

橡胶补强用 PFM 系列酚醛树脂

王宇翔, 李花婷, 朱 嘉, 蒲启君

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

摘要: 介绍了新型 PFM 系列酚醛树脂对橡胶的补强机理及在橡胶中的应用。比较了 PFM 系列酚醛树脂、美国 Occidental 公司酚醛树脂 Durez 12686、国内普通充油酚醛树脂 SX 对橡胶的增硬补强作用及对胶料加工性能的影响。结果表明, 加入酚醛树脂可以使胶料获得较高的硬度和强度及较好的加工性能。酚醛树脂 PFM-M 和 PFM-C 的性能与酚醛树脂 Durez 12686 相当, 具有高补强、高增硬的特点, 可在橡胶工业中推广应用。

关键词: 酚醛树脂; 橡胶补强剂; PFM 系列; 增硬作用

中图分类号: T Q323. 1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2001)01-0025-04

酚醛树脂是最早研制的合成树脂, 它的起源可以追溯到 Adolf V. Bayer 发现酚-醛缩合反应的 1872 年^[1]。1905 年左右, 由于比利时裔美国人 Backeland 的研究, 酚醛树脂开始获得实际应用^[2]。

作为橡胶补强剂的酚醛树脂属于线形酚醛树脂, 通常是甲醛和苯酚(摩尔比为 0.75 ~ 0.85)在酸性介质中反应生成的低分子聚合物(数均相对分子质量为 2 000 左右)。线形酚醛树脂的线形结构赋予其可溶(熔)性及一定的塑性^[2]。一般橡胶专用补强酚醛树脂的聚合必须加入第三单体, 并通过油或胶乳改性合成的酚醛树脂, 使其具有高增硬、高补强、耐磨、耐热及加工安全和与橡胶相容性好的特征。通用橡胶补强酚醛树脂主要有间苯二酚-甲醛二阶酚醛树脂、糠树油或妥尔油改性二阶酚醛树脂和胶乳改性酚醛树脂^[3]。

由于酚醛树脂能赋予胶料一定的硬度、拉伸应力和低变形性, 而仅通过增大炭黑用量不能达到此目的, 因此近年来酚醛树脂在橡胶工业中的应用越来越广泛, 如用作胶料的增粘剂、粘合剂及充气子午线轮胎胎圈胶的补强剂。新型酚醛树脂的一大优势是它能在胶料中形成与胶料网络相互作用的三维网络结构, 起到补

强的作用^[4]。对酚醛树脂补强机理的解释有多种, 但现在公认的观点是酚醛树脂与固化剂如六亚甲基四胺(HMT)等交联形成的网络与胶料网络重叠, 即酚醛树脂网络与胶料网络形成互穿网络(IPN), 从而达到对橡胶补强的作用^[2]。酚醛树脂的活性与其含有的游离羟甲基基团质量分数密切相关, 这是因为羟甲基基团可作为活性剂促进聚合物交联^[1, 2]。

线形酚醛树脂用作橡胶补强剂时必须加入固化剂, 如 HMT、多聚甲醛、三聚甲醛等。由于要与酚醛树脂中的酚羟基反应, 因此固化剂最好选用能在高温下生成甲醛或亚甲基给予体并能与芳香环起反应的固化剂。与能生成环氧化物的固化剂相比, 能生成甲醛或亚甲基给予体的固化剂可以改善胶料的耐热性并将其热塑性降至最低。

线形酚醛树脂的通用固化剂为 HMT, 其用量一般为酚醛树脂用量的 8% ~ 15%。线形酚醛树脂的固化反应如图 1 所示。

近年来, 由于环保和技术上的种种原因, 在轮胎工业中逐渐用六甲氧基三聚酰胺(HM-MM)衍生出的三聚氰胺树脂取代 HMT。通过适当配合, 三聚氰胺树脂可为胶料提供适当的物理性能, 并使胶料具有加工安全性和防止钢丝帘线腐蚀的特性。

目前, 商品化的线形酚醛树脂与橡胶(尤其是 NR 和 SBR)的相容性有较大改善。改善线形酚醛树脂与橡胶相容性的方法是: 苯酚与糠

作者简介: 王宇翔(1972-) 男, 黑龙江泰来县人, 北京橡胶工业研究设计院助理工程师, 工学学士, 从事橡胶加工助剂的开发与应用研究。

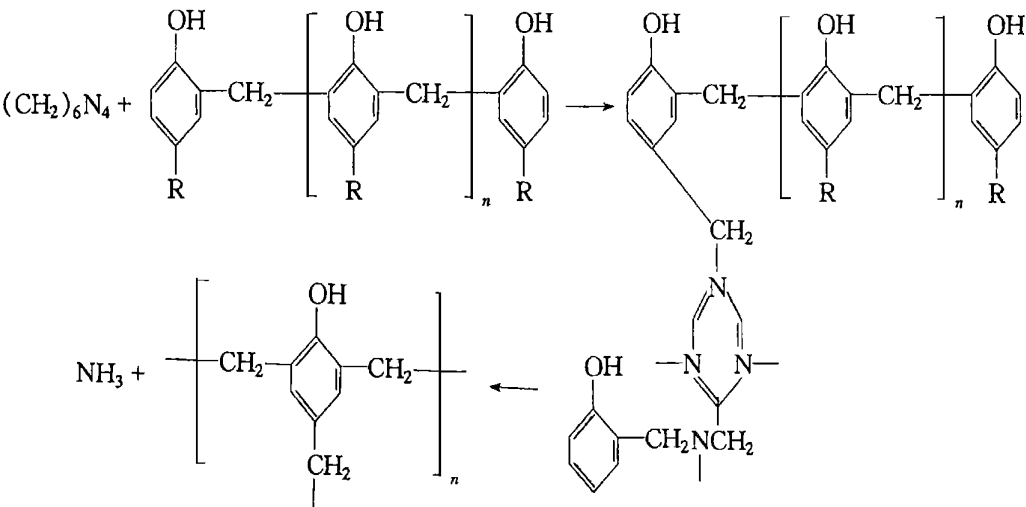


图 1 线形酚醛树脂的固化反应

树油并用;在树脂中加入松香或妥尔油。线形酚醛树脂商业化的产品主要有:美国 Occidental 公司的 Durez 系列、Schenectady 公司的 SP 系列、Summit 公司的 Duphene 系列、Polymer Ap-

plications 公司的 PA 53 系列;德国巴斯夫公司的 Koreforte 系列;法国 CECA 公司的 R 系列;我国常州常京化学有限公司的 PFM 系列。PFM 系列酚醛树脂的主要品种见表 1。

表 1 PFM 系列酚醛树脂的主要品种

商品名	英文名称	特 点
PFM-M	Oil modified phenoHformaldehyde two-step resin	油改性酚醛树脂,高增硬、高补强、耐热、耐磨
PFM-C	Oil modified phenoHformaldehyde two-step resin	油改性酚醛树脂,高增硬、高补强、耐热、耐磨
PFM-P	Oil modified thermosetting phenolic novolak	油改性酚醛树脂,中增硬、中补强、耐热、耐磨
PFM-R	Oil modified thermosetting phenolic novolak	油改性浅色补强酚醛树脂,中增硬、中补强
PFM-H	Modified phenolic resin containing hexamethylenetetramine	含六亚甲基四胺固化剂的热固性补强酚醛树脂

PFM 系列酚醛树脂的化学结构、特征及与国外产品的红外光谱图对比已在前文^[5]介绍过。本课题对 PFM 系列酚醛树脂与国内外同类产品性能进行对比,以说明 PFM 系列酚醛树脂的增硬补强特性,为 PFM 系列酚醛树脂在工业上应用提供参考和借鉴经验。

1 实验

1.1 原材料

NR, 1[#] 烟胶片,海南产品;BR, 牌号 BR9000,北京燕山石化公司产品;炭黑 N375,天津炭黑厂产品;不溶性硫黄,牌号 IS-7020,上海京海化工有限公司产品;PFM 系列酚醛树脂,常州常京化学有限公司产品;酚醛树脂 Durez 12686,美国 Occidental 公司产品;其它原材料均为市售品。

1.2 试验配方

NR 70;BR 30;氧化锌 5.0;硬脂酸 2.0;防老剂 4020 2.5;炭黑 N375 65;芳烃油 6.0;促进剂 DZ 1.4;不溶性硫黄 3.75;酚醛树脂 变品种、变量;HMT 酚醛树脂用量的 10%。

1.3 试验设备

84M 6039 型密炼机,英国 FARREL BRIDGE 公司产品;XK-160A 型开炼机,上海橡胶机械厂产品;P3555B 型硫化仪,北京环峰化工机械实验厂产品。

1.4 混炼工艺

胶料先在密炼机上混炼,加料顺序为:生胶 $\xrightarrow{60s}$ 酚醛树脂及小料 $\xrightarrow{90s}$ 炭黑 $\xrightarrow{180s}$ 芳烃油 $\xrightarrow{90s}$ 排胶;然后在开炼机上加入不溶性硫黄、促进剂 DZ 和 HMT,薄通 3 次下片。

1.5 性能测试

胶料物理性能按照相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 酚醛树脂对胶料加工性能的影响

酚醛树脂对胶料门尼粘度的影响如图 2 所示。从图 2 可以看出, 酚醛树脂 PFM-C, PFM-M 和 Durez 12686 对胶料门尼粘度的影响基本相同, 酚醛树脂 PFM-P, PFM-R 和 SX(国产普通充油酚醛树脂)对胶料门尼粘度的影响基本相似, 但后 3 种酚醛树脂胶料的门尼粘度值较前 3 种酚醛树脂胶料小, 这是因为后 3 种酚醛

树脂对胶料的软化增塑作用较强。

从图 2 还可以看出, 在酚醛树脂用量为 0 ~15 份时, 随着酚醛树脂用量增大, 胶料的门尼粘度值逐渐增大; 当酚醛树脂用量超过 15 份后, 随着酚醛树脂用量增大, 胶料的门尼粘度值逐渐减小。这说明, 酚醛树脂用量较大时对胶料具有软化增塑作用, 能改善胶料加工性能和流动性, 有利于胶料充模(减少产品的外观缺陷)。试验表明, 酚醛树脂的加入会使胶料的门尼粘度值增大, 但不会对胶料工艺性能产生不良影响。

酚醛树脂对胶料焦烧性能的影响见表 2。从表 2 可以看出, 对各种酚醛树脂来说, 随着其用量的增大, 胶料的焦烧时间缩短, 硫化速率($t_{90}-t_{10}$)变化较大。在酚醛树脂用量相同的情况下, SX 和 PFM-R 胶料的硫化速率最快。酚醛树脂用量达到 10 份以上时, PFM-M 和 PFM-P 胶料的焦烧时间要长于 PFM-C 和 Durez 12686 胶料, 且前 2 种胶料的硫化速率要稍快于后 2 种胶料。从表 2 还看出, 在对胶料工艺和硫化特性的影响上, PFM 系列酚醛树脂与酚醛树脂 Durez 12686 相当。

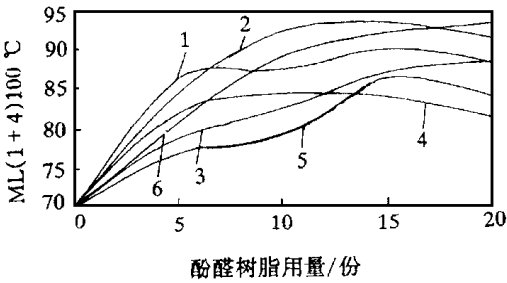


图 2 酚醛树脂对胶料门尼粘度的影响
1—PFM-M; 2—PFM-C; 3—PFM-R; 4—PFM-P; 5—Durez 12686; 6—SX

表 2 酚醛树脂对胶料焦烧性能和硫化速率的影响 min

酚醛树脂	酚醛树脂用量/份									
	0		5		10		15		20	
	t_5	$t_{90}-t_{10}$	t_5	$t_{90}-t_{10}$	t_5	$t_{90}-t_{10}$	t_5	$t_{90}-t_{10}$	t_5	$t_{90}-t_{10}$
PFM-M	26.0	11.7	23.0	13.5	19.0	14.3	19.0	16.9	14.0	19.4
PFM-C	26.0	11.7	22.0	13.7	15.0	15.3	12.0	18.5	9.0	19.0
PFM-R	26.0	11.7	24.0	12.3	20.0	12.7	20.0	14.2	16.0	15.7
PFM-P	26.0	11.7	24.0	14.0	21.0	13.7	23.0	15.3	19.0	15.5
SX	26.0	11.7	23.0	12.1	19.0	12.4	15.0	13.7	13.0	15.7
Durez 12686	26.0	11.7	23.0	13.3	15.0	14.9	12.0	19.5	9.0	20.9

2.2 酚醛树脂对胶料物理性能的影响

2.2.1 硬度

酚醛树脂对胶料老化前后硬度的影响如图 3 和 4 所示。从图 3 可以看出, 随着酚醛树脂用量增大, 胶料硬度显著升高。添加 5 份酚醛树脂可以使胶料邵尔 A 型硬度提高 5 ~7 度; 添加 10 份酚醛树脂可以使胶料邵尔 A 型硬度提高 9 ~ 17 度; 酚醛树脂 PFM-M 和 Durez 12686 用量达到 20 份时, 胶料邵尔 A 型硬度达

到 98 度。

对比图 3 和 4 可以看出, 胶料老化后的硬度较老化前稍高; 酚醛树脂 PFM-C, PFM-M 和 Durez 12686 对胶料老化前后的增硬补强作用相当, 酚醛树脂 PFM-P, PFM-R 和 SX 对胶料老化前后的增硬补强作用相似, 且前 3 种酚醛树脂胶料老化前后的硬度明显高于后 3 种酚醛树脂胶料。

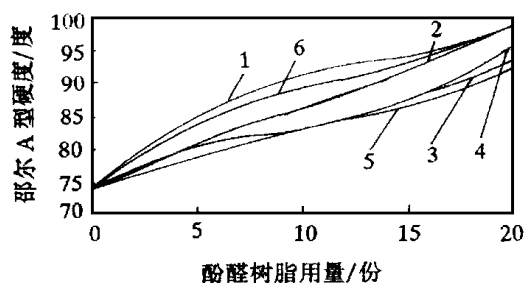


图3 酚醛树脂对老化前胶料硬度的影响
注同图2

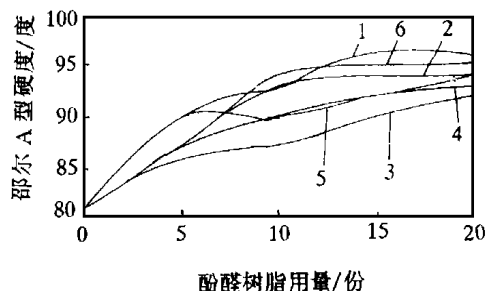


图4 酚醛树脂对老化后胶料硬度的影响
胶料老化条件: $100^{\circ}\text{C} \times 48\text{ h}$; 其余注同图2

2.2.2 100%定伸应力

酚醛树脂对胶料100%定伸应力的影响如图5所示。从图5可以看出,随着酚醛树脂用量增大,胶料100%定伸应力呈上升趋势。这是由于线形酚醛树脂在HMT存在下形成树脂网络,同时该网络与胶料网络穿插渗透、相互作用,生成补充交联键,使胶料硬度和定伸应力提高的缘故。从图5还可以看出,酚醛树脂PFM-C, PFM-M和Durez 12686胶料的100%定伸应力变化趋势相同,酚醛树脂PFM-P, PFM-R和SX胶料的100%定伸应力变化趋势

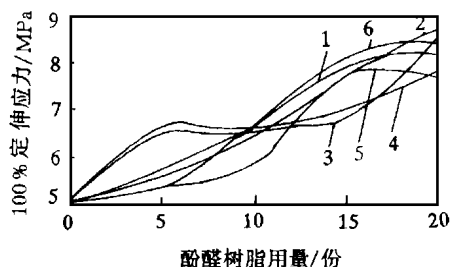


图5 酚醛树脂对胶料100%定伸应力的影响
注同图2

相似,且前3种酚醛树脂胶料的100%定伸应力高于后3种酚醛树脂胶料,这与胶料硬度变化规律一致。

从上述分析可以看出,酚醛树脂能够显著提高胶料的硬度,使胶料具有屈挠性好、变形性小、定伸应力大、拉伸强度高和耐撕裂性能好等优点。

3 结语

酚醛树脂可以不同程度地提高胶料的硬度、强度和改善胶料的加工性能。

酚醛树脂PFM-M和PFM-C是与酚醛树脂Durez 12686性能相当的高增硬和高补强产品,能赋予胶料较高的硬度和强度,并且具有优异的加工性能;酚醛树脂PFM-R和PFM-P是与国内现行普通充油酚醛树脂SX性能相近的中增硬、中补强产品。

不同的PFM酚醛树脂适用不同的工艺条件。若PFM酚醛树脂胶料采用一段混炼,混炼温度最好不超过 110°C ;若混炼温度超过 110°C ,则最好采用多段混炼且PFM酚醛树脂在最后一段加入。实际使用时,PFM酚醛树脂的用量要根据胶料的性能要求和经济效益综合确定。

PFM酚醛树脂适用于NR, SBR, BR和EPDM等胶料,是胎圈、胎面、鞋底、胶靴、胶管、胶辊、橡胶地板和橡胶衬里等橡胶制品理想的增硬补强剂,可在橡胶行业大力推广。

参考文献:

- [1] Leicht E. 橡胶补强用酚醛树脂[J]. 李九玉译. 橡胶参考资料, 1988(2): 15.
- [2] Valin R. 酚醛树脂——橡胶用补强剂[J]. 窦新霞译. 橡胶参考资料, 1982(12): 26.
- [3] 蒲启君. 现代橡胶助剂的开发[J]. 橡胶工业, 1999, 46(2): 104.
- [4] Souchet J C. 酚醛树脂在轮胎中的应用[J]. 黄小安译. 轮胎工业, 1995, 15(2): 289.
- [5] 王宇翔, 李花婷, 朱嘉. 新型补强树脂PF系列的性能及应用[J]. 橡胶工业, 1999, 46(11): 652.