

不同粘合树脂在粘合体系中的应用与评价研究

赵之朋^{1,2}, 马德龙^{1,2}, 孙庆刚^{1,2}, 韩 涛^{1,2}, 俞正洲^{1,2}

(1. 山东阳谷华泰化工股份有限公司, 山东 阳谷 252300; 2. 国家橡胶助剂工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

摘要:通过对树脂反应温度、胶料门尼焦烧时间、物理性能、动态屈挠性能、动态压缩生热性能、动态力学性能、静态和动态及盐水、热蒸汽老化后的粘合力等的测试,对苯乙烯间苯二酚甲醛树脂(A树脂)、普通间苯二酚甲醛树脂(B树脂)、改性酚醛树脂(C树脂)胶料与间苯二酚胶料进行了性能对比。结果表明:相对于A树脂和间苯二酚胶料,B树脂和C树脂胶料老化后的粘合力,尤其是动态老化后的粘合力保持率有优势,同时其耐屈挠疲劳性能较好;缺点为动态压缩生热略高。

关键词:粘合树脂;苯乙烯间苯二酚甲醛树脂;普通间苯二酚甲醛树脂;改性酚醛树脂;间苯二酚;应用;评价

中图分类号: TQ330.3

文章编号: 1006-8171(2022)03-0161-06

文献标志码: A

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2022.03.0161



目前,在镀铜钢丝帘线轮胎中加入粘合树脂替代间苯二酚来增强钢丝帘线与橡胶之间的粘合已是常用的做法^[1-6]。因为粘合树脂可以与橡胶分子链发生键合形成树脂网络,进而增强粘合层强度,产生增粘作用。橡胶与骨架材料之间的传统粘合树脂是纯间苯二酚与甲醛给予体树脂并用,但因游离的间苯二酚在加工过程中易升华,对人体造成伤害,近年来市场上出现了3类粘合树脂,其在加工过程中不会挥发出有毒气体^[7-10]。这3类粘合树脂分别为苯乙烯间苯二酚甲醛树脂(A树脂)、普通间苯二酚甲醛树脂(B树脂)、改性酚醛树脂(C树脂)。

本工作通过对树脂反应温度、胶料焦烧时间、物理性能、动态屈挠性能、动态压缩生热性能、动态力学性能、静态和动态及盐水、热蒸汽老化后的粘合力等的测试,对A树脂、B树脂、C树脂与间苯二酚进行了性能对比,研究其在粘合体系中的应用。

1 实验

1.1 原材料

天然橡胶(NR),印度尼西亚产品;A树脂、B

树脂、C树脂、间苯二酚、亚甲基给予体(HMMM-55)、促进剂DZ-80、硫化剂HDOT20-80,山东阳谷华泰化工股份有限公司产品;镀铜钢丝帘线,中国贝卡尔特钢帘线有限公司产品;其他材料均为橡胶工业常用原材料。

1.2 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,大连诚信橡塑机械有限公司产品;XSM-1/10-120型密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;HS-100T-RTMO型平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;MV2000型门尼粘度仪和MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;1/200差示扫描量热分析(DSC)仪,梅特勒-托利多国际贸易有限公司产品;GT-7017-M型老化试验箱、GT-7005-A2S恒温恒湿老化箱和GT-7011-DG屈挠试验机,高特威尔检测仪器有限公司产品;3365型万能电子拉力试验机,美国英斯特朗公司产品;全自动粘弹性分析(DMA)仪和全自动动态压缩生热仪,日本上岛公司产品;数码显微系统,日本基恩士公司产品;D-RPA 3000橡胶加工分析仪,德国MonTech公司产品;钢丝帘线动态粘合试验机,北京万汇一方科技发展有限公司产品。

1.3 胶料配方

4种胶料配方如表1所示。

间苯二酚、A树脂、B树脂、C树脂的反应温度

作者简介:赵之朋(1983—),男,山东阳谷人,山东阳谷华泰化工股份有限公司工程师,学士,主要从事橡胶助剂应用技术研发工作。

E-mail: zzp18863000515@163.com

表1 胶料配方

份

组 分	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
NR	100	100	100	100
炭黑N326	55	55	55	55
氧化锌	10	10	10	10
防老剂4020	1.5	1.5	1.5	1.5
防老剂RD	1	1	1	1
间苯二酚	1.5	0	0	0
A树脂	0	1.5	0	0
B树脂	0	0	1.5	0
C树脂	0	0	0	1.5
硼酰化钴	0.8	0.8	0.8	0.8
HMMM-55	5.9	5.9	5.9	5.9
硫化剂HDOT20-80	6.9	6.9	6.9	6.9
促进剂DZ-80	1.5	1.5	1.5	1.5

分别为118, 132, 140和146 ℃。其中, 间苯二酚的反应温度最低, 表明其活性最高。其余3种树脂的反应温度依次升高, 说明反应活性逐步降低。

1.4 混炼工艺

胶料采用3段混炼工艺, 一段和二段混炼在XSM-1/10-120型密炼机中进行, 三段混炼在XK-160型开炼机中进行。

一段混炼加料顺序为: NR→炭黑N326、粘合树脂(2[#]—4[#]配方)和小料→排胶, 共混炼275 s, 排胶温度为(150±3) ℃。

二段混炼工艺为: 一段混炼胶在密炼机中混炼180 s(转子转速为40 r·min⁻¹)→排胶, 排胶温度为(125±3) ℃。

三段混炼为二段混炼胶加间苯二酚(1[#]配方)、HMMM-55以及硫化剂HDOT20-80、促进剂DZ-80等硫化体系, 在开炼机上进行混炼。

1.5 性能测试

胶料各项性能测试均按照相应国家标准或企业标准进行。

2 结果与讨论

2.1 焦烧时间和硫化特性

不同粘合树脂对胶料焦烧时间和硫化特性的影响如表2所示。

从表2可以看出: 加入间苯二酚胶料的 $F_{\max}-F_L$ 最大, 其橡胶内分子交联、缠结最强, 但门尼焦烧时间最短, 胶料的加工安全性较差; 而加入另外3种粘合树脂的胶料焦烧时间均有所延长, C树

表2 不同粘合树脂对胶料焦烧时间和硫化特性的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	14.1	16.5	16.2	16.0
硫化仪数据(150 ℃)				
$F_{\max}-F_L$ (dN·m)	37.61	32.50	33.70	33.40
t_{10} /min	3.34	3.84	3.83	3.85
t_{90} /min	14.15	16.64	15.93	16.48

脂和B树脂胶料的 $F_{\max}-F_L$ 与A树脂胶料相比稍大。由此可以推断: 间苯二酚胶料的交联密度最大, B树脂与C树脂胶料次之, A树脂胶料最小。

2.2 物理性能

不同粘合树脂硫化胶的物理性能见表3。

表3 不同粘合树脂硫化胶的物理性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
邵尔A型硬度/度	80	79	78	79
100%定伸应力/MPa	5.42	4.71	4.87	4.96
300%定伸应力/MPa	19.06	18.07	18.18	18.23
拉伸强度/MPa	23.1	23.5	22.6	22.9
拉断伸长率/%	363	378	372	374
曲线积分面积 ¹⁾	3 593	4 364	4 184	4 216

注: 1) 指拉伸应力-应变曲线与横坐标轴所包围的面积, 代表发生相应应变所需要做的功, 即耗费的能量。

从表3可以看出: 间苯二酚硫化胶具有最高的模量以及硬度; B树脂和C树脂硫化胶的模量稍高; 模量与硫化曲线中 $F_{\max}-F_L$ 反应的交联密度高低相一致。

从表3还可以看出, A树脂发生破坏所需的能量最大, 而间苯二酚发生破坏所需的能量最小。这说明交联密度最低的A树脂链段受束缚少, 能够发生更大变形, 因此硫化胶的拉断伸长率高, 导致最终破坏时需要消耗的总能量更高。

2.3 动态屈挠性能

不同粘合树脂硫化胶的动态屈挠性能如表4所示。不同粘合树脂硫化胶在5 000和13 000次疲劳后的显微镜照片如图1和2所示。

从表4及图1和2可以看出, B树脂和C树脂硫化胶的耐屈挠性能高于间苯二酚和A树脂硫化胶, C树脂硫化胶的耐屈挠性能最好。

2.4 动态压缩生热性能

不同粘合树脂硫化胶的动态压缩生热性能如

表4 不同粘合树脂硫化胶动态屈挠后的裂口长度 mm

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
初始	0.8	0.8	0.8	0.8
5 000次动态屈挠后	5.5	5.5	5.0	3.5
13 000次动态屈挠后	19.06	18.07	18.18	18.23

表5所示。

研究表明,轮胎的滚动阻力和生热与胶料60℃时损耗因子($\tan\delta$)有关,在该温度范围内 $\tan\delta$ 越小,轮胎的滚动阻力越小,生热越低,耗油量越小,

二氧化碳排放也少。从表5可以看出:4种硫化胶在60℃附近的 $\tan\delta$ 由大到小的顺序为C树脂、B树脂、A树脂、间苯二酚;加入不同粘合树脂硫化胶的压缩温升由高到低的顺序也为C树脂、B树脂、A树脂、间苯二酚,这与DMA仪分析结果相吻合。

大应变下硫化胶的动态压缩生热更多取决于硬度和模量,低应变下硫化胶的动态压缩生热更多取决于蠕变和滞后变形。

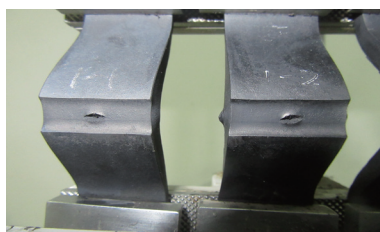
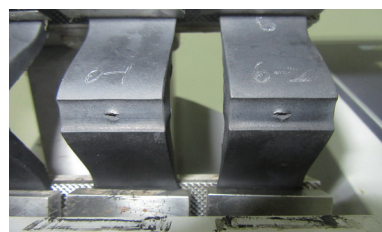
(a) 1[#]配方(b) 2[#]配方(c) 3[#]配方(d) 4[#]配方

图1 不同粘合树脂硫化胶在5 000次动态屈挠后的显微镜照片

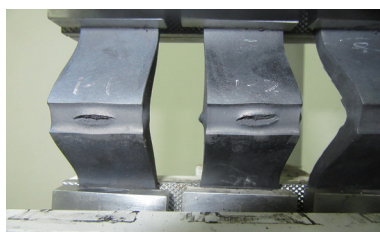
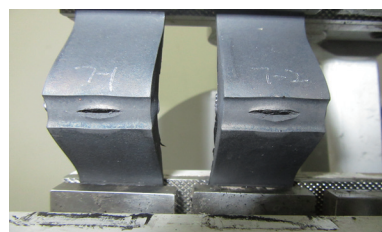
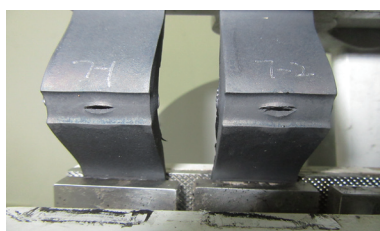
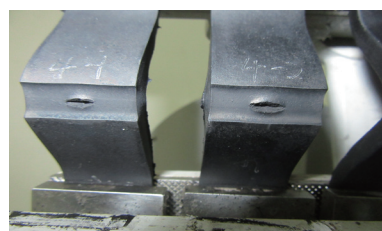
(a) 1[#]配方(b) 2[#]配方(c) 3[#]配方(d) 4[#]配方

图2 不同粘合树脂硫化胶在13 000次动态屈挠后的显微镜照片

表5 不同粘合树脂硫化胶的动态压缩生热性能

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
压缩温升/℃				
底部	48	50	54	56
内部	79	81	86	89
$\tan\delta$				
60 ℃	0.083	0.085	0.089	0.103
80 ℃	0.077	0.080	0.083	0.099

2.5 钢丝帘线/硫化胶的静态粘合性能

不同粘合树脂钢丝帘线/硫化胶静态粘合性能(T抽出)测试结果如表6所示。

表6 不同粘合树脂钢丝帘线/硫化胶抽出力 N

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
初始	712	762	728	718
热氧老化 ¹⁾ 后	658	646	625	632
湿热老化 ²⁾ 后	585	622	605	613
动态老化 ³⁾ 后	551	584	611	608
盐水老化 ⁴⁾ 后	603	611	610	614

注:1)条件为100 ℃×7 d;2)条件为温度 85 ℃,相对湿度 95%,时间 7 d;3)条件为80 ℃×30 Hz×120 min;4)条件为在40 ℃温度下,在质量分数为0.1的氯化钠溶液中浸泡7 d。

从表6可以看出:A树脂胶料的钢丝帘线静态抽出力最大,而间苯二酚胶料最小;结合物理性能测试得出的橡胶基体破坏需要的能量来看,A树脂胶料拉伸破坏所需要的能量最大,间苯二酚胶料发生拉伸破坏所需要的能量最小,两者相对应,说明钢丝帘线静态抽出力与橡胶基体的强度特性有关,而与真实的粘合层强度无关。

2.6 静态粘合试验后钢丝帘线表面特性

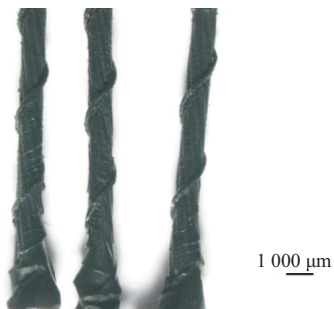
显微镜放大7.5倍下拍出的不同粘合树脂胶料老化前后静态T抽出钢丝帘线表面特性照片如图3—6所示。

从图3—6可以看出,老化前4个配方胶料抽出钢丝帘线表面均覆盖有较厚的胶料,说明静态抽出破坏的橡胶层为离钢丝帘线/胶料接触面较远的一层,其破坏的可能并非粘合层,而是橡胶基体。静态抽出破坏层的胶料强度可能与橡胶基体的强度特性相关,静态抽出测试的结果与此推测相符。

从图3—6还可以看出,抽出钢丝帘线表面所包覆的胶料大致呈螺旋状,且几乎所有的外缠钢丝都裸露在外,没有胶料包覆。这是因为外缠钢



(a) 老化前



(b) 老化后

图3 1[#]配方胶料老化前后静态T抽出钢丝帘线表面特性照片

(a) 老化前



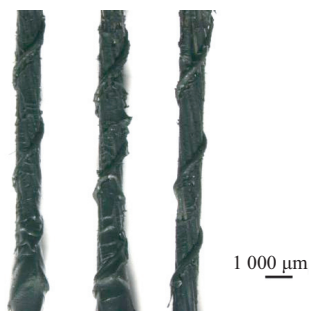
(b) 老化后

图4 2[#]配方胶料老化前后静态T抽出钢丝帘线表面特性照片

丝对于集束的钢丝帘线螺旋表面是一个异状突起,破坏了钢丝帘线表面的均一性,形成了以外缠

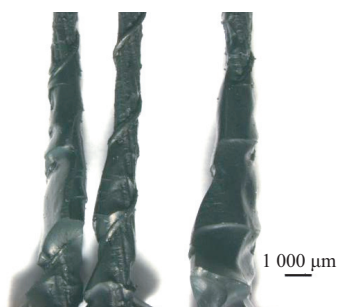


(a) 老化前

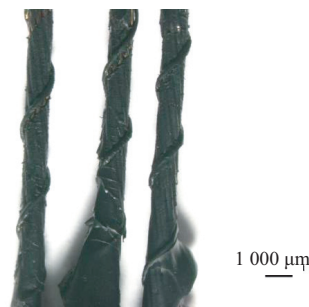


(b) 老化后

图5 3[#]配方胶料老化前后静态T抽出钢丝帘线表面特性照片



(a) 老化前



(b) 老化后

图6 4[#]配方胶料老化前后静态T抽出钢丝帘线表面特性照片

钢丝为中心的应力集中点,造成外缠钢丝与橡胶界面在抽出过程中更易被破坏。在老化后,4种胶

料抽出钢丝帘线表面附着胶料厚度大幅减小,这是由于NR基体老化后强度降低造成的。

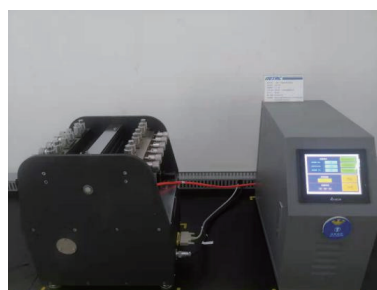
2.7 钢丝帘线/硫化胶的动态粘合性能

动态粘合测试条件如下:振幅 2.0 mm,频率 30 Hz,温度 80 ℃,时间 120 min。

钢丝帘线/硫化胶动态粘合性能测试样品(1[#]配方)和仪器如图7所示,测试后钢丝帘线表面形貌如图8所示。



(a) 样品



(b) 测试仪器

图7 钢丝帘线/硫化胶动态粘合性能测试样品和仪器



图8 动态粘合性能测试后钢丝帘线表面形貌

从图8可以看出,钢丝帘线表面有大量黄铜镀层裸露,另有少量胶料附着,无厚层胶料,其表面形貌与静态抽出钢丝帘线表面形貌差别很大,可以看出动态粘合性能试验后的破坏层为钢丝帘线与橡胶之间的接触层,由此推测动态粘合试验获

得的破坏强度可以表征粘合层的真实强度,其测试结果与静态T抽出试验呈现不一样的规律。

从表6可以看出,B树脂硫化胶的动态疲劳后残余应力最大,C树脂硫化胶疲劳后残余应力稍小于B树脂硫化胶,间苯二酚硫化胶的疲劳后残余应力最小,其动态抽出结果与静态抽出并不一致,符合之前在显微镜观测中的推测:静态抽出破坏的是橡胶基体,其测试结果与橡胶基体的强度特性相关,而动态粘合测试破坏的是钢丝帘线/橡胶粘合层,其测试结果可能为真实的粘合层破坏强度,可以正确反映粘合树脂的增粘效果。而静态抽出与动态抽出测试的破坏层有着不同的结果可能是由于极性的粘合树脂在非极性的NR基体中会向NR表面迁移,形成钢丝帘线周围的树脂富集层,造成钢丝帘线周围橡胶强度与橡胶基体强度不一致,从而得到不一样的测试结果。

3 结论

相对于A树脂和间苯二酚,B树脂和C树脂价格便宜,可以降低粘合体系成本,其老化后的粘合力尤其是动态老化后的粘合力保持率有优势,同时其耐屈挠疲劳性能较好;缺点为动态压缩生热略高一些。

粘合树脂的改进方向如下:在降低成本的基

础上保证性能不变;进行定制生产,做非标准化产品;进一步对B树脂和C树脂进行改性,降低其动态压缩生热。

参考文献:

- [1] 谢遂志,刘登祥,周鸣雷. 橡胶工业手册(修订版)第一分册 生胶与骨架材料[M]. 北京:化学工业出版社,1989.
- [2] 马明强. 子午线轮胎中的钢丝帘线/橡胶界面结构及其动态演变[D]. 青岛:青岛科技大学,2013.
- [3] 曹小峰. 3×0.28 ST超高强度钢帘线的性能及应用[J]. 冶金管理, 2019(23): 21-23.
- [4] 张文洁. 间苯二酚树脂粘合体系在天然橡胶中的作用机理[D]. 青岛:青岛科技大学,2018.
- [5] 曲晓,孙洪广. 粘合树脂在全钢子午线轮胎胎体胶中的应用[J]. 世界橡胶工业, 2013, 40(6): 33-36.
- [6] 王佳莉. 天然橡胶与钢丝帘线的粘合及微观结构研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2017.
- [7] 仇培超,王慧,庄儒彬,等. 苯酚-甲醛树脂与间苯二酚-甲醛树脂在半钢子午线轮胎纤维帘布胶中的应用比较[J]. 橡胶科技, 2020, 18(10): 566-569.
- [8] 范汝良,徐立新. 应用新型高活性间苯二酚-甲醛树脂的载重轮胎胎体帘布胶低生热性能研究[J]. 轮胎工业, 2020, 40(8): 451-457.
- [9] 王皓明,郑伟. A250粘合树脂在半钢带束层配方中的应用[J]. 中国橡胶, 2015, 31(9): 47-48.
- [10] 邹立,罗鹏,孙琰,等. 纳米填料对芳纶纤维与天然橡胶粘合性能的影响[J]. 橡胶工业, 2020, 67(1): 17-22.

收稿日期:2021-09-01

Application and Evaluation of Different Adhesive Resins in Adhesive System

ZHAO Zhipeng^{1,2}, MA Delong^{1,2}, SUN Qinggang^{1,2}, HAN Tao^{1,2}, YU Zhengzhou^{1,2}

(1. Shandong Yanggu Huatai Chemical Co., Ltd., Yanggu 252300, China; 2. National Research Center of Rubber Additives Engineering Technology, Yanggu 252300, China)

Abstract: In this study, the properties of the compounds with styrene resorcinol formaldehyde resin (resin A), ordinary resorcinol formaldehyde resin (resin B), modified phenolic resin (resin C) and resorcinol were compared through the test of resin reaction temperature, the Mooney scorch time, physical properties, dynamic flexure properties, dynamic compression heat build-up and dynamic mechanical properties of the compounds, and the static and dynamic adhesive force and the adhesive force after salt water aging and hot steam aging. The results showed that, compared with resin A and resorcinol compound, the adhesive strength of the resin B and resin C compounds after aging, especially the retention rate of adhesive strength after dynamic aging, had advantages, and their flexural fatigue resistance was better, while the disadvantage was that the heat build-up of dynamic compression was slightly higher.

Key words: adhesive resin; styrene resorcinol formaldehyde resin; ordinary resorcinol formaldehyde resin; modified phenolic resin; resorcinol; application; evaluation