

酚醛清漆补强树脂

Bonnie L. Stuck 等著 黄小安编译 涂学忠校

酚醛树脂在轮胎工业中用作增粘剂、补强剂和硫化剂已有相当长的历史了。在大多数要求高粘性的胶料中往往都采用了酚醛增粘剂。而酚醛补强树脂主要用于刚性和硬度要求很高的胶料中,尤其常用于胎面部位(胎冠和胎面基部)和胎圈部位(三角胶和耐磨胶料)。酚醛硫化树脂用于硫化轮胎 IIR 硫化胶囊。

酚醛树脂主要分为两大类:酚醛清漆树脂和可溶性酚醛树脂。酚醛清漆树脂由苯酚和甲醛在酸性条件下反应制得(见图 1)。其中苯酚可以是烷基酚或苯酚与烷基酚的混合物。制备酚醛清漆树脂时甲醛与苯酚的摩尔比小于 1。酚醛清漆树脂具有热塑性,当温度升高时有软化现象。增粘和补强树脂是用不同结构的酚醛清漆树脂制得的。一般而言,增粘树脂具有线型结构而补强树脂为支链结构。补强树脂必须用一种亚甲基给予体如 HMT(六亚甲基四胺)或 HMMM(六甲氧基甲基三聚氰胺)进行固化,使其具有热固性从而起到补强作用。

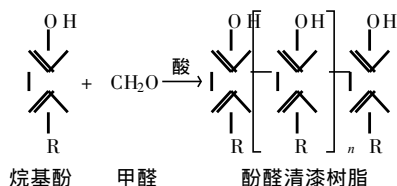


图 1 酚醛清漆树脂反应流程

可溶性酚醛树脂由酚和醛在碱性条件下反应制得(见图 2),所采用的苯酚为烷基酚,甲醛与烷基酚的摩尔比大于 1。可溶性酚醛树脂具有热反应性。粘合树脂和硫化树脂是用不同结构的可溶性树脂制得的。轮胎 IIR 硫化胶囊常用这种树脂来硫化,因为它可使 IIR 硫化胶具有很好的耐热和耐蒸汽性能。

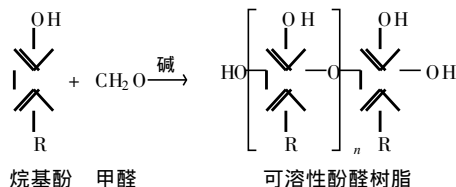


图 2 可溶性酚醛树脂反应流程

1 酚醛清漆补强树脂

要求高硬度和刚性的胶料如果仅依靠炭黑和白炭黑补强,往往由于炭黑或白炭黑用量过大而难以加工。此时可用酚醛清漆树脂和亚甲基给予体(如 HMT)替代一部分补强填料来改善加工性能,同时胶料的硬度和刚性也不会降低,甚至可能提高。胶料加工性能的改善是由于配入的酚醛清漆树脂具有热塑性,在胶料加工温度下能够塑化,而在胶料硫化过程中又能与 HMT 或 HMMM 等亚甲基给予体交联起到补强作用。由于酚醛树脂、亚甲基给予体体系硫化时产生的是永久性交联结构,因此在高温下也具有补强性能,而其它一些树脂,如高苯乙烯树脂并不发生交联,在高温下有软化现象(见表 1)。

表 1 酚醛补强树脂的优点

补强体系	优点
酚醛补强树脂/亚甲基给予体	加工温度下可流动
高用量补强填料	粘度很高,加工性能差
酚醛补强树脂/亚甲基给予体	永久性交联,高温下也能保持硬度不变
高苯乙烯树脂	高温下不能保持硬度不变

在胶料中配入酚醛清漆补强树脂,它与亚甲在给予体交联后能提高大多数硫化胶的硬度、刚性、抗撕裂性能、耐磨性能、拉伸强度和定伸应力。酚醛补强树脂与轮胎中的各种聚合物(如 SBR, BR, EPDM, IIR 和 NR)具

有很好的相容性 ,用量可多达 20份。

(2)用其它酚替代反应物中一部分甲酚 ;

(3)改变缩聚反应催化剂类型可以调整产物中线型与支链型树脂的比例。

2 树脂的改性

酚醛清漆树脂可通过以下方式进行改性:

本研究采用高填充量三角胶配方对表 2 (略)中的化学改性剂效果进行了评价。表 3 列出了本文拟评价的各种树脂。

(1)用其它酚或非酚物质替代反应物中一部分苯酚;

表 3 本文评价的各种树脂

标 号	环球软化点 /℃	改性类型
对照组		
R7559P	96	烷基酚商品树脂
BR改性树脂		
X R14593C A	92	烷基酚改性,含有低含量的端羟基 BR
X R14593CC	99	烷基酚改性,含有高含量的端羟基 BR
甲酚 / 糠如果油改性树脂		
X R14588X C	02	甲酚 / 糠如果油改性 (低含量 糠如果油)
X R14588XD	101	甲酚 / 糠如果油改性 (中等含量 糠如果油 ,低含量甲酚)
X R14588X A	100	甲酚 / 糠如果油改性 (中等含量 糠如果油)
X R14588A	101	甲酚 / 糠如果油改性 (高含量 糠如果油)
X R14588XB	96	甲酚 / 糠如果油改性 (高含量 糠如果油)
妥尔油改性树脂		
X R14612A	99	妥尔油改性 (低含量妥尔油)
X R14612B	106	妥尔油改性 (中等含量妥尔油)
X R14612C	101	妥尔油改性 (高含量妥尔油)
二环戊二烯改性树脂		
X R14603	99	二环戊二烯改性

3 胶料配方

各种树脂均以 15份的用量配入高硬度胎圈三角胶胶料中进行评价,以 HMT为亚甲基给予体 ,配方见表 4

表 4 高硬度胎圈三角胶配方 份

组 成	用 量	组 成	用 量
Ⅱ 烟胶片	60	氧化锌	7. 00
BR1200	40	酚醛树脂	15. 00
低结构高耐磨炭黑		HMT %	3. 75
N 326	80	促进剂 NOBS	0. 80
芳烃油	5. 00	不溶性硫黄 (95%)	2. 20
硬脂酸	1. 50	PV I (50%)	0. 60
防老剂 IPPD	1. 00	合计	216. 85

胶料一段混炼在密炼机里进行 ,密炼机参数如下:

容量 1. 85L;填充系数 0. 9;转速 50r /min; 初始温度 60~ 70℃。

加料顺序如下 (原表 5):

NR $\xrightarrow{0.5min}$ BR $\xrightarrow{0.5min}$ 氧化锌、硬脂酸

IPPD 油和一半炭黑 $\xrightarrow{0.5min}$ 剩余一半炭黑和树脂 $\xrightarrow{1.5min}$ 清扫 ,130或 160℃排胶

混炼几个胶料后 ,将这些胶料排出废弃 ,以使设备达到动态热平衡。胶料的一段混炼排胶温度除两个配方外都是 130℃。含有树脂 R7559P和 X P14588A的配方都设有不同的排胶温度 ,即 130和 162~ 167℃。排胶后在双辊开炼机上压片 ,并在开炼机上加入硫化剂和 HMT 本研究采用的试样厚 2mm,在 150℃硫化至 t_{90} ,试验方法见表 6 试验由法国 Vitry 的 LRCCP橡胶研究所进行。全套试

表 6 试验方法

项 目	TSO	NFT	ATFM	DIN
孟山都流变仪 (165℃,3度弧)	3417	43.015	D2084	53.529
ML(1+4)100℃	289	43.005	D1646	53.523
邵尔 A型硬度 /度	—	46.052	D2240	53.505
拉伸强度 /MPa	37	46.002	D412	53.504

验数据见表 7

4 邵尔 A型硬度

邵尔 A型硬度计试验结果见图 3 甲酚 磺如果油改性树脂配方的硬度最高 (588系 列), R7559烷基酚树脂和 BR改性的烷基酚 (593CA和 CC)树脂配方的硬度仅比高含量 磺如果油改性树脂低 2度, 妥尔油改性树脂 (612A~ C)和二环戊二烯改性树脂 (603)配 方的硬度最低。当一段混炼排胶温度从 130℃提高到 164℃时, R7559和 R588A 树 脂胶料的硬度也相应升高 2度

5 拉伸强度

拉伸试验结果见图 4 高含量磺如果油 改性树脂 (588A和 XB)、BR改性烷基酚树 脂 (593系列)和妥尔油改性树脂 (612系列) 配方的拉伸强度比 R7559对照组的烷基酚 醛树脂低,二环戊二烯树脂 (603)的拉伸强度 与对照组相近

6 扯断伸长率

扯断伸长率试验结果见图 5 在 72.2℃ 排胶温度下 R7559P树脂配方的扯断伸长率 最高,二环戊二烯树脂 (603)和低含量妥尔油 改性树脂 (612A)配方的扯断伸长率最低。提 高排胶温度,则 R7559树脂配方扯断伸长率 降低

7 50% 定伸应力

50% 定伸应力试验结果见图 6和 7

表 7 胶料性能

性 能	R7559		XR14593CA	XR14593CC	XR14588XC	XR14588XD	XR14588XA
	烷基酚商品		端羟基 BR		(甲酚)磺如果油		
	树脂		低	高	低	中	中
排胶温度 /℃	130	162~ 167	130	130	130	130	130
环球软化点 /℃	96	96	92	99	102	101	100
邵尔 A型硬度 /度	91	93	91	91	91	91	93
孟山都流变仪 (165℃,3度弧)							
ML /N° m	2.27	2.98	2.67	2.73	2.69	2.66	2.54
M _H /N° m	12.35	12.07	12.17	1.96	12.60	12.87	13.48
t ₈ /min	3.08	3.17	3.17	3.42	2.75	2.83	2.67
t ₉₀ /min	17.08	19.08	17.42	16.75	14.50	13.92	15.00
ML(1+4)100℃	96	107	101	107	111	110	109
应力-应变							
拉伸强度 /MPa	14.4	14.4	12.5	13.4	14.8	14.2	14.3
扯断伸长率 %	310	240	265	295	270	260	265
50% 定伸应力 (1 个周期) /MPa	4.21	4.06	3.97	3.55	4.24	4.03	4.27
50% 定伸应力 (15 个周期) /MPa	3.18	3.08	3.03	2.77	3.38	3.23	3.38
100% 定伸应力 /MPa	6.12	7.18	6.05	5.57	6.52	6.41	6.53
200% 定伸应力 /MPa	10.35	12.54	10.07	9.89	11.79	11.69	11.55

续表 7

性 能	XR14588A	XR14588A	XR14588XB	XR14612A	XR14612B	R14612C	XR14603
	(甲酚)横如果油			妥尔油		妥尔油	二环戊二烯
	高	高	高	低	中	高含量妥尔油	
排胶温度 /℃	130	162~ 167	130	130	130	130	130
环球软化点 /℃	101	100	96	99	106	101	101
邵尔 A 型硬度 度	93	95	92	86	87	84	84
孟山都流变仪 (165℃, 3 度弧)							
$M_L/N^{\circ} m$	2. 61	3. 21	2. 51	2. 73	2. 54	2. 62	2. 62
$M_H/N^{\circ} m$	13. 27	12. 98	13. 09	12. 44	11. 75	11. 53	11. 53
t_s/min	2. 42	2. 67	2. 58	3. 38	4. 5	5. 5	5. 5
t_{90}/min	14. 92	15. 83	14. 25	13. 58	14. 5	14. 42	14. 42
$ML(1+ 4)100^{\circ}C$	113	116	106	102	100	98	98
应力-应变							
拉伸强度 /MPa	13. 1	13. 6	13. 4	12. 4	13. 8	13. 5	13. 5
扯断伸长率 %	255	265	260	220	270	275	275
50% 定伸应力 (1 个周期) /MPa	4. 43	4. 60	4. 24	3. 57	3. 30	2. 84	2. 84
50% 定伸应力 (15 个周期) /MPa	3. 43	3. 51	3. 39	2. 91	2. 67	2. 35	2. 35
100% 定伸应力 /MPa	6. 53	6. 68	6. 26	6. 23	5. 91	5. 36	5. 36
200% 定伸应力 /MPa	10. 99	11. 10	11. 01	11. 59	10. 74	10. 29	10. 29

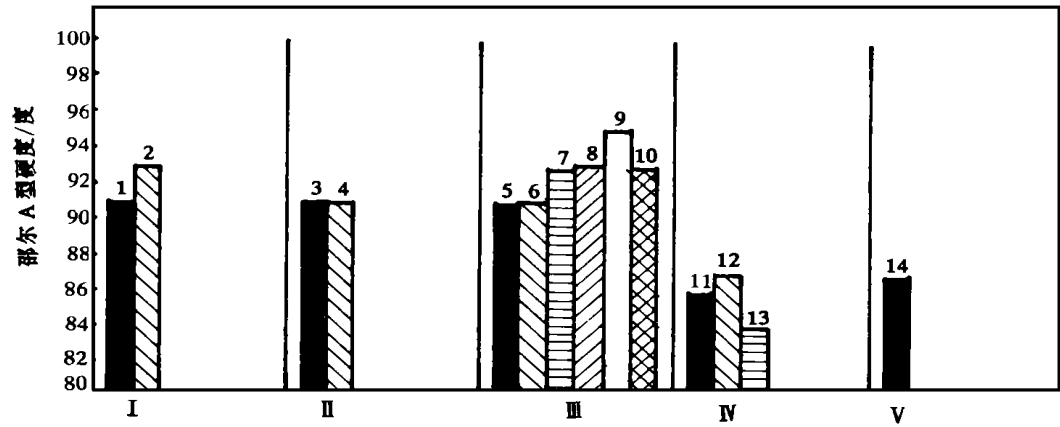


图 3 邵尔 A 型硬度

1— R7559(130), 2— R7559(164), 3— 593CA, 4— 593CC, 5— 588XC, 6— 588XD, 7— 588XA, 8— 588A(130), 9— 588A(164), 10— 588XB, 11— 612A, 12— 612B, 13— 612C, 14— 603; I — 烷基酚, II — BR 改性烷基酚, III — 横如果油改性树脂, IV — 妥尔油改性树脂, V — 二环戊二烯改性树脂

50% 定伸应力分别是 1 个应力-应变周期和 15 个应力-应变周期后测定的。甲酚/横如果油改性树脂组的 50% 定伸应力最高, 对照组 R7559P 烷基酚改性树脂仅稍次之, 而妥尔油改性树脂最低。在妥尔油改性树脂组内, 随着妥尔油用量的增大, 50% 定伸应力值下降。

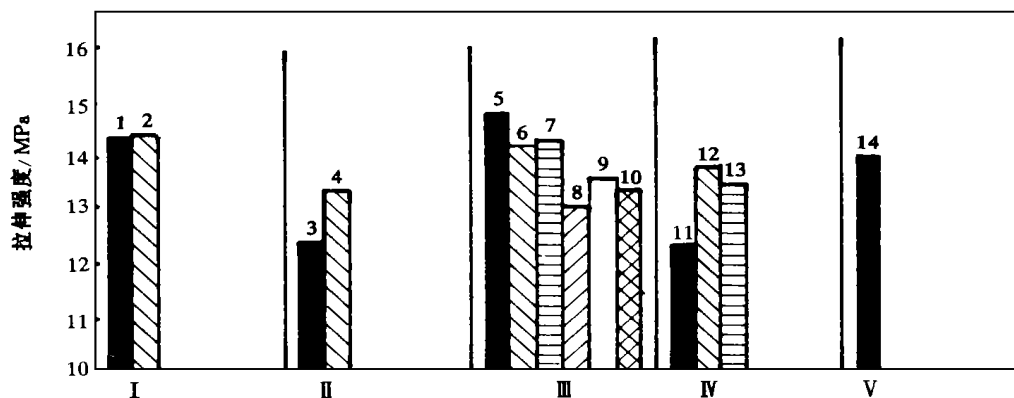


图 4 拉伸强度

注同图 3

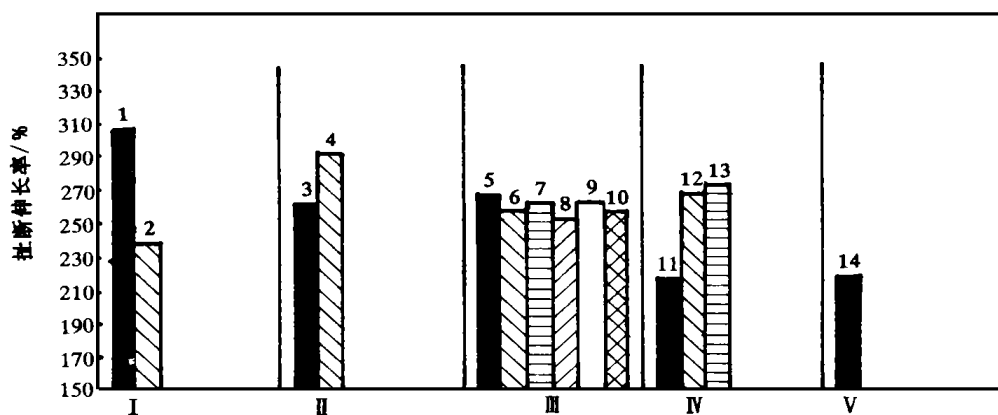


图 5 扯断伸长率

注同图 3

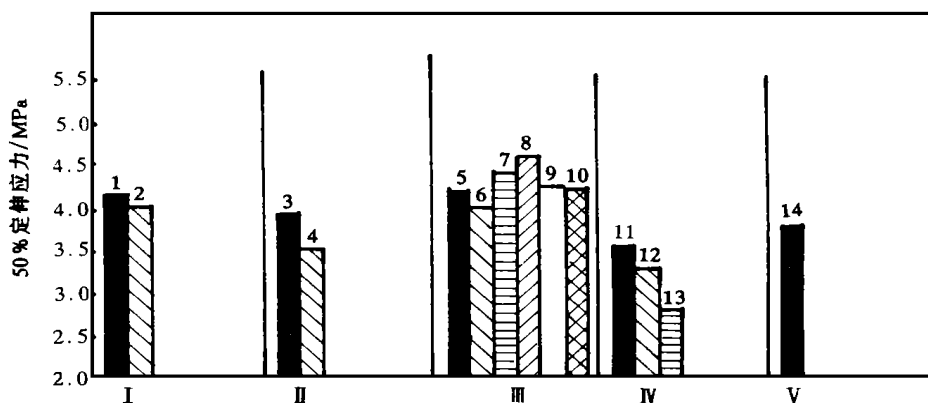


图 6 50%定伸应力 (1个周期)

注同图 3

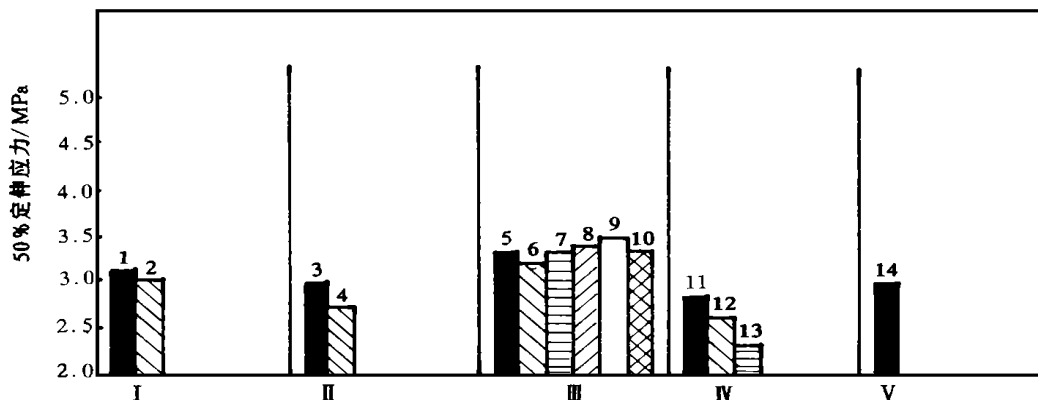


图 7 50% 定伸应力 (15个周期)

注同图 3

8 100% 和 200% 定伸应力

100% 和 200% 定伸应力值绘于图 8 和 9 在这种定伸更高的情况下,二环戊二烯改性树脂和 R7559P 树脂配方 (排胶温度 164°C) 的定伸最高。烷基酚 BR 改性树脂和 受尔油改性树脂配方的定伸应力最低。这一结果与 50% 定伸应力有所不同,因此配方工作人员要根据成品使用时的定伸应力大小选用不同的树脂。增大 412 系列树脂中受尔油用量将降低定伸应力。

9 门尼粘度

门尼粘度试验结果见图 10 甲酚 如果油改性树脂和二环戊二烯改性树脂门尼粘度最高。对照组 R7559P 烷基酚树脂配方 (排胶温度 130°C) 的粘度最低。当排胶温度从 130°C 提高到 164°C 时, R7559P 和 588A 树脂配方的粘度都增高。在 612 系列树脂中,随着 受尔油改性程度的提高,粘度值下降。

10 流变仪转矩

流变仪转矩试验结果见图 11 和 12 在

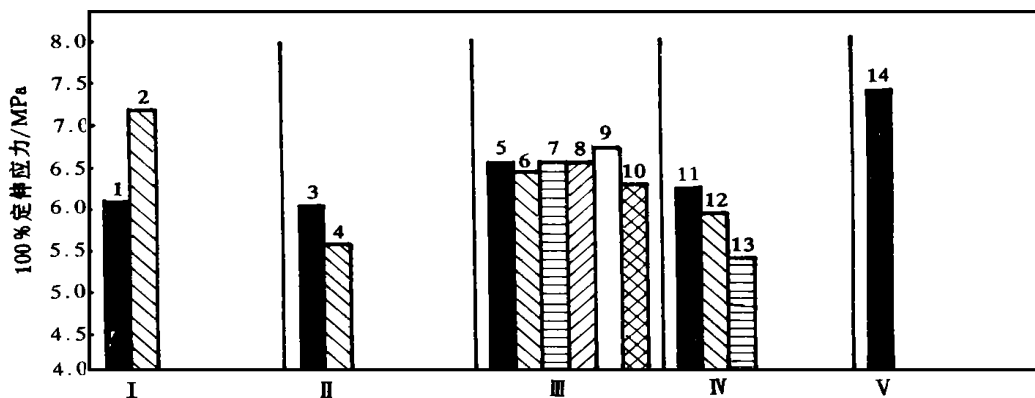


图 8 100% 定伸应力

注同图 3

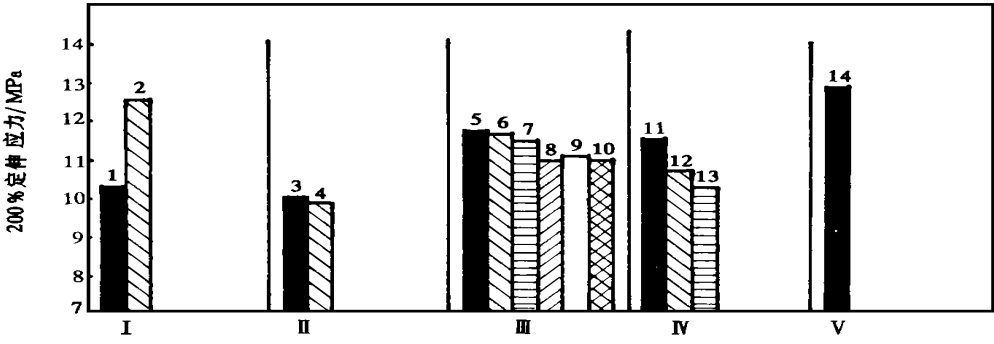


图 9 200%定伸应力
注同图 3

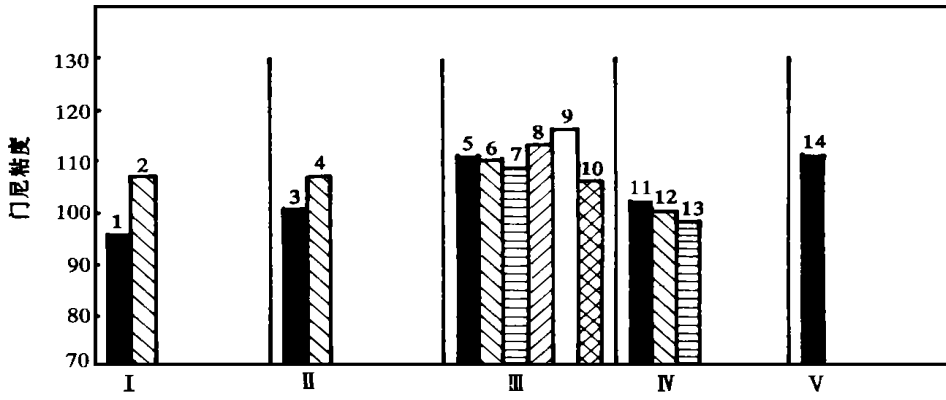


图 10 门尼粘度
注同图 3

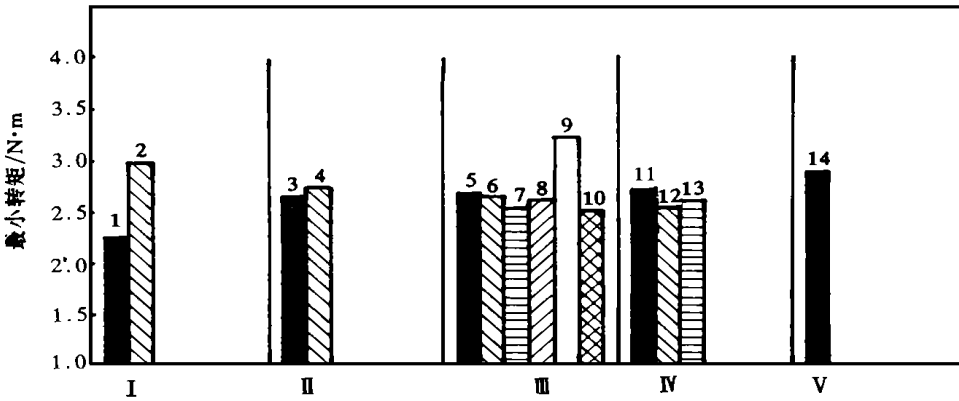


图 11 流变仪最小转矩
注同图 3

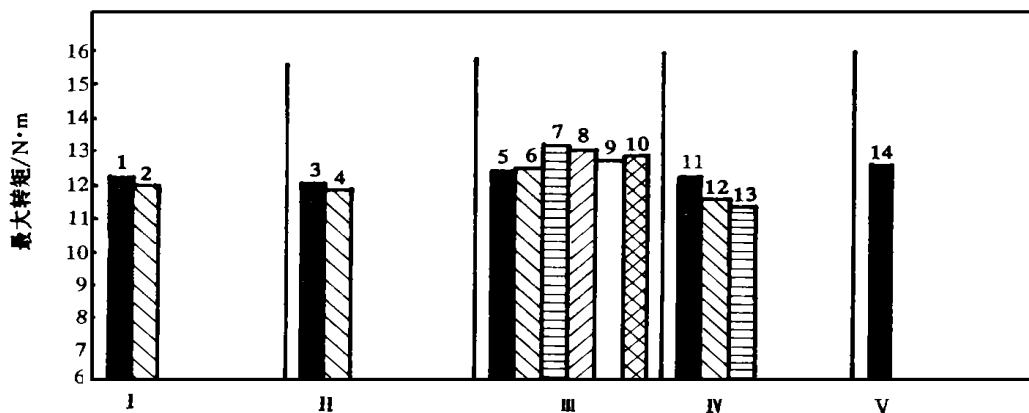


图 12 流变仪最大转矩

注同图 3

130℃排胶温度下 R7559 的最小转矩最低。一段混炼排胶温度从 130℃升高到 164℃时, R7559 和 588A 树脂配方的最小转矩升高。各种树脂配方的最大转矩相差不大。在 612 系列妥尔油改性树脂中,随着妥尔油用量的增大,最大转矩稍有下降趋势。

11 流变仪焦烧时间和正硫化时间

流变仪焦烧和正硫化时间试验结果见图 13 和 14。甲酚/糠如果油改性树脂配方的焦烧时间 t_b 最短。妥尔油改性树脂和二环戊二烯改性树脂焦烧时间最长。甲酚/糠如果油

改性树脂和妥尔油改性树脂的正硫化时间 t_{90} 最短。对照组 R7559 烷基酚树脂和 593 系列烷基酚 BR 改性树脂正硫化时间最长。妥尔油改性树脂比较独特,它不但焦烧时间长,而且硫化速度快。增大妥尔油的用量可以提高焦烧时间安全性,而对硫化时间无明显影响。

12 各种树脂性能总结

(1) 烷基酚树脂

烷基酚商品树脂 R7559P 配方 (见配方 R7559) 补强作用好 (高硬度、拉伸强度和定

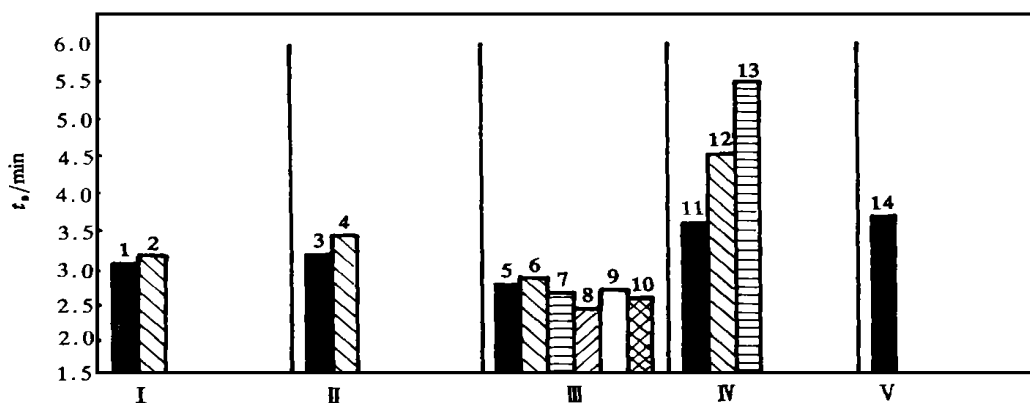
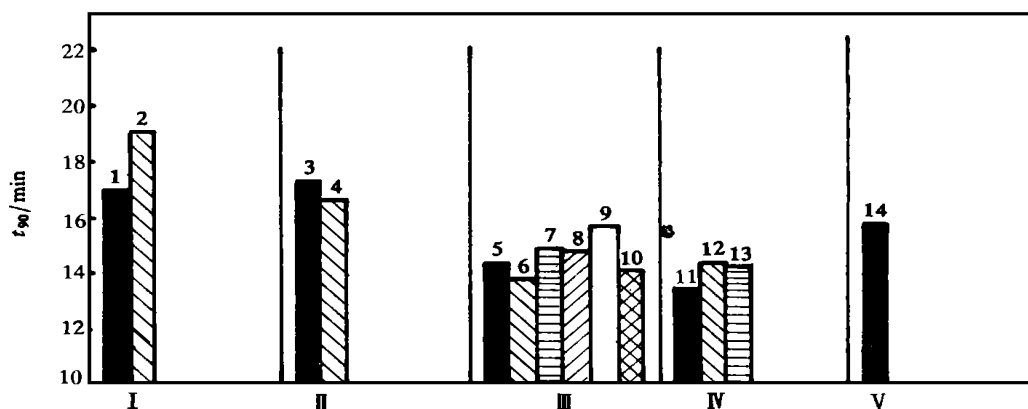


图 13 流变仪焦烧时间 t_b

注同图 3

图 14 流变仪正硫化时间 t_{90}

注同图 3

伸应力),加工安全性也好(低门尼粘度和较佳的流变仪焦烧时间 t_s),两方面能达到较好的平衡。

(2)端羟基 BR改性烷基酚树脂

含端羟基 BR改性烷基酚树脂的配方(见配方 XR14593系列)与对比配方 R7559P相比,硬度、定伸应力和硫化特性相近,但拉伸强度低于后者。提高改性剂端羟基 BR的含量,则拉伸强度和扯断伸长率升高,对其它性能影响不大。

(3)甲酚 如果油改性树脂

含有甲酚 如果油改性树脂(见配方 XR14588系列),尤其是 588A, XA和 XB的配方与对照配方 R7559P相比,硬度高,定伸应力也稍高,拉伸强度、扯断伸长率低,门尼粘度高,最小转矩大,焦烧时间短。从高到低改变 如果油含量对胶料性能无相应影响。

(4)妥尔油改性树脂

与对照配方 R7559P相比,含有妥尔油改性树脂胶料(见配方 XR14162系列)的邵尔 A型硬度和 50%定伸应力低,但它的硫化性能独一无二——焦烧时间 t_s 长,而正硫化时间 t_{90} 短。增加妥尔油的含量能降低胶料的定伸应力,同时延长焦烧时间。

(5)二环戊二烯改性树脂

与对照配方 R7559P相比,含有二环戊

二烯改性树脂的胶料的邵尔 A型硬度低,流变仪焦烧时间 t_s 稍长。

(6)一段混炼排胶温度

就对照配方 R7559P而言,把一段混炼排胶温度从 130°C 升高到 $162\sim 167^{\circ}\text{C}$ 能提高胶料的邵尔 A型硬度、100%和 200%定伸应力、门尼粘度及流变仪最小转矩,降低扯断伸长率。提高含甲酚 如果油改性树脂的胶料配方 XR14588A的一段混炼排胶温度,将提高胶料的邵尔 A型硬度和门尼粘度。

13 结论

(1)所评价的各种树脂中,商品树脂 R7559P在高硬度和加工安全性方面的综合性能最佳;

(2)甲酚 如果油改性树脂 XR14588系列在提高胶料硬度方面最有效,但对加工安全性不利;

(3)妥尔油改性树脂胶料虽然硬度不高,但对胶料的加工性能有益,因为它使胶料具有较适宜的门尼粘度,同时焦烧时间长,正硫化时间短;

(4)一段混炼温度越高,胶料的硬度和门尼粘度也越高。

译自 英国“Tire Technology International 1995”, P70~ 76