

腰果油改性补强酚醛树脂对天然橡胶/丁苯橡胶胶料性能的影响

王昌建, 李红伟

[华奇(张家港)化工有限公司, 江苏 张家港 215635]

摘要: 对4种相对分子质量的腰果油改性补强酚醛树脂进行分析, 研究其对天然橡胶/丁苯橡胶胶料工艺性能、硫化特性和物理性能的影响。结果表明: 4种相对分子质量及其分布差异较大的腰果油改性补强酚醛树脂软化点相近; 添加腰果油改性补强酚醛树脂的胶料热老化后硬度和定伸应力增大, 拉伸强度变化不大, 拉伸断伸长率减小; 添加相对分子质量大及其分布宽的腰果油改性补强酚醛树脂胶料门尼粘度较高, 焦烧时间较长, 硫化速度较慢, 硬度和低定伸应力较大, 拉伸强度和拉伸断伸长率变化不大; 添加的腰果油改性补强酚醛树脂相对分子质量及其分布差异越大, 胶料的性能差异越明显。

关键词: 酚醛树脂; 补强树脂; 腰果油改性; 相对分子质量; 天然橡胶; 丁苯橡胶

在子午线轮胎和其他橡胶制品胶料中, 酚醛树脂(线性)不仅作为增硬剂, 还作为补强树脂广泛应用。

酚醛树脂与亚甲基给予体在橡胶中形成热固性交联网络, 对橡胶起补强作用, 有效提高胶料的结构稳定性、硬度和模量, 避免使用过多填料而导致胶料加工性能降低。

目前商业化的补强酚醛树脂主要分为3类: 未改性酚醛树脂、妥尔油改性酚醛树脂和腰果油改性酚醛树脂。本工作研究4种相对分子质量腰果油改性补强酚醛树脂(以下简称腰果油改性酚醛树脂)对天然橡胶(NR)/丁苯橡胶(SBR)胶料性能的影响, 以更好地应用这几种腰果油改性酚醛树脂。

1 实验

1.1 配方

NR, 60; SBR(牌号1502), 40; 炭黑N330, 30; 炭黑N660, 50; 氧化锌, 10; 硬脂酸, 2; 腰果油改性酚醛树脂, 10; 环保油, 10; 硫黄, 2.5; 促进剂HMT, 1.5; 促进剂NS, 3。

1.2 胶料制备

胶料采用3段工艺混炼。一段和二段混炼在1.6 L密炼机(美国法雷尔公司产品)中进行混炼, 转子转速为 $90 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 压砑压力为3 MPa。一段混炼工艺为: 先加入NR和SBR混炼40 s, 再加入氧化锌和硬脂酸混炼30 s, 然后加入炭黑和环保油, 通过压砑的上升和下降使胶料混炼均匀, 总混炼时间400 s, 混炼胶停放24 h后使用。二段混炼工艺为: 将一段混炼胶投入密炼机中, 加入补强酚醛树脂、防老剂和增粘树脂TKM, 混炼均匀, 排料。终炼在开炼机上进行, 投入二段混炼胶, 加入促进剂HMT和NS、硫黄, 打三角包, 下片, 胶片厚度约2 mm, 通过控制辊筒温度和混炼时间使胶料混炼均匀。

硫化在平板硫化机上进行。

1.3 性能测试

凝胶渗透色谱(GPC)分析采用Waters RI 420示差检测器(配用Waters HR3+HR1+HR0.5色谱柱)进行; 门尼焦烧性能和门尼粘度和分别按GB/T 1233—2008和GB/T 1232.1—2000, 采用MV2000型门尼粘度计(美国阿尔法科技有限公司

产品)测试;硫化特性采用MDR2000型硫化仪(美国阿尔法科技有限公司产品),按照GB/T 9869—1997测试;硬度按照GB/T 531.1—2008测试;拉伸性能采用电子拉力机(美国英斯特朗公司产品),按照GB/T 528—2009测试,试样为哑铃形;热老化性能按照GB/T 3512—2001进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化性能及GPC分析

4种腰果油改性酚醛树脂的理化性能和GPC谱分别如表1和图1所示($\bar{M}_v$ 为粘均相对分子质量),相对分子质量如表2所示。

从表1可以看出:4种腰果油改性酚醛树脂呈片状或粒状,颜色基本相同;软化点相差不大,均符合轮胎生产要求。

在GPC分析中,保留时间越短,试样的相对分

表1 4种腰果油改性酚醛树脂的理化性能

项 目	试样编号			
	A	B	C	D
外观	深棕红色片状	深棕红色颗粒	深棕红色片状	深棕红色颗粒
软化点/℃	95	94	95	94
灰分含量(550℃)/%	0.35	0.40	0.32	0.38

子质量越大。从图1和表2可以看出:4种腰果油改性酚醛树脂的相对分子质量分布不相同,C和D试样的相对分子质量分布较窄,A和B试样的相对分子质量分布较宽;A试样的大分子含量较大,D试样的大分子含量较小。

2.2 胶料的工艺性能

4种腰果油改性酚醛树脂对NR/SBR胶料工艺性能的影响如表3所示。从表3可以看出:试样A,B和C胶料的门尼粘度初始值接近,试样D胶料的门

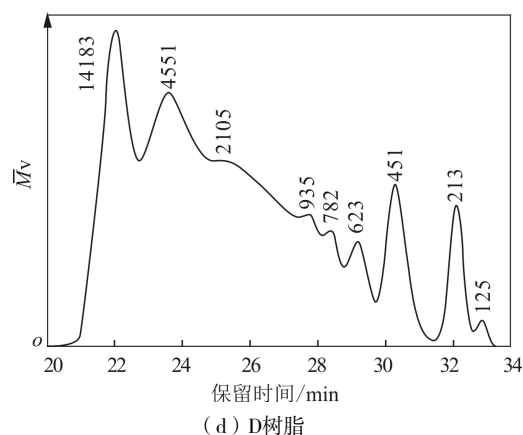
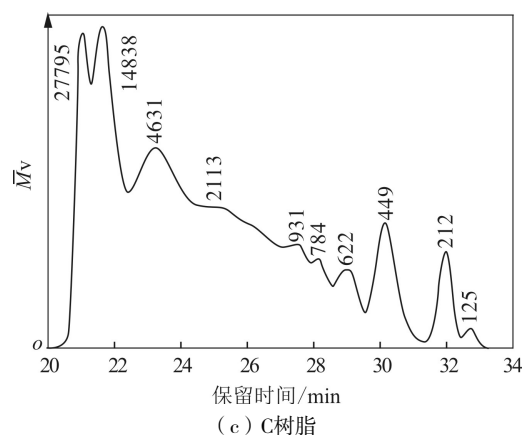
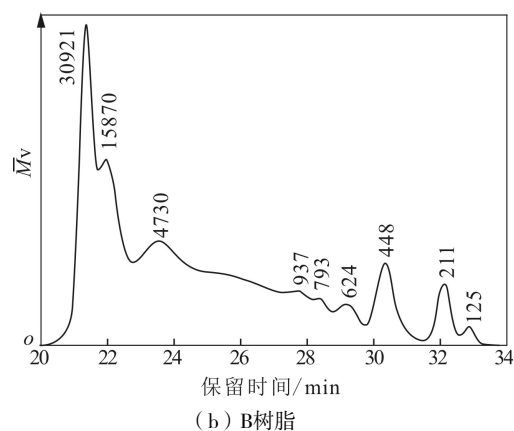
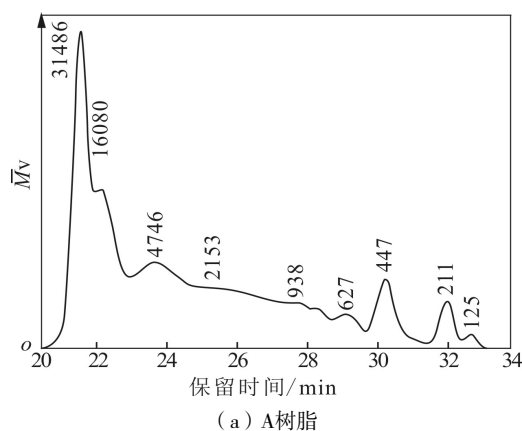


图1 4种腰果油改性酚醛树脂的GPC谱

表2 4种腰果油改性酚醛树脂的相对分子质量及其分布

项 目	试样编号			
	A	B	C	D
数均相对分子质量 ($\overline{M}_n$)	1402	1319	1300	1123
重均相对分子质量 ($\overline{M}_w$)	11520	9895	7020	5200
相对分子质量分布指数 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)	8.22	7.50	5.40	4.63

表3 4种腰果油改性酚醛树脂对NR/SBR胶料
焦烧性能和门尼粘度的影响

项 目	试样编号			
	A	B	C	D
焦烧性能				
门尼粘度初始值	74	76	75	71
t_5/min	14.67	14.58	13.32	11.93
t_{35}/min	18.68	19.03	18.17	17.62
门尼粘度				
初始值	102	103	104	100
[ML (1+4) 100 °C]	73	72	74	71
[ML (1+8) 100 °C]	72	72	73	71

尼粘度初始值较小,这是因为酚醛树脂在胶料加工过程中可以起增塑作用,且小分子酚醛树脂的增塑效果比大分子酚醛树脂明显,而试样D的小分子含量明显较大,因此试样D胶料的门尼粘度初始值比其他3个试样的胶料小;试样A和B胶料的焦烧时间较长,试样C胶料次之,试样D胶料最短,即随着腰果油改性酚醛树脂相对分子质量减小,胶料的焦烧时间缩短,加工安全性能降低,这是因为酚醛树脂相对分子质量越小,迁移速率越快,与亚甲基给予体反应越快,焦烧时间越短。

从表3还可以看出,加入4种腰果油改性酚醛树脂的胶料门尼粘度总体相差不大,但试样D胶料的门尼粘度初始值以及门尼粘度[ML (1+4) 100 °C]和[ML (1+8) 100 °C]均较加入其它3种试样胶料略低。

2.3 胶料的硫化特性

4种腰果油改性酚醛树脂对NR/SBR胶料硫化特性的影响如表4所示。从表4可以看出:试样A胶料的 $M_H - M_L$ 较大,这可能与试样A的相对分子质量大、交联网络模量以及与橡胶互穿网络模量高有

表4 4种腰果油改性酚醛树脂对NR/SBR胶料
硫化特性 (150 °C) 的影响

项 目	试样编号			
	A	B	C	D
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2.15	2.14	2.16	2.07
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	37.77	36.66	35.40	33.91
$M_H - M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	35.62	34.52	33.24	31.84
t_{10}/min	3.82	3.73	3.77	3.47
t_{50}/min	5.78	5.62	5.58	5.15
t_{90}/min	18.17	16.92	15.48	13.67
$t_{90}-t_{10}/\text{min}$	14.35	13.18	11.72	10.20

关;试样A胶料的硫化速度较慢,这可能与其相对分子质量大、形成树脂交联网络和橡胶与树脂互穿网络的速度较慢有关;随着腰果油改性酚醛树脂相对分子质量增大,胶料的硫化转矩呈增大趋势,硫化速度减慢。

2.4 胶料的物理性能和热老化性能

4种腰果油改性酚醛树脂对NR/SBR胶料物理性能和热老化性能的影响如表5所示。从表5可以看出:试样A胶料的10%定伸应力、30%定伸应力、

表5 4种酚醛树脂对NR/SBR胶料物理性能
和热老化性能的影响

项 目	试样编号			
	A	B	C	D
邵尔A型硬度/度	92	91	91	89
10%定伸应力/MPa	3.2	2.8	2.9	2.8
30%定伸应力/MPa	4.5	4.2	4.2	4.1
50%定伸应力/MPa	5.7	5.4	5.5	5.3
100%定伸应力/MPa	9.1	8.8	9.0	8.9
拉伸强度/MPa	14.0	14.1	14.5	14.4
拉断伸长率/%	214	224	236	227
100 °C × 24 h 老化后				
邵尔A型硬度/度	93	92	92	90
10%定伸应力/MPa	3.7	3.5	3.3	3.1
30%定伸应力/MPa	5.3	5.1	4.9	4.7
50%定伸应力/MPa	6.8	6.6	6.5	6.3
100%定伸应力/MPa	10.8	10.7	10.9	10.7
拉伸强度/MPa	13.2	13.9	13.8	13.4
拉断伸长率/%	170	161	165	161

50%定伸应力明显高于试样D胶料,这与试样A的相对分子质量和交联网络模量明显高于试样D有关;腰果油改性酚醛树脂相对分子质量对胶料的硬度影响明显,试样A胶料的硬度略高于试样B和C胶料,明显高于试样D胶料。总体来说,随着腰果油改性酚醛树脂相对分子质量增大,胶料的硬度和定伸应力增大,与 $M_H - M_L$ 变化规律一致。

从表5还可以看出:经过100℃×24h老化后,试样A胶料的硬度和10%定伸应力、30%定伸应力、50%定伸应力增大,拉断伸长率减小;随着腰果油改性酚醛树脂相对分子质量增大,胶料的硬度和小定伸应力呈增大趋势,相对分子质量差异越明显,硬度和小定伸应力差异越明显,这是因为填料的补强程度取决于其降耗能力,同时依赖于填料对胶料模量的影响以及与橡胶基体的粘合力;4种腰果油改性酚醛树脂胶料老化前后的拉伸强度和拉断

伸长率差异不大,与酚醛树脂相对分子质量无明显相关性,这是因为在较大变形下,树脂交联网络已经被破坏,此时拉伸性能只与橡胶交联网络有关。

3 结论

(1) 本研究4种腰果油改性酚醛树脂的相对分子质量及其分布差异较大,但软化点相近。

(2) 添加腰果油改性酚醛树脂的NR/SBR胶料热老化后硬度和定伸应力增大,拉伸强度变化不大,拉断伸长率减小。

(3) 随着添加的腰果油改性酚醛树脂相对分子质量增大及其分布加宽, NR/SBR胶料的门尼粘度增大,焦烧时间延长,硫化速度减慢,硬度和小定伸应力增大,拉伸强度和拉断伸长率变化不大。

(4) 添加的腰果油改性酚醛树脂相对分子质量及其分布差异越大, NR/SBR胶料性能差异越明显。

Influence of CSNL Modified Phenolic Resin on the Properties of NR/SBR Compound

Wang Changjian, Li Hongwei

[Sino Legend (Zhangjiagang) Chemical Co., Ltd., Zhangjiagang 215635, China]

Abstract: Four kinds of cashew nut liquid (CSNL) modified phenolic resins with different molecular weight were analyzed, and the influence of the modified phenolic resin on the processing property, curing characteristics and physical properties of NR/SBR compound was investigated. The experimental testing results showed that the molecular weight and molecular weight distribution of those modified phenolic resins were quite different. However, their softening temperatures were close. With the addition of modified phenolic resin, after aging, the hardness and tensile modulus of the NR/SBR vulcanizates increased, the tensile strength changed little, and the elongation at break decreased. It was found that molecular weight and molecular weight distribution of the modified phenolic resin had great influence on its reinforcing effect. When the molecular weight of the modified phenolic resin was larger and the molecular weight distribution was broader, the Mooney viscosity of the compound was higher, scorch time was longer, curing rate was lower, and hardness and tensile modulus at small strain were higher. However, the tensile strength and elongation at break were not significantly affected.

Keywords: phenolic resin; reinforcing resin; CSNL modification; relative molecular weight; NR; SBR

欢迎参加第10期全国轮胎结构设计技术高级培训班
(2015年10月11-22日 北京)