶试验配方。NR 50;BR 50;硫黄 2.0;促进剂 NOBS 0.8;氧化锌 3.0;硬脂酸 2.0;高耐磨炭黑 50;芳烃油 7.0;防老剂 RD 1.0;防老剂 4010NA 1.0;C₅ 石油树脂 变量变品种。

③试验方案。C₅ 石油树脂的试验方案及配方编号如表 1 所示。

表 1 试验方案及配方编号

项 目	空白	树脂 A		树脂 B		树脂 C	
SBR 配方编号	S ₀	SA ₁	SA ₂	SB ₁	SB ₂	SC ₁	SC ₂
树脂用量,份	0	3	6	3	6	3	6
NR/BR 配方编号	O ₁	A ₁ , A ₂ , A ₃		B ₁ , B ₂ , B ₃		C ₁ , C ₂ , C ₃	
树脂用量,份	0	2, 4, 6		2, 4, 6		2, 4, 6	

2.3 测试方法

各项物理性能均按相应国家标准进行测定。

胶料的自粘性试验是在通用材料试验机上进行的,其方法如下:在 160×320mm 开炼机上以 1:1 的速比将混炼均匀的胶料包辊后出片,试片厚度为 2±0.2mm,每组三片,包辊面为试验面,下片后用含有遮光剂的塑料垫布贴好,然后在胶料背面用氧化锌白

胶布粘贴,剪成与白胶布同样宽(25mm)的长约 120mm 的胶片。在一定温度和湿度条件下存放一定时间后,试样一端留 25mm 垫布以便剥离用,揭去余下的垫布,将两面对贴,并用压辊辊压。根据不同的停放要求停放后,用试验机夹具夹住两胶片以 100mm/min 的速度进行剥离试验。

3 结果与讨论

3.1 化学试验结果分析

对三种不同产地的 C₅ 石油树脂进行了化学检验和红外光谱分析,结果如表 2 所示。从表 2 可以看出,三种树脂的各项指标基本相同。树脂的软化点是一个非常重要的特征指标,直接影响炼胶工艺。C₅ 树脂的软化点典型值为 100℃,而三种不同产地的树脂基本上达到要求,能满足密炼机的混炼条件。碘值是表征树脂不饱和度的一个重要参数,直接影响硫化和老化性能,其典型值为 120g/100g,三种树脂的碘值处在同一水平上。水溶性酸碱试验表明,三种树脂均为中性,对胶料的硫化速度无影响。

红外光谱分析是在波数 600~4000cm⁻¹ 内观察的。三种树脂的谱图基本重叠,表明树脂的成分相似,只有树脂 B 在 700cm⁻¹ 处出

现一个小峰,这是由苯环骨架伸缩振动造成的,说明生产用原料可能未经提纯,含有少量苯乙烯。

表 2 C₅ 石油树脂的化学分析

项 目	树脂 A	树脂 B	树脂 C
外观	浅黄色片状	黄色块状	黄色片状
软化点, C	106	99	97
80 C 热失重, %	0.12	0.18	0.11
灰份, %	0.08	0.09	0.09
水溶性酸碱	中性	中性	中性
碘值, g/100g	120	115	116
红外光谱*	符合标准	基本符合标准	符合标准

* 系指与标准谱图相比。

3.2 C₅ 石油树脂在 SBR 中的应用

将三种 C₅ 石油树脂应用于 SBR 的同一配方,并在同一试验条件下进行有关参数测试,以观察其工艺性能和硫化特性,试验结果如表 3 所示。由表 3 可见,三种 C₅ 石油树脂对 SBR 的工艺性能和硫化特性的影响基本上是一致的。随着树脂用量的增加,门尼粘度下降,有利于胶料的混炼、压延和压出。胶料的最小转矩(*M_L*)和最大转矩(*M_H*)随着树脂用量的增加而下降, (*M_L*)下降有利于改善胶料的加工性能, (*M_H*)下降则说明对胶料的定

表 3 C₅ 石油树脂对 SBR 工艺性能和硫化特性的影响

性 能	配 方						
	S ₀	SA ₁	SA ₂	SB ₁	SB ₂	SC ₁	SC ₂
<i>ML</i> (1+4)100℃	105	99	86	99	89	96	91
门尼焦烧(127℃), min	20.0	19.5	20.0	19.5	20.5	20.5	20.5
硫化特征(151℃)							
<i>M_L</i> , kN·m	10.5	10.0	8.3	9.5	8.8	9.0	8.8
<i>M_H</i> , kN·m	35.5	34.0	33.0	36.0	33.8	34.4	34.0
<i>t</i> ₁₀ , min	8.5	8.5	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
<i>t</i> ₉₀ , min	29.0	29.0	28.5	28.0	28.0	28.0	28.0

伸应力有影响,可使胶料定伸应力下降。

树脂对 SBR 物理性能的影响如表 4 所示。从测试结果来看,三种树脂对物性的影响是一致的。

表 5 给出了 C₅ 石油树脂在不同条件下对 SBR 胶料粘合力的影响。从表 5 可以看出,三种 C₅ 石油树脂对胶料粘性的影响非常一致。随着树脂用量的增加,混炼胶的粘性增

表 4 C₅ 石油树脂对 SBR 胶料物理性能的影响

性 能	配 方						
	S ₀	SA ₁	SA ₂	SB ₁	SB ₂	SC ₁	SC ₂
邵尔 A 型硬度,度	64	68	66	68	68	69	68
拉伸强度,MPa	25.9	25.8	26.2	28.8	28.2	28.9	29.2
300%定伸应力,MPa	16.5	16.1	12.8	16.1	14.7	15.9	14.1
100%定伸应力,MPa	2.1	2.2	2.0	2.2	2.1	2.3	2.2
扯断伸长率,%	430	430	500	450	470	460	480
扯断永久变形,%	10	14	14	12	14	12	14
撕裂强度,kN/m	40	36	48	38	44	42	47
回弹值,%	54.0	51.7	50.0	50.0	51.5	52.0	49.5
生热,℃	—	14.0	14.5	13.0	13.5	13.0	12.0
100℃×24h 老化后							
邵尔 A 型硬度,度	70	72	70	72	72	70	70
拉伸强度,MPa	21.7	23.7	23.3	27.3	26.6	23.6	23.6
扯断伸长率,%	300	330	380	380	390	380	350
100%定伸应力,MPa	3.5	3.5	3.4	3.6	3.7	3.3	3.7
撕裂强度,kN/m	33	32	36	32	35	31	34
回弹值,%	58.2	56.0	55.2	56.2	55.8	56.2	54.0

加;随着胶料停放时间的延长,粘合力仍能保持在一定水平上。

表 5 不同条件下树脂对 SBR 胶料粘合力的影响

树脂用量,份	单位:kN/m			
	停放时间,h			
	3	24	72	96
0	0	0	0	0
3	0.40	0.38	0.47	0.60
6	0.95	0.90	0.81	0.97

3.3 C₅ 石油树脂在 NR/BR 并用胶中的应用

三种 C₅ 石油树脂对 NR/BR 并用胶的工艺和硫化特性的影响如表 6 所示。从表 6 可以看出,三种石油树脂对并用胶工艺性能和硫化特性的影响是一致的。随着树脂用量的增加,胶料门尼粘度下降。硫化速度与树脂用量关系不大。

C₅ 石油树脂对 NR/BR 并用胶物理性能的影响如表 7 所示。这是胶料在最佳硫化点的

表 6 C₅ 石油树脂对 NR/BR 并用胶工艺和硫化特性的影响

性 能	配 方									
	O ₁	A ₁	A ₂	A ₃	B ₁	B ₂	B ₃	C ₁	C ₂	C ₃
ML(1+4)100℃	56	56	52	53	54	52	50	57	51	51
塑性值(华莱氏)	56.8		42.6			42.4			44.0	
硫化特性(185℃)										
t ₃₀ ,s	115	116	114	117	118	114	120	117	116	115
t ₆₀ ,s	136	139	136	140	140	137	144	141	139	136
M _L ,kN·m	7.9	—	6.7	—	—	7.0	—	—	7.3	—
M _H ,kN·m	30.0	—	27.6	—	—	28.2	—	—	28.7	—
硫化特性(151℃)										
t ₁₀ ,min	10.0	11.0	10.0	11.0	11.0	10.5	10.0	11.0	11.0	10.0
t ₉₀ ,min	18.0	18.0	17.5	18.5	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	17.5
M _L ,kN·m	4.5	4.0	4.1	3.8	4.5	4.2	3.5	4.0	4.2	4.0
M _H ,kN·m	31.0	31.0	30.2	27.0	30.8	30.5	27.0	31.5	31.0	29.2

表 7 C₅ 石油树脂对 NR/BR 并用胶料物理性能的影响

性 能	配 方									
	O ₁	A ₁	A ₂	A ₃	B ₁	B ₂	B ₃	C ₁	C ₂	C ₃
邵尔 A 型硬度,度	66	62	62	60	64	64	61	65	64	62
拉伸强度,MPa	20.5	20.6	21.2	20.4	20.5	21.5	18.9	19.2	21.0	21.9
扯断伸长率,%	500	540	530	600	560	600	550	530	600	610
300%定伸应力,MPa	11.1	10.2	8.1	8.1	9.6	9.1	8.0	9.4	8.7	8.7
100%定伸应力,MPa	2.7	1.8	1.6	1.6	2.0	2.0	1.6	1.9	1.7	1.7
扯断永久变形,%	16	18	22	22	18	20	22	18	20	22
撕裂强度,kN/m	93	95	91	88	91	83	91	89	86	93
回弹值,%	52.3	—	52.7	52.2	—	52.7	53.0	—	52.0	53.7
100℃×48h 老化后										
邵尔 A 型硬度,度	73	70	69	68	70	70	69	70	70	66
拉伸强度,MPa	11.7	15.8	14.5	14.7	14.8	14.7	14.6	15.41	15.0	12.1
扯断伸长率,%	230	310	350	320	320	300	300	330	340	310
300%定伸应力,MPa	—	15.3	13.0	14.0	14.7	14.7	14.6	14.0	13.4	12.0
回弹值,%	56.0	—	54.7	54.5	—	54.8	56.6	—	54.3	55.2
撕裂强度,kN/m	54.0	65.0	63.0	71.0	58.0	55.0	60.0	63.0	57.0	62.0
屈挠 30 万次,老化前/后变形	无/A 级	无/无	无/无	无/无	无/无	无/无	无/无	无/无	无/无	无/无

试验结果,表明了三种树脂对胶料物性的影响是一致的。随着树脂用量的增加,老化前后的胶料硬度降低;与无树脂胶料相比,老化前拉伸强度无变化,但老化后的拉伸强度得到改善,老化前的扯断伸长率和扯断永久变形增加,定伸应力下降;老化后撕裂强度有所改善;树脂用量对胶料屈挠龟裂性能无明显影响,两者相关性不大。

应用最佳硫化条件下的硫化橡胶样品,在高温条件下也进行了物理性能测试,结果如表 8 所示。表 8 结果表明,C₅ 石油树脂加入胶料中在高温条件下对胶料物理性能无明显影响,仅扯断伸长率略有增大,300%定伸应力略有下降。

表 8 NR/BR 并用胶料在 100℃ 下的物理性能

性 能	配 方			
	O ₁	A ₂	B ₂	C ₂
拉伸强度,MPa	12.4	12.2	12.7	12.6
扯断伸长率,%	445	496	474	487
300%定伸应力,MPa	8.0	6.8	7.6	7.5
100%定伸应力,MPa	2.5	2.1	2.5	2.3
撕裂强度,kN/m	51.5	51.4	53.3	51.5

表 9 给出了树脂用量为 4 份时不同停放时间的粘合强度对比数据,三种树脂粘合性能的变化趋势是相同的,胶料停放 5 天后仍保持一定的粘合强度。

表 9 停放时间对 NR/BR 并用胶料粘合强度的影响 单位:kN/m

停放时间,h	配 方			
	O ₁	A ₂	B ₂	C ₂
3	1.0	1.5	1.3	1.6
24	—	1.6	1.4	1.5
48	—	1.6	1.5	1.6
96	—	1.4	1.3	1.4

在进行基本性能试验的基础上,还在子午线轮胎的胎侧胶中加入 3 份 C₅ 石油树脂进行了实际应用试验。经过两年多的使用,其粘合效果是比较理想的,胎侧胶与胎体的剥离强度比未加树脂时增加 80%。由于增加了未硫化胶之间的互粘性,减少了汽油的使用量,也减少了胎侧脱层和起泡的可能性。

4 结论

(1)进口和国产的 C₅ 石油树脂各项化学

和物理性能以及红外光谱图基本一致,国产C₅石油树脂可替代进口C₅石油树脂。

(2)胶料中加入C₅石油树脂后,可改善其工艺加工性能,增加胶料的互粘性,对硫化特性和产品的最终性能无明显影响。C₅石油树脂在SBR中适宜用量为3~6份,在NR/BR中适宜用量为2~4份。C₅石油树脂与其它增粘树脂相比,具有增粘效果好、价格低等优点,是一种适于大量推广使用的产品。

参考文献

- [1]O'Connor, F. M. and Sliger, J. L., Rubber World, 183[1], 19(1983).
- [2]Hkirhloff 等,第六届澳大利亚橡胶工艺协会论文(1983.10)。
- [3]JAPAN 昭 58-13647(1981)。
- [4]方世壁,高分子通讯,〔1〕,14(1989)。
- [5]“C₅石油树脂”样本,淄博油漆厂。
- [6]“C₅石油树脂”样本,淄博南定有机化工厂。

(收稿日期:1993-01-30)

Application of C₅ Petroleum Resin in Rubber Compound

Liu Yansheng, Qin Tiewu, Huang Wei and Fu Jingzhen

(Beijing Tyre Factory, Beijing)

Abstract

A comprehensive test is carried out with C₅ petroleum resin used in the blend of SBR, NR and BR. The result shows that the domestic resin is quite similar to the imported one in the properties, the addition of appropriate level of resin gives no significant effect on the physical properties of the compound; C₅ resin gives a significant effect on the adhesion of the compound and is a product worth introducing widely.

Keywords: C₅ petroleum resin, SBR, NR/BR blend, adhesion

(上接第85页)

Study of RTV Systems for ECH-AGE

Yang Jihuo

(Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei)

Abstract

As epichlorohydrin-allyl glycidyl ether (ECH-AGE) copolymer contains unsaturated double bonds at its molecular chain side groups, four systems of 1) thioacetamide/acc. TMTD, 2) peroxide/bis maleimide, 3) triethylenetetramine/acc. NA-22 and 4) triethylenetetramine/acc. TMTD were selected for self-vulcanisation at room temperature, and better results obtained. Thioacetamide/acc. TMTD was the most efficient for RTV, while peroxide/bis-maleimide was faster in cure rate.

Keywords: RTV, epichlorohydrin-allyl glycidyl ether (ECH-AGE), swelling.