

增粘树脂 Koresin 的应用研究

林向阳,宋传江,王俊霞,彭守松
(荣成国泰轮胎有限公司,山东 荣成 264300)

摘要:将 Koresin 增粘树脂与辛基酚醛树脂(203)和叔丁基酚醛树脂(204)的增粘效果、对胶料性能及硫化胶物理性能的影响进行比较。试验结果表明,Koresin 树脂的增粘效果优于 203 和 204 树脂,它可使胶料的粘性保持时间长,且明显改善胶料的加工工艺性能,对胶料的硫化特性影响较小,使硫化胶的物理性能有一定的提高。

关键词:酚醛树脂;增粘;粘合强度;工艺性能

中图分类号:TQ330.3 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8187(2000)01-0025-03

合成树脂类增粘剂烷基酚醛树脂由于具有良好的增粘效果和综合性能,而被子午线轮胎生产所采用。目前国内应用最广泛的是辛基酚醛树脂(203)和叔丁基酚醛树脂(204),这两种增粘树脂是子午线轮胎用原材料国产化项目之一,经过生产厂和轮胎厂的共同努力,其增粘效果基本上达到引进技术要求,唯一不足的是虽然胶料的初始粘性较好,但粘性保持时间不长。

国外烷基酚醛树脂中有一种由乙炔与丁基酚聚合的树脂,商品名为 Koresin。由于其结构特殊,故胶料的初始粘性好,粘性保持时间长,比其它酚醛树脂的增粘效果明显。但其生产工艺较为复杂,且危险性较大,因此国内目前还未有同类产品生产,而 Koresin 树脂在国外的应用很广,是一种综合性能较好的增粘树脂。

全钢子午线轮胎生产对半成品的粘性要求较高,我们在部分关键部件中采用了 Koresin 树脂,本文介绍了 Koresin 树脂的试验及应用情况。

1 实验

1.1 原材料

NR,牌号 SMR10,马来西亚产品;203树脂

和 204 树脂,太原有机化工厂产品;Koresin 树脂,德国 BASF 公司产品;其它原材料均为轮胎生产常用材料。

1.2 小配合试验配方

NR 100;增粘树脂 4;炭黑 45;其它 11。

1.3 试验设备和仪器

XK-160 型开炼机,大连橡胶塑料机械厂产品;R-100S 型硫化仪,孟山都公司产品;XIF-2500N 型强力试验机和 XLL-250 型拉力试验机,上海化工机械四厂产品;DISPERGRADER 1000 型橡胶炭黑分散度仪,瑞典 OPTIGRADE 公司产品。

1.4 试样制备

将小配合胶料在开炼机上压成 2 mm 厚胶片,胶片表面要光滑平整,下片后将胶片的一面用塑料纸贴敷,另一面用医用胶布贴敷,然后裁成 180 mm × 25 mm × 2 mm 的试样,每组取 3 个平行试样。

1.5 性能测试

(1) 胶料自粘性测定

(a) 初始粘性测定:将试样的塑料纸揭去(留下 3 ~ 4 cm 用于夹持),仔细将两个试样贴在一起,用手压辊在平面上轻轻压实,然后加上 3 kg 负荷,停放 2 min 后在拉力试验机上测定试样的粘合强度。

(b) 暴气试验:将揭去塑料纸的试样放在相

对湿度为 42 %、温度为 27 的环境下, 暴气停放 24, 48, 72, 120 和 240 h, 然后按 (a) 的方法测定粘合强度。

(c) 湿热试验: 将揭去塑料纸的试样放在温度为 32 、相对湿度为 80 % 的环境下, 停放 24 和 48 h, 然后按 (a) 的方法测定粘合强度。

(d) 热老化试验: 将揭去塑料纸的试样置于 90 的热老化箱内停放 3 h, 然后按 (a) 的方法测定粘合强度。

(2) 胶料的其它物理性能均按相应国家标准进行测定。

2 结果与讨论

2.1 Koresin 树脂的化学特性分析

Koresin 树脂的化学特性分析结果见表 1。

表 1 Koresin 树脂的化学特性分析结果

项 目	实测	指标
外观	黑色颗粒	黑色颗粒
水分质量分数	0.001 5	≤0.005
灰分质量分数	0.003 7	≤0.005
软化点/	140	125 ~ 145
pH 值	6.5	6 ~ 8
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.038	1.02 ~ 1.05

从表 1 可见, Koresin 树脂的化学特性测定结果均达到指标要求。

2.2 自粘性试验

加入不同增粘树脂的胶料自粘性试验结果见表 2。

表 2 加入不同增粘树脂的胶料自粘性

项 目	试验结果				$\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$
	空白	203 树脂	204 树脂	Koresin	
初始粘性	0.46	撕不开 *	撕不开	撕不开	
暴气试验					
24 h	0.33	撕不开	撕不开	撕不开	
48 h	0.28	0.66	0.96	撕不开	
72 h	0.23	0.58	0.83	1.20	
120 h	0.12	0.35	0.70	0.96	
240 h	0.08	0.23	0.55	0.85	
湿热老化试验					
24 h	0.10	0.90	撕不开	撕不开	
48 h	0.10	0.40	0.53	0.87	
热老化试验	0.80	1.35	1.40	1.38	

注: * 由于本试验属非标准试验, “撕不开”为粘合强度超过试样本身的强度, 以上结果仅供参考。

从表 2 可以看出, 加入不同增粘树脂的胶料初始粘性相当, 均明显高于空白胶料。试样经 24 h 暴气试验后, 加入不同增粘树脂的胶料粘性也相当, 但随着暴气时间的延长, 各试样的粘性均呈不同程度的下降, 其中在暴气 72 h 后, 含 203 树脂的粘合强度接近空白试样的初始粘合强度; 暴气 240 h 后, 含 204 树脂的粘合强度下降到与空白试样的初始粘合强度相当, 而只有加入 Koresin 树脂的胶料在不同时间内均能保持良好的自粘性。

从湿热老化试验结果来看, 空白胶料对湿热老化无明显反应, 胶料的粘性较差; 当湿热老化 24 h 后, 含 204 树脂与含 Koresin 树脂的胶料粘性相当, 而当湿热老化 48 h 后, 含 204 树脂与含 203 树脂的胶料粘性相当, 且均与含 Koresin 树脂的胶料有较大差距。

从热老化试验结果来看, 加入不同增粘树脂的胶料热老化后的自粘性无明显差异。

2.3 增粘树脂对胶料性能的影响

不同增粘树脂对胶料性能的影响见表 3。从表 3 可以看出, 加入增粘树脂后, 胶料的门尼粘度 [$\text{ML}(1+4)100$] 均有不同程度的下降, 其中以加入 Koresin 树脂的胶料降幅最大, 这表明 Koresin 树脂也是一种比较好的加工助剂。但是, 加入增粘树脂的胶料门尼焦烧时间缩短, 硫化速度加快, 其中 204 树脂对胶料的焦烧时间影响最大, 而 Koresin 树脂的影响最小, 203 树脂对硫化速度的影响最大, 204 树脂与 Koresin 树脂的影响程度相同。

表 3 不同增粘树脂对胶料性能的影响

项 目	空白	203 树脂	204 树脂	Koresin
门尼粘度	67.6	64.5	57.2	54.5
门尼焦烧(120)/min	26.0	22.2	21.6	23.4
硫化仪数据(151)				
M_L /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	7.6	6.0	6.0	6.0
M_H /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	35.0	32.0	31.2	31.8
t_{10} /min	6.6	5.5	5.6	6.0
t_{90} /min	13.2	10.5	10.8	11.2
$t_{90} - t_{10}$ /min	6.6	5.0	5.2	5.2

2.4 增粘树脂对硫化胶物理性能的影响

不同增粘树脂对硫化胶物理性能的影响见表 4。从表 4 可以看出, 加入增粘树脂对硫化

表 4 不同增粘树脂对硫化胶物理性能的影响

项 目	空白	203 树脂	204 树脂	Koresin
邵尔 A 型硬度/ 度	59	60	59	61
拉伸强度/ MPa	25. 5	24. 7	25. 9	25. 6
300 %定伸应力/ MPa	13. 0	11. 0	10. 2	11. 9
扯断伸长率/ %	498	519	565	501
扯断永久变形/ %	15	16	19	15

注:硫化条件为 151 ×30 min。

胶的物理性能产生一定影响,如硫化胶的 300 %定伸应力减小,扯断伸长率增大,但相对而言,Koresin 树脂对硫化胶物理性能的影响较小。

2.5 大配合试验

采用小配合试验配方在车间进行了大配合试验,并进行了挤出对比。

Koresin 树脂对胶料混炼工艺的影响见表 5。从表 5 可以看出,Koresin 树脂是比较好的加工助剂,它可降低胶料的混炼能耗,增大混炼胶的分散度,使胶料的工艺性能得到改善。

表 5 增粘树脂对混炼工艺的影响

项 目	204 树脂	Koresin	变化率/ %
混炼时间/ s	210	195	- 7. 1
混炼排胶温度/	158	158	0
能耗/ (kW ·h)	48. 7	46. 8	- 4. 0
混炼胶分散度	8. 5	8. 9	+ 4. 7
混炼胶门尼粘度	83	78	- 6. 0

Koresin 树脂对大配合胶料物理性能的影响见表 6。

从表 6 可以看出,加入 Koresin 树脂的胶料门尼粘度比 204 树脂低 11. 6 %,焦烧时间增加 28. 4 %,拉伸强度提高 3. 5 %,定伸应力增大 13. 6 %,因此 Koresin 树脂不仅可以改善胶料的工艺性能,而且能够提高硫化胶的物理性能,具有良好的综合性能。

在双复合挤出机上使用大配合胶料,采用热喂料工艺进行半成品挤出试验,对比 204 树脂和 Koresin 树脂对胶料挤出性能的影响,结果见表 7。

从表 7 可以看出,Koresin 树脂可以降低胶料的挤出温度,节约能量;且挤出半成品气孔少,挤出质量得到提高。

在初始状态,加入 204 树脂和 Koresin 树脂的胶料半成品粘性无明显差异,但经停放 48 h 后,加入 204 树脂的胶料半成品粘性下降较快,而加入 Koresin 树脂的胶料粘性保持较好,自粘性和互粘性均能保持较高的水平。

表 6 大配合胶料的物理性能试验结果

项 目	204 树脂	Koresin	变化率/ %
门尼粘度	62. 7	55. 4	- 11. 6
门尼焦烧(120)/ min	19. 88	24. 25	+ 28. 4
硫化仪数据(151)			
M_L / (dN ·m)	5. 8	5. 3	- 8. 6
M_H / (dN ·m)	30. 7	31. 3	+ 2. 0
t_{10} / min	4. 75	6. 00	+ 25. 0
t_{90} / min	9. 00	10. 25	+ 13. 3
硫化胶性能(151 ×30 min)			
邵尔 A 型硬度/ 度	59	60	+ 1. 7
拉伸强度/ MPa	25. 4	26. 3	+ 3. 5
扯断伸长率/ %	505	467	- 7. 5
300 %定伸应力/ MPa	12. 5	14. 2	+ 13. 6
扯断永久变形/ %	15	13	- 13. 3

表 7 增粘树脂对胶料挤出性能的影响

项 目	204 树脂	Koresin 树脂
挤出速度/ (m ·min ⁻¹)	8. 8	8. 8
挤出温度/	115	111
机头压力/ MPa	8. 8	8. 6
螺杆转速/ (r ·min ⁻¹)	17. 8	17. 6
主机电流/ A	233	227

3 结论

(1) Koresin 树脂的增粘效果较好,且粘性保持时间较长。

(2) Koresin 树脂对胶料的硫化特性影响较小,对硫化胶物理性能的提高相对较大。

(3) Koresin 树脂可以改善胶料的加工工艺性能,是一种比较好的加工助剂。

收稿日期:1999-08-21

更名启示 原“化学工业部橡胶工业信息总站”从 1999 年 11 月 15 日起正式更名为“全国橡胶工业信息总站”,即日启用新印章。