

热塑性苯酚甲醛树脂的相对分子质量和游离酚含量对胶料加工性能的影响

甄博鸣¹, 鲁代仁², 李红伟¹, 张 坤², 张 成¹, 董 栋^{1*}

[1. 北京彤程创展科技有限公司, 北京 100176; 2. 彤程化学(中国)有限公司, 上海 201507]

摘要: 分别制备不同相对分子质量和游离酚含量的热塑性苯酚甲醛树脂, 并测试添加这些树脂的天然橡胶(NR)的加工性能。结果表明: 热塑性苯酚甲醛树脂的相对分子质量对胶料的焦烧时间和门尼粘度有一定影响, 树脂的相对分子质量增大, 胶料的焦烧时间趋于延长, 门尼粘度有增大趋势; 热塑性苯酚甲醛树脂中游离酚含量对胶料硫化时间和门尼粘度有影响, 树脂中游离酚含量增加, 胶料的硫化时间趋于缩短, 门尼粘度有减小趋势。

关键词: 热塑性苯酚甲醛树脂; 相对分子质量; 游离酚; 焦烧时间; 硫化时间; 门尼粘度

中图分类号: TQ330.6⁺1; TQ330.38⁺4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8171(2016)07-0407-04

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)等交联形成的树脂网络与橡胶网络重叠, 即酚醛树脂网络与橡胶网络形成互穿网络(IPN), 从而达到对橡胶补强的作用^[1]。酚醛树脂在胶料中起的主要作用是以其良好的热塑性和低相对分子质量来改进胶料的加工性能, 使胶料获得低变形、高定伸应力, 而且其他性能(如硬度、撕裂强度和耐磨性)也得到提高^[2]。HMT是热塑性酚醛树脂采用最广泛的固化剂。HMT固化热塑性酚醛树脂的反应历程目前还存在争议, 一般认为有两种反应历程。一种认为HMT分解后与酚的活性位点反应生成苯胺、苯并噁嗪等中间体, 随着温度的升高, 这些中间体继续反应生成次甲基键。另一种认为是HMT中的任何一个氮原子连接的3个化学键依次打开, 与3个热塑性酚醛树脂的分子活性点反应^[3]。热塑性酚醛树脂的固化速度与HMT的用量、树脂的化学结构(如相对分子质量、树脂的连接方式)、树脂中游离酚的含量有关^[4]。酚醛树脂的补强作用是树脂网络与橡胶网络互穿的结果, 树脂的化学结构和树脂中游离酚的含量会影响树脂网络, 因此也会影响橡胶的加工过程以及硫化

胶的性能。刘燕生等^[5]研究了酚醛补强树脂用量对天然橡胶(NR)物理性能及工艺和硫化特性的影响, 其中补强树脂的用量为0, 5, 10, 15和20份。

本工作在上述热塑性酚醛树脂补强机理的基础上, 用不同特性(相对分子质量、游离酚含量)的同一类树脂与混有这些树脂的橡胶的加工性能建立联系, 得出趋势性的规律, 以期可以对橡胶的加工性能进行预判, 也可以根据橡胶加工性能的需要设计酚醛树脂。

1 实验

1.1 主要原材料

苯酚、液体甲醛、十二烷基苯磺酸、草酸, 国药集团化学试剂有限公司产品; 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU), 阿拉丁试剂公司产品; 苯酚甲醛树脂, 商品编号1—4, 不同生产厂家的产品; 天然橡胶(NR), 浙江宝鑫化工有限公司产品; 炭黑N375, 青岛德固赛化学有限公司产品; 硬脂酸, 泰柯宗化(张家港)有限公司产品; 氧化锌, 浙江汇千纳米科技有限公司产品; 硫黄, 富莱克斯公司产品; HMT, 江苏凯茂石化公司产品; 促进剂NS, 山东单县化工有限公司产品; 防老剂RD, 江苏圣奥化学公司产品。

1.2 主要设备和仪器

BR1600型密炼机, 美国Farrel公司产品;

作者简介: 甄博鸣(1981—), 男, 北京人, 北京彤程创展科技有限公司工程师, 学士, 主要从事橡胶加工助剂的研发工作。

*通信联系人

XK-160型开炼机,青岛鑫城一鸣机械厂产品; XLB-D 600×600型平板硫化机,浙江湖州宏桥机械厂产品; Waters-2695, 2996, 2414型液相色谱仪(GPC),美国Waters公司产品; FP900型热值分析仪、DSC1 STAR[®] SYSTEM型差示扫描量热仪(DSC)、AB204-S型分析天平,瑞士METTLER TOLEDO公司产品; MV2000型门尼粘度仪、MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品。

1.3 树脂制备

1.3.1 不同相对分子质量的苯酚甲醛树脂

参照专利^[6]方法制备树脂A,B,C,D,通过改变酚醛比来控制树脂的相对分子质量,酚醛比选择1:(0.6~0.8)。

1.3.2 不同游离酚含量的苯酚甲醛树脂

参照专利^[6]方法制备树脂E,然后在树脂E中添加苯酚,制成不同游离酚含量的树脂F,G,H。

1.4 树脂测试

(1) 游离酚含量测试:根据TS-A0103《酚醛补强树脂中游离苯酚含量测定》,用高效液相色谱法、紫外检测器进行测定,溶剂为水和乙腈。

(2) GPC测试:根据HG/T 3872—2006采用体积排斥色谱法测定树脂的平均相对分子质量。

(3) 软化点测试:根据ASTM D 3461—2007采用沥青及树脂软化点的标准测试方法(梅特勒杯球法)测试树脂的软化点。

(4) DSC测定:将树脂加入研钵中研磨混合,称取5~6 mg研磨试样,测试条件为载气 氮气,吹扫气流速度 50 mL·min⁻¹,升温速度 10 °C·min⁻¹。

1.5 胶料制备

(1) 配方:NR 100,炭黑N375 60,硬脂酸 2,氧化锌 4,防老剂 1.5,苯酚甲醛树脂 10, HMT 1,硫黄 3,促进剂NS 2。

(2) 混炼和硫化工艺:根据GB/T 6038—2006进行胶料的混炼和硫化。

(3) 试样制备:根据GB/T 2914—2006制备胶料试样。

1.6 胶料测试

(1) 根据GB/T 1233—2008测定未硫化胶初期硫化特性。

(2) 根据GB/T 16584—1996采用橡胶用无转子硫化仪测定未硫化胶硫化特性。

2 结果与讨论

2.1 苯酚甲醛树脂相对分子质量对胶料加工性能的影响

不同相对分子质量苯酚甲醛树脂的相对分子质量($\bar{M}_n$ 和 $\bar{M}_w$ 分别为数均和重均相对分子质量)、游离酚含量及软化点的测试结果如表1所示。

表1 不同相对分子质量的苯酚甲醛树脂分析结果

树脂编号	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	游离酚质量分数×10 ²	软化点/°C
A	670	1 620	1.29	94.5
B	910	3 390	0.14	114.6
C	1 000	5 100	0.62	120.8
D	1 120	7 470	0.80	128.8

由表1可以看出,树脂A—D相对分子质量逐渐增大,软化点逐渐升高。

含有不同相对分子质量的苯酚甲醛树脂胶料的加工性能测试结果如表2所示。

表2 含有不同相对分子质量的苯酚甲醛树脂胶料的加工性能测试结果

项 目	树脂编号			
	A	B	C	D
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	89	91	92	93
门尼焦烧时间 t_5 (127 °C)/min	8.73	8.80	9.83	12.18
硫化仪数据(150 °C)				
t_{90} /min	8.47	8.98	8.71	10.85
M_L /(dN·m)	2.76	2.94	2.99	2.99
M_H /(dN·m)	49.86	53.12	54.86	58.23
$M_H - M_L$ /(dN·m)	47.10	50.18	51.87	55.24

由表2可以看出,随着树脂相对分子质量的增大,胶料的焦烧时间趋于延长,门尼粘度有增大趋势,硫化时间则无明显规律。可见,树脂的相对分子质量对焦烧时间和门尼粘度有一定影响。

树脂的相对分子质量越大,树脂端基数量越小,且由于树脂的相互缠绕以及氢键作用使得树脂上裸露的活性位点减少,导致树脂与HMT反应活性降低,影响树脂网络的形成。HMT固化树脂B,C,D的DSC曲线如图1所示。

由图1可以看出,树脂B,C,D的放热峰值温度分别为156.0,158.2,160.3 °C。随着相对分子质量的增大,树脂的固化温度升高。在硫化反应

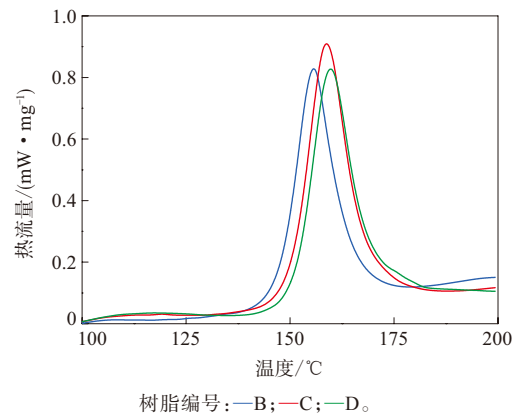


图1 树脂B,C,D的DSC曲线

诱导期,也就是焦烧前期,胶料中树脂网络的形成将影响焦烧时间。因此相对分子质量大的树脂与HMT反应活性低,胶料的焦烧时间延长。

2.2 苯酚甲醛树脂游离酚含量对胶料加工性能的影响

不同游离酚含量的苯酚甲醛树脂的游离酚含量以及软化点的测试结果如表3所示。

表3 不同游离酚含量的苯酚甲醛树脂分析结果		
树脂编号	游离酚质量分数×10 ²	软化点/℃
E	0.42	113.9
F	1.38	112.8
G	4.55	102.6
H	8.94	91.3

树脂F,G,H是在树脂E的基础上直接添加苯酚的,因此,游离酚含量对树脂相对分子质量影响不大。由表3可以看出,树脂E—H游离酚含量增大,软化点降低。

含有不同游离酚含量的苯酚甲醛树脂胶料的加工性能测试结果如表4所示。

由表4可以看出,随树脂中游离酚含量增大,胶料的硫化时间趋于缩短,门尼粘度有减小趋势,焦烧时间无明显规律。可见,树脂中游离酚含量对硫化时间和门尼粘度有些影响。

正硫化时间是指达到最大交联密度的90%时的时间,用 t_{90} 表示^[7]。添加补强树脂的胶料硫化阶段实际上是形成树脂网络、橡胶网络及树脂网络与橡胶网络相互穿插缠绕的过程,该过程直接影响胶料的交联密度以及硫化时间。在橡胶网络不变的情况下,树脂网络变化会对胶料的交联密度以及硫化时间产生影响。树脂网络的形成实际上

表4 含有不同游离酚含量的苯酚甲醛树脂胶料的加工性能测试结果

项 目	树脂编号			
	E	F	G	H
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	92	92	91	89
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	9.42	9.30	9.52	10.03
硫化仪数据(150℃)				
t_{90} /min	8.96	8.22	8.09	7.91
M_L /(dN·m)	2.94	2.98	2.96	2.90
M_H /(dN·m)	52.45	53.63	52.36	50.85
M_H-M_L /(dN·m)	49.51	50.65	49.40	47.95

就是树脂的固化过程。

树脂的固化反应涉及许多复杂的过程,从液态到凝胶态到固态的转变、引发、链增长和形成交联、反应终止、扩散。热塑性酚醛树脂中游离酚的含量对凝胶时间有影响,游离酚含量高,凝胶速度快,而且会导致制品性能下降^[3]。这是由于苯酚与HMT反应的活性高于苯酚甲醛树脂,因此树脂中游离酚的含量高,苯酚先与HMT反应,消耗掉HMT,树脂网络形成的速度较快,树脂网络较小,影响胶料的交联密度,硫化时间缩短。

2.3 不同牌号苯酚甲醛树脂对胶料加工性能的影响

市场上不同牌号苯酚甲醛树脂的相对分子质量、游离酚含量及软化点的测试结果如表5所示。

表5 市场上不同牌号的苯酚甲醛树脂分析结果				
商品编号	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	游离酚质量分数×10 ²	软化点/℃
1	1 414	11 751	1.98	126.0
2	1 015	3 917	0.13	107.6
3	869	2 980	0.24	100.2
4	803	2 117	0.10	99.0

由表5可以看出,相对分子质量从大到小的树脂商品编号顺序为:1,2,3,4。游离酚含量从大到小的树脂商品编号顺序为:1,3,2,4。

采用不同牌号苯酚甲醛树脂胶料的加工性能测试结果如表6所示。

由表6可以看出,胶料焦烧时间从长到短和门尼粘度从大到小的树脂编号顺序为:1,2,3,4,该顺序与树脂的相对分子质量大小顺序一致。胶料硫化时间从长到短的树脂编号顺序为:4,2,3,1,该顺序与树脂的游离酚含量大小顺序相反。由此可见,热塑性苯酚甲醛树脂的相对分子质量对胶料的焦烧时间有一定影响,游离酚含量对胶料的

表6 采用不同牌号苯酚甲醛树脂胶料的加工性能测试结果

项 目	商品编号			
	1	2	3	4
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	83	81	80	79
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	11.30	11.02	10.40	10.27
硫化仪数据(150 ℃)				
t_{90} /min	9.08	9.88	9.57	9.95
M_L /(dN·m)	2.47	2.33	2.33	2.27
M_H /(dN·m)	41.88	39.84	39.61	39.43
$M_H - M_L$ /(dN·m)	39.41	37.51	37.28	37.16

硫化时间有些影响。

3 结论

(1)在试验条件下,热塑性苯酚甲醛树脂的相对分子质量对胶料的焦烧时间和门尼粘度有一定影响,树脂的相对分子质量增大,胶料的焦烧时间趋于延长,门尼粘度有增大趋势。

(2)在试验条件下,热塑性苯酚甲醛树脂中游离酚含量对胶料硫化时间和门尼粘度有影响,树

脂中游离酚含量增加,胶料的硫化时间趋于缩短,门尼粘度有减小趋势。

(3)市场上不同牌号的苯酚甲醛树脂对胶料加工性能影响的规律与上述结论一致。

参考文献:

- [1] 王宇翔,李花婷,朱嘉,等. 橡胶补强用PFM系列酚醛树脂[J]. 橡胶工业,2001,48(1):25-28.
 - [2] Regine Valin, 窦新富. 酚醛树脂——橡胶补强剂[J]. 橡胶参考资料,1982(12):21-26.
 - [3] 张超. 酚醛树脂的固化动力学研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2010.
 - [4] 黄发荣,焦杨升. 酚醛树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2011:85-88.
 - [5] 刘燕生,潘革. 橡胶增硬剂——酚醛补强树脂[J]. 轮胎工业,1996,16(9):519-522.
 - [6] 戈明亮,阚长华,易玉华,等. 橡胶硫化反应动力学研究概况[J]. 橡胶工业,2004,51(10):631-635.
 - [7] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,2013:45-48.
- 第12届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会论文(二等奖)

Influence of Molecular Weight and Free Phenol Content of Phenolic-Formaldehyde Resin on Rubber Processing Property

ZHEN Boming¹, LU Dairen², LI Hongwei¹, ZHANG Kun², ZHANG Cheng¹, DONG Dong¹

[1. Beijing Red Avenue Innova Co., Ltd, Beijing 100176, China; 2. Red Avenue Chemical (China) Co., Ltd, Shanghai 201507, China]

Abstract: Thermoplastic phenolic-formaldehyde resins with different molecular weight and free phenol content were prepared, and the processing properties of natural rubber (NR) compounds with the resins were tested. The results showed that, the molecular weight of thermoplastic phenolic-formaldehyde resin had some effects on the scorch time and Mooney viscosity of the compound. For example, the compound with high molecular weight resin had longer scorch time and higher Mooney viscosity. The free phenol content of thermoplastic phenolic-formaldehyde resin had effects on the vulcanization time and Mooney viscosity of the compound. It was found that the compound with the resin having high content of free phenol had shorter vulcanization time and lower Mooney viscosity.

Key words: thermoplastic phenolic-formaldehyde resin; molecular weight; free phenol; scorch time; vulcanization time; Mooney viscosity

一种新型的轮胎胶边处理装置

中图分类号:TQ330.4⁺91 文献标志码:D

由新东岳集团有限公司申请的专利(公开号 CN 105479635A, 公开日期 2016-04-13)“一种新型的轮胎胶边处理装置”,涉及的新型轮胎胶边处理装置具有弧形槽、有角度的斜坡、锋利的胶

边切口。该装置直接使用厚度1 mm的钢片压出具有弧形槽的断面形状,在弧形槽的一端按一定角度构成斜坡,形成锋利的胶边切口。轮胎胶边在切口处被剪切掉。该装置有多个切口,且切口可以通过延长斜坡的长度来调整锋利程度。

(本刊编辑部 马 晓)