

酚醛树脂在氯丁橡胶中的应用

吴贻珍¹, 邓建光¹, 吕亮亮¹, 储 氏²

(1. 无锡市贝尔特胶带有限公司, 江苏 无锡 214176; 2. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143)

摘要: 研究酚醛树脂对氯丁橡胶(CR)胶料性能的影响。结果表明: 在CR中加入酚醛树脂, 胶料的门尼粘度减小, 交联密度增大, 焦烧时间明显缩短; 硫化胶的硬度、定伸应力、回弹值和弹性模量(E')增大, 损耗因子($\tan\delta$)减小; 妥尔油改性酚醛树脂补强CR胶料的门尼粘度最小, 撕裂强度、回弹值和 E' 最大, $\tan\delta$ 最小, 压缩生热最低。

关键词: 酚醛树脂; 氯丁橡胶; 物理性能; 动态力学性能; 压缩生热

中图分类号: TQ330.38⁺7; TQ333.5

文章编号: 2095-5448(2021)12-0602-04

文献标志码: A

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2021.12.0602



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

酚醛树脂补强橡胶已广泛应用于轮胎等橡胶制品, 树脂与亚甲基给予体六亚甲基四胺(HMT)或六甲氧基三聚酰胺(HMMM)衍生出的三聚氰胺树脂发生反应, 形成体型交联的树脂网络, 与橡胶分子网络互穿, 并与其他填料产生协同作用, 从而达到提高胶料模量的目的, 形成的互穿网络可以显著提高胶料的强度。在胶料混炼过程中, 树脂未发生交联反应, 具有增塑作用, 使胶料混炼变得容易, 加工性能提高, 克服了高硬度胶料因填充大量高活性补强材料而难于加工的缺点^[1]。

氯丁橡胶(CR)是一种综合性能优异的合成橡胶, 广泛应用于工业和民用橡胶制品, 如电线电缆护套、耐油胶管、胶板、阻燃输送带、传动带、胶布、密封圈垫、化工设备防腐衬里、鞋类粘接剂、减震制品、桥梁支座、橡胶水坝及吸水膨胀性密封材料等, 尤其适用于动态橡胶制品^[2]。多数关于橡胶动态疲劳性能的研究集中在邵尔A型硬度为60~70度的范围内。而对于某些在动态条件下使用的橡胶制品如传动带等, 出于结构和性能上的要求, 需

要较高的硬度, 但橡胶硬度的提高会引起动态疲劳性能大幅下降^[3]。

酚醛树脂补强CR报道较少^[4-6], 可能是因为未改性的酚醛树脂与CR的相容性较差^[7], 固化剂HMT的使用大大影响CR胶料的焦烧性能^[8]。本研究不同改性酚醛树脂对CR胶料性能的影响, 并与硬质炭黑(N330)填充的CR胶料^[9]进行对比, 以期获得在较高硬度下具有良好加工性能和动态力学性能的CR胶料。

1 实验

1.1 主要原材料

CR, 牌号1211, 山西山纳合成橡胶有限公司产品; 炭黑N774和N330, 卡博特(中国)投资有限公司产品; 间接法氧化锌, 牌号201, 纯度为99.7%, 美锌(常熟)金属有限公司产品; 活性氧化镁, 牌号RB-150, 上海金昌盛化工有限公司产品; 分散剂LF-34, 南京福特斯科技有限公司产品; 固化剂HMT, 常州协盛化工有限公司产品; 酚醛树脂, 牌号和指标见表1, 华奇(中国)化工有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方见表2。

作者简介: 吴贻珍(1963—), 男, 福建福鼎人, 无锡市贝尔特胶带有限公司高级工程师, 学士, 主要从事传动带配方、工艺及应用研究工作。

E-mail: wuyizhen608@163.com

表1 3种酚醛树脂指标

牌 号	改性剂	外观	软化点/℃
SL-2005	无	无色至淡黄色颗粒	92~116
SL-2101	妥尔油	棕褐色颗粒	90~100
SL-2201	腰果油	棕褐色颗粒	80~100

表2 试验配方 份

组 分	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
CR	100	100	100	100	100
炭黑N774	50	0	50	50	50
炭黑N330	0	55	0	0	0
SL-2005树脂	0	0	10	0	0
SL-2101树脂	0	0	0	10	0
SL-2201树脂	0	0	0	0	10
固化剂HMT	0	0	1	1	1

注:配方其余组分及用量为活性氧化镁 4,间接法氧化锌 5,硬脂酸 1,防老剂ODA 2,防老剂6PPD 1,微晶蜡 2,分散剂LF-34 2,芳烃油 5,促进剂NA-22 0.2。

1.3 主要设备和仪器

0.5 L实验室用密炼机,东莞市宝鼎精密仪器有限公司产品; $\Phi 160\text{ mm} \times 320\text{ mm}$ 两辊开炼机和 $400\text{ mm} \times 400\text{ mm}$ 平板硫化机,无锡第一橡胶机械有限公司产品;MDR-2000E型无转子硫化仪,无锡市蠡园电子化工设备有限公司产品;MN-2000型门尼粘度计,上海德杰仪器设备有限公司产品;MZ5000D型电子材料试验机和401B-A型老化试验箱,江都明珠试验机械有限公司产品;DMA50型动态力学分析(DMA)仪,法国Metravib仪器公司产品;FT-1260型压缩疲劳生热试验机,日本上岛精工公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用实验室用密炼机混炼,转子转速为 $40\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,填充因数为0.75,混炼工艺为:加入生胶、酚醛树脂和小料→混炼1.5 min后加入1/2炭黑→混炼30 s后加入芳烃油→混炼30 s后加入剩余炭黑→ $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 排胶。胶料在开炼机上薄通后加入硫化体系,打卷过辊5次后下片。

混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$,硫化时间为 $(t_{90}+5\text{ min})$ 。

1.5 性能测试

(1) 门尼粘度和门尼焦烧时间按GB/T 1232.1—2016《未硫化橡胶用圆盘剪切黏度计进行测定 第1部分:门尼黏度的测定》进行测试。

(2) 硫化特性按GB/T 16584—1996《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性方法》进行测试。

(3) 邵尔A型硬度按GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试;拉伸性能按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》进行测试;撕裂强度按GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试,直角形试样。

(4) 回弹值按GB/T 1681—2009《硫化橡胶回弹性的测定》进行测试。

(5) 耐磨性能按GB/T 9867—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶耐磨性能的测定(旋转辊筒式磨耗机法)》进行测试。

(6) 动态力学性能采用DMA仪进行测试,常规拉伸扫描,采用模型A,测试温度范围 $40\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$,动应变 0.25% ,静应变 1% ,频率 10 Hz 。

(7) 压缩生热按GB/T 1687.3—2016《硫化橡胶在屈挠试验中温升和耐疲劳性能的测定 第3部分:压缩屈挠试验(恒应变型)》进行测试。恒温 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下预热时间 30 min ,预应力 1 MPa ,压缩频率 30 Hz ,冲程 4.45 mm ,试验时间 25 min 。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

不同酚醛树脂对CR胶料硫化特性的影响见表3。

从表3可以看出:加入酚醛树脂胶料的门尼粘

表3 不同酚醛树脂对CR胶料硫化特性的影响

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	41	53	40	34	38
门尼焦烧时间 t_5 (120℃)/min	12.7	10.1	6.0	7.1	5.2
硫化仪数据(150℃)					
$F_L/(N \cdot m)$	0.12	0.15	0.12	0.09	0.09
$F_{max}/(N \cdot m)$	1.35	1.78	1.75	1.84	1.83
$F_{max}-F_L/(N \cdot m)$	1.23	1.63	1.63	1.75	1.74
t_{s1}/min	3.05	2.65	1.55	1.90	1.55
t_{90}/min	17.03	16.70	15.30	16.30	15.47

度均有不同程度的降低,尤其是妥尔油改性酚醛树脂(SL-2101)胶料的门尼粘度降低最为明显,炭黑N330胶料的门尼粘度最大;加入酚醛树脂胶料的 t_5 和 t_{s1} 明显缩短,这是由于固化剂HMT在CR胶料中促进了硫化^[8],但相对而言酚醛树脂SL-2101胶料的焦烧时间比其他两种树脂胶料长;加入酚醛树脂胶料的 F_{max} 和硫化程度($F_{max}-F_L$)明显增大,说明酚醛树脂对CR胶料有明显的补强作用,尤其是妥尔油和腰果油改性的酚醛树脂补强性能更优,这可能是由于改性后的酚醛树脂与CR有较好的相容性^[10-11]。

2.2 物理性能

不同酚醛树脂对CR硫化胶物理性能的影响见表4。

表4 不同酚醛树脂对CR硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
邵尔A型硬度/度	73	82	83	83	81
200%定伸应力/MPa	8.5	11.0	9.7	8.7	10.5
拉伸强度/MPa	18.3	16.6	15.3	15.9	15.7
拉断伸长率/%	370	270	310	350	300
拉断永久变形/%	5	10	10	10	10
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	44	34	43	47	40
DIN磨耗量/mm ³	120	101	132	108	105
回弹值/%	24	19	26	29	27

从表4可以看出:加入酚醛树脂的炭黑N774填充胶料的硬度明显增大,且与炭黑N330填充胶料相当;加入酚醛树脂SL-2101胶料的200%定伸应力与未加酚醛树脂的炭黑N774填充胶料相当,其他两种酚醛树脂胶料的200%定伸应力均增大,但都低于炭黑N330填充胶料,较低的定伸应力有利于耐屈挠疲劳性能的提高^[12];加入酚醛树脂胶料的拉伸强度和拉断伸长率减小,但拉断伸长率均大于炭黑N330填充胶料;加入妥尔油改性酚醛树脂胶料的撕裂强度最大,加入腰果油改性酚醛树脂胶料的撕裂强度较小,但均高于炭黑N330填充胶料;加入改性酚醛树脂胶料的耐磨性能优于未加酚醛树脂的炭黑N774填充胶料,且达到炭黑N330填充胶料水平;加入酚醛树脂胶料的回弹值明显大于炭黑N330填充胶料,其中酚醛树脂SL-2101胶料的回弹值最大。胶料的回弹值与其损耗因子($\tan\delta$)和压缩生热密切相关,一般回弹值大,其 $\tan\delta$ 和压缩生热低^[13]。

2.3 动态力学性能

不同酚醛树脂补强CR硫化胶的弹性模量(E')和 $\tan\delta$ 与温度的关系曲线分别如图1和2所示。

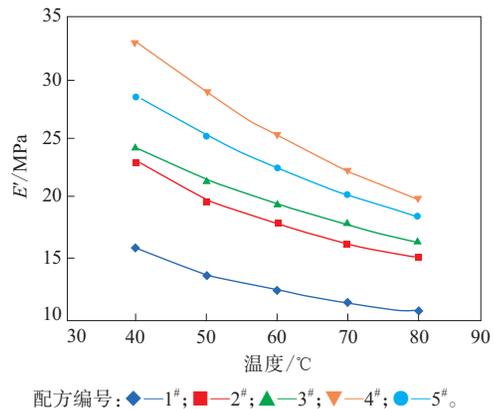


图1 不同酚醛树脂补强CR硫化胶的 E' -温度曲线

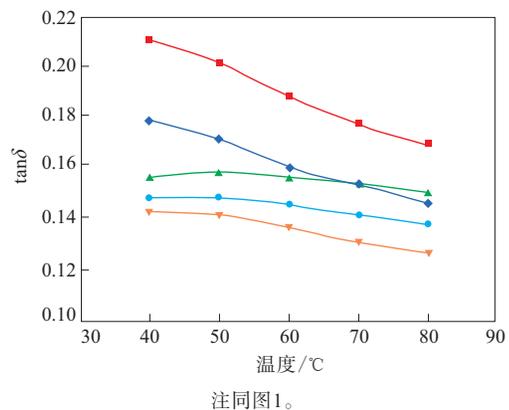


图2 不同酚醛树脂补强CR硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

从图1和2可以看出:加入酚醛树脂硫化胶的 E' 明显大于未加酚醛树脂的硫化胶,而 $\tan\delta$ 明显小于未加酚醛树脂的硫化胶, E' 从大到小依次为4[#],5[#],3[#],2[#],1[#]配方胶料;SL-2101树脂胶料的 $\tan\delta$ 最小,炭黑N330填充胶料的 $\tan\delta$ 最大。这是由于在低应变下,硫化剂所形成的交联网络及树脂的交联网络对 E' 起主导作用,在硫化剂用量相当时,树脂网络比较完善紧密的硫化胶, E' 和交联密度较大,其 $\tan\delta$ 也较小^[14-16]。

2.4 压缩生热

1[#]—5[#]配方胶料的压缩温升分别为43,53,45,38和45 °C。可以看出,SL-2101树脂胶料的压缩温升最低,SL-2005树脂和SL-2201树脂胶料的压缩温升与未加酚醛树脂的炭黑N774填充胶料相当,而炭黑N330填充胶料的压缩温升最高。

3 结论

(1) 在CR中加入酚醛树脂,胶料的门尼粘度降低,交联密度增大,但焦烧时间明显缩短。

(2) 在炭黑N774填充CR胶料中加入酚醛树脂,硫化胶的硬度和回弹值明显增大,拉伸强度和拉伸伸长率减小,定伸应力增大,但低于炭黑N330填充胶料。改性酚醛树脂胶料的耐磨性能可达到炭黑N330填充胶料水平。妥尔油改性酚醛树脂胶料的撕裂强度和回弹值最大。

(3) 在CR中加入酚醛树脂,硫化胶的 E' 明显增大, $\tan\delta$ 减小,其中妥尔油改性酚醛树脂胶料的 E' 最大, $\tan\delta$ 最小。妥尔油改性酚醛树脂胶料的压缩生热最低。

参考文献:

- [1] 张成. 酚醛树脂在轮胎中的应用进展[J]. 轮胎工业, 2021, 41(3): 195-200.
- [2] 张泗文. 氯丁橡胶仍将是一种不可替代的橡胶品种[J]. 合成橡胶工业, 2000, 23(3): 142-147.
- [3] 赵菲, 陈翔. 配方因素对高硬度橡胶动态屈挠性能的影响[J]. 世界橡胶工业, 2012, 39(6): 10-13.
- [4] MAYASARI H E, WIRAPRAJA A Y. The curing characteristics and tear properties of phenolic resin on chloroprene rubber vulcanizate[C]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Volume 732, The 1st Annual Technology, Applied Science, and Engineering Conference, East Java, Indonesia, 2019.
- [5] YE L Z, ZHANG Y H. In-situ polymerized phenolic resin for

- reinforcement of chloroprene and ethylene-propylene rubber vulcanizates[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 11(3): 1177-1184.
- [6] 刘晓庆, 赵贵哲, 刘亚青, 等. 酚醛树脂/氯丁橡胶胶粘剂的制备及其对45°钢与天然橡胶粘接性能的影响[J]. 橡胶工业, 2021, 68(4): 269-275.
- [7] BLUM A W. Phenolic resins in rubber compounds: Applications and new developments[J]. Rubber World, 2011, 243(4): 29-36.
- [8] 苏志忠. 加速室温硫化氯丁橡胶胶粘剂固化的途径[J]. 特种橡胶制品, 2000, 31(6): 22-24.
- [9] NIRZA J. Chloroprenkautschuk in Antriebsriemen[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1985, 38(4): 261-266.
- [10] AKROCHEM. Reinforcing phenolic resins[EB/OL]. https://www.akrochem.com/pdf/technical_papers/reinforcing_phenolic_resins01.pdf, 2021-04-14.
- [11] 郭添鸣, 张洪霖, 张赢今, 等. 妥尔油改性酚醛树脂SL2101在丁腈橡胶中的应用[J]. 橡胶科技, 2020, 18(11): 638-640.
- [12] SCHROER T E. Approaches to improved heat resistance in formulation for dynamic applications[J]. Elastomerics, 1985, 117(2): 20-25.
- [13] AGRAWAL S L, SHARMA B B, RATHOD V. Prediction of rolling resistance factor (RRF) for conveyor belt cover compounds with a rebound resilience tester[J]. Rubber World, 2018, 257(4): 22-24.
- [14] 王向鹏, 郑云香, 张春晓. PAA-ST-SA耐高温吸水树脂的制备及其降解性能研究[J]. 塑料科技, 2019, 47(11): 91-95.
- [15] 王海燕, 刘震, 刘嘉鑫, 等. 炭黑/酚醛树脂增强丁腈橡胶/氯丁橡胶并用胶的性能[J]. 合成橡胶工业, 2014, 37(2): 129-134.
- [16] 朱闰平, 邹波, 杨军. 交联密度对天然橡胶动态性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30(1): 43-45.

收稿日期: 2021-08-10

Application of Phenolic Resin in Chloroprene Rubber

WU Yizhen¹, DENG Jianguang¹, LYU Liangliang¹, CHU Min²

(1. Wuxi Belt Co., Ltd, Wuxi 214176, China; 2. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd, Beijing 100143, China)

Abstract: The effects of phenolic resins on the properties of chloroprene rubber (CR) compound were studied. The results showed that by adding phenolic resins in CR, the Mooney viscosity of the compound decreased, the crosslinking density increased and scorch time was shortened significantly. The hardness, modulus, rebound value and elastic modulus (E') of the vulcanizate increased, and the loss factor ($\tan\delta$) decreased. The Mooney viscosity of CR compound reinforced by toll oil modified phenolic resin was the smallest, the tear strength, rebound value and E' were the largest, $\tan\delta$ was the smallest and compression heat build-up was the lowest.

Key words: phenolic resin; CR; physical property; dynamic mechanical property; compression heat build-up