

改性间苯二酚-甲醛树脂 GLR-20 的应用研究

王宇翔, 罗之祥

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

摘要: 试验研究改性间苯二酚-甲醛树脂 GLR-20 替代间苯二酚对 NR 胶料性能的影响, 并与进口产品 B-20-S 进行对比。结果表明, 以 GLR-20 或 B-20-S 替代间苯二酚用于间-甲-白粘合体系中, 通过适当增大硫黄和促进剂用量, 可以改善胶料的加工安全性, 提高硫化胶的拉伸强度、撕裂强度和粘合性能; 在相同条件下使用 GLR-20 或 B-20-S, 胶料的各项性能基本相当。

关键词: 改性间苯二酚-甲醛树脂; 间-甲-白粘合体系; NR; 全钢子午线轮胎; 粘合性能

中图分类号: TQ330.38⁺7; U463.341⁺.6 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-8171(2006)09-0547-03

为了提高我国橡胶粘合剂产品的技术水平, 各助剂厂投入大量的人力和物力进行新产品开发, 重点是绿色、环保、高性能产品, 改性间苯二酚-甲醛树脂 GLR-20 便是其中之一。GLR-20 由间苯二酚、甲醛及特征改性剂等经多元缩合和缩聚而成。间苯二酚为双官能团分子结构, 具有较高的反应活性, 与甲醛和特征改性剂的反应更加充分、完全。所制得的热反应型树脂在贮存条件下结构稳定, 不会继续发生树脂化反应, 且产品中的游离酚含量较低。

在间-甲-白(HRH)粘合体系中, GLR-20 作为间苯二酚给予体, 与亚甲基给予体配伍使用。在橡胶高温硫化过程中二者发生分子间的缩合和缩聚反应, 生成粘合树脂, 通过分子间的作用力实现橡胶与骨架材料的强力粘合。GLR-20 属于绿色、环保、高性能橡胶助剂产品, 适应国内外橡胶工业的发展趋势, 达到了国外同类产品先进水平, 且价格低于国外产品, 具有较高的性价比和广阔的市场前景。

本工作以全钢子午线轮胎胎体生产配方为基础确立试验配方, 重点研究 GLR-20 替代间苯二酚对 NR 胶料性能的影响, 并调整硫化体系用量, 以获取 GLR-20 的最佳使用效果。

作者简介: 王宇翔(1972-), 男, 黑龙江泰来人, 北京橡胶工业研究设计院工程师, 学士, 从事橡胶助剂的研发和科研管理工作。

1 实验

1.1 主要原材料

改性间苯二酚-甲醛树脂, 牌号 GLR-20, 宜兴市国立助剂厂产品; 牌号 B-20-S, 美国 Indespec 公司产品。粘合剂 RA-65, 宜兴市国立助剂厂产品。

1.2 试验配方

试验配方如表 1 所示。1[#] 配方为全钢子午线轮胎胎体生产配方。

组 分	表 1 试验配方					份
	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	
间苯二酚	1.5	0	0	0	0	
B-20-S	0	3	0	3	0	
GLR-20	0	0	3	0	3	
硫黄 OT33	5.25	5.25	5.25	5.5	5.5	
促进剂 DZ	1.25	1.5	1.5	1.5	1.5	

注: 其它组分为 NR 100, 炭黑 N326 20, 癸酸钴 0.5, 粘合剂 RA-65 5, 防焦剂 CTP 0.2, 其它 47.5。

1.3 主要设备和仪器

XK1450 型密炼机, $\Phi 150$ 型开炼机, T2000 型电子拉力机, MDR2000 型无转子硫化仪。

1.4 混炼工艺

采用两段混炼工艺混炼。各组分用量均按基本配方的 6 倍进行混合。先将除硫黄、促进剂、粘合剂和防焦剂外的所有组分在密炼机中混炼, 密炼机预热至 80 ℃, 转子转速为 80 r · min⁻¹, 加料

顺序为:NR $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 氧化锌、防老剂、GLR-20(或 B-20-S)和白炭黑 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 炭黑 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 排胶。然后将密炼机排出的混炼胶立即转入开炼机上终炼,冷却后加入硫黄、促进剂、粘合剂和防焦剂,左右 3/4 割刀各 4 次,薄通 6 次,下片。

1.5 性能测试

胶料性能按相应的国家标准进行测定。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

各胶料的硫化特性对比见表 2。从表 2 可以看出,2[#]~5[#] 配方胶料的门尼焦烧时间和 t_{10} 均比 1[#] 配方胶料有所延长,说明以 B-20-S 或 GLR-20 替代间苯二酚,胶料的加工安全性略有提高;各胶料的硫化速度($t_{60}-t_{30}$)基本保持一致,说明以 B-20-S 或 GLR-20 替代间苯二酚,通过调整硫黄和促进剂用量,基本上可以消除其对胶料硫化速度的影响。

表 2 各胶料的硫化特性对比

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
门尼粘度[ML(1+4)					
100 ℃]	52.4	59.8	60.1	56.2	58.4
门尼焦烧时间(127 ℃)/					
min	24.02	25.53	25.02	25.62	24.62
151 ℃硫化仪数据					
$M_L/(dN \cdot m)$	1.94	2.26	2.31	2.14	2.31
$M_H/(dN \cdot m)$	32.13	26.99	27.52	27.91	28.29
t_{10}/min	4.77	5.03	5.12	5.08	5.07
t_{30}/min	6.88	7.90	8.02	7.97	7.93
t_{60}/min	10.25	11.28	11.42	11.40	11.35
t_{90}/min	17.87	19.03	19.15	19.48	19.35
$t_{60}-t_{30}/min$	3.37	3.38	3.40	3.43	3.42
185 ℃硫化仪数据					
$M_L/(dN \cdot m)$	1.67	1.95	2.02	1.90	2.01
$M_H/(dN \cdot m)$	27.28	23.73	24.71	24.90	25.00
t_{10}/min	0.53	0.50	0.52	0.52	0.52
t_{30}/min	0.77	0.75	0.77	0.77	0.77
t_{60}/min	1.15	1.13	1.13	1.15	1.15
t_{90}/min	1.92	1.92	1.92	1.97	1.95
$t_{60}-t_{30}/min$	0.38	0.38	0.36	0.38	0.38

2.2 物理性能

各胶料的物理性能对比见表 3。从表 3 可以看出,与1[#] 配方胶料相比,2[#]~5[#] 配方胶料的硬

表 3 各胶料的物理性能对比¹⁾

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
邵尔 A 型硬度/度	76	73	73	73	74
50%定伸应力/MPa	3.0	2.7	2.7	2.7	2.9
100%定伸应力/MPa	5.6	5.2	5.3	5.2	5.8
300%定伸应力/MPa	20.2	19.1	20.7	20.6	21.0
拉伸强度/MPa	24.8	24.8	25.4	25.6	26.2
拉断伸长率/%	377	405	378	383	391
拉断永久变形/%	32	32	32	32	30
回弹值/%	48	47	48	49	49
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	59	66	62	69	63
H 抽出力 ²⁾ /N	1 242	1 320	1 263	1 271	1 300
热空气老化 ³⁾ 后					
拉伸强度/MPa	14.9	15.5	17.3	15.0	15.4
拉断伸长率/%	161	167	179	159	167
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	44	50	42	45	36
H 抽出力 ²⁾ /N	1 167	1 210	1 238	1 268	1 229

注:1)硫化条件为 151 ℃×30 min;2)钢丝帘线规格为 3+9+15×0.175+0.15,埋胶深度为 12.5 mm;3)老化条件为 100 ℃×48 h。

度和 50%定伸应力减小,拉伸强度和拉断伸长率相当或有所增大,回弹值基本相当,撕裂强度和 H 抽出力增大;2[#]~4[#] 配方胶料的 100%定伸应力减小,300%定伸应力基本相当;5[#] 配方胶料的 100%和 300%定伸应力均增大。

4[#] 配方与 2[#] 配方相比,胶料的 300%定伸应力、拉伸强度、回弹值和撕裂强度增大,拉断伸长率和 H 抽出力减小,热老化后 H 抽出力增大。

5[#] 配方与 3[#] 配方相比,除胶料的拉断永久变形和热老化后性能有所降低,其它性能均提高。

3[#] 配方与 2[#] 配方相比,胶料的 100%和 300%定伸应力、拉伸强度和回弹值略有增大,拉断伸长率、撕裂强度和 H 抽出力减小。

5[#] 配方与 4[#] 配方相比,除胶料的拉断永久变形、撕裂强度和老化后 H 抽出力有所降低,其它性能均提高。

综合以上分析可知,以 GLR-20 替代间苯二酚单体,通过适当增大硫黄和促进剂用量,可以实现胶料的物理性能基本不变或略有提高。在相同条件下使用 GLR-20 或 B-20-S,胶料的物理性能基本相当,且 GLR-20 的某些性能甚至还优于 B-20-S。

3 结论

(1)以 GLR-20 或 B-20-S 替代间苯二酚用于

HRH 粘合体系中,通过适当增大硫黄和促进剂用量,可以确保胶料的加工安全性和物理性能不受影响。

(2)以 GLR-20 替代间苯二酚用于 HRH 粘合体

系中,可以显著提高硫化胶的撕裂强度和粘合性能。

(3)在相同条件下使用 GLR-20 或 B-20-S,胶料的各项性能基本相当。

第3届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文

Study on application of modified phenolic resin GLR-20

WANG Yu-xiang, LUO Zhi-xiang

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100039, China)

Abstract: The effect of the modified phenolic resin GLR-20 replacing resorcinol on the properties of NR compound was investigated by using imported B-20-S as control. The results showed that the processing safety of NR compound improved, the tensile strength, tear strength and adhesion of vulcanizate increased by using GLR-20 or B-20-S instead of resorcinol in resorcinol-formaldehyde-silica adhesion system and properly increasing the addition levels of sulfur and accelerator; and the comprehensive properties of NR compound or vulcanizate with GLR-20 were similar to those with B-20-S.

Keywords: modified phenolic resin; resorcinol-formaldehyde-silica adhesion system; NR; TBR tire; adhesion

美国超大规格轮胎短缺

中图分类号:U463.341⁺.5 文献标识码:D

印度《印度橡胶杂志》2006年98期61页报道:

由于全球采矿业都在超时作业,以满足全球对石油、铜和煤急剧增长的需求,因此对采矿机械用超大规格巨型轮胎的需求出现了史无前例的增长。世界各地的采矿公司报告,这些轮胎供应短缺,一些高 365.8 cm、宽 121.9 cm 最大工程机械轮胎的价格比去年提高了3倍,达到每条4万美元。

造成巨型轮胎短缺的原因包括美军在伊拉克和阿富汗的战争,美国建筑公司在卡特琳娜飓风后对海湾沿岸的重建增大了对这些轮胎的需求,而最重要的原因是中国、印度及其它发展中国家的快速工业化导致对基本商品的需求急增。

采矿公司纷纷通过重新启用老矿和扩大现有矿的产能来生产更多的矿产品,但是由于巨型轮胎的短缺使英雄无用武之地。

巨型轮胎历来都是由专业化部门生产的,从

未有过大批量的生产能力。制造这种巨型轮胎采用的硫化工艺需要把轮胎放在模型内冷却长达 24 h,因此一个生产厂通常一天只能生产 2~3 条巨型轮胎。由于需求急剧增长,全世界的现有生产厂都在满负荷运转,但不能指望新胎供应在短期内大幅增长。

米其林、固特异、普利司通和横滨是世界上超巨型轮胎最大的生产商。米其林说,其工厂生产已达饱和,而其用户仍抱怨他们的需求未得到满足。米其林所有工厂都在以每天 24 h 或接近工厂所在国劳工法规定的最高工时水平满负荷运转。米其林拟投资 8 500 万美元使其南卡罗莱纳州轮胎厂的产量提高 50%,它还在巴西大坎普投资 5.5 亿美元建一个新厂。

一些采矿公司抱怨说,他们已被迫闲置了重型设备,而且警告其投资人,轮胎短缺将影响他们的产量。采矿和建筑业内人士推测可能会出现巨型轮胎黑市,甚至出现公开盗窃现象,而废品回收处理公司和翻胎公司正在努力设法满足对巨型轮胎的需求。

(涂学忠摘译)