

技术讲座

充气轮胎配方设计

第7讲 轮胎胶料的增粘

朱 红

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

在橡胶工业生产中,粘性是半成品胶件成型时的必备性能。天然橡胶(NR)具有良好的粘性,因而工艺性能良好,但资源有限。合成橡胶(SR)虽有耐磨、耐老化等优异性能,但因粘性不足给成型加工带来了困难,在橡胶工业中不能高比例使用。为了提高合成橡胶的粘性,配方人员采用添加增粘剂(如松香、古马隆树脂、酚醛树脂等)的方法。我国天然增粘树脂货源广,应用较早。但这些树脂经精细加工后未能在橡胶工业中,尤其在轮胎行业中推广应用,除在纤维帘布胶料中加入松香树脂外,其它各部件胶料均采用大量汽油或胶浆增粘。这不仅带来了轮胎内在质量问题 and 劳动生产率的降低,而且使轮胎制造的自动化受到制约。我国应用合成增粘树脂是近几年的事。目前多采用烷基酚醛树脂增粘剂来改善胶料的粘性及加工性能。随着引进项目的逐步投产,我国现已开发出了一些增粘树脂,并开始应用于橡胶加工中。本讲介绍增粘树脂的性质及其在橡胶加工工艺中的作用,旨在扩大其在橡胶行业中的应用范围。

1 增粘树脂

1.1 品种

增粘剂一般多为热塑性树脂状物质,分子量约为200—1500,玻璃化温度比较高,软化点范围为5—100℃。常温下呈固状或液状、半液状,故单独存在时或配入适当溶剂后具有流动性。作为增粘剂用的树脂品种很多,目前主要应用的品种见表1。

在我国,天然增粘剂如松香、茛烯等应用

表1 增粘树脂的种类

种 类	名 称
天然产物及其衍生物	
松香类树脂	
松香	脂松香、木松香、妥尔油松香
改性松香	氢化松香、歧化松香、聚合松香
松香酯	松香酸甘油酯、氢化松香酸季戊四醇酯
萜烯类树脂	α -蒎烯聚合物、 β -蒎烯聚合物、二蒎烯聚合物
萜烯酚醛树脂	
其它天然树脂	达马树脂、虫胶等
合成树脂	
聚合类树脂	
石油树脂	脂肪族树脂、脂环族树脂、芳香族树脂
古马隆-茛树脂	
聚苯乙烯树脂	
缩合类树脂	
酚醛树脂	烷基酚醛树脂、松香改性酚醛树脂
二甲苯树脂	

较早,而合成类增粘树脂只在近几年才引起广泛的重视。

从结构看,对-烷基酚醛树脂的增粘效果最佳。对-烷基酚醛树脂与烃类树脂增粘剂的主要差异在于前者在高温下具有促进并保持粘着性的能力。在较高温度和湿度下老化时,这种性能对胶料是特别重要的,故对-烷基酚醛树脂是轮胎用增粘剂的最主要的品种。

1.2 影响树脂增粘效果的结构参数

对-烷基酚醛树脂的分子量和极性是其改善粘合作用原因。以叔辛基酚醛树脂为对象进行了研究,结果(图1)表明自粘力对树脂分子量的依赖性最大。由此可见,决定树脂增粘效果的重要结构参数是树脂的分子

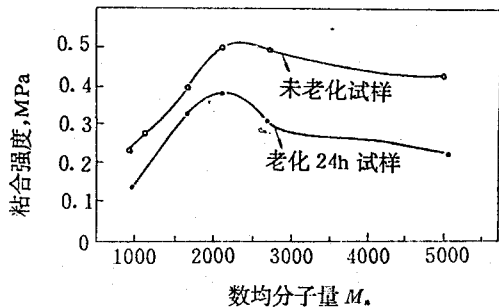


图1 叔辛基酚醛树脂的数均分子量对其增粘效果的影响

量。

树脂中自由单体的含量对粘性有直接影响,单体含量越低,胶料的粘性就越大(见图2)。另外,不同的制备方法对树脂增粘效果的影响也是不同的(见图3)。

1.3 增粘树脂的使用

使用增粘树脂是提高胶料自粘性最有效的方法,而且增粘树脂还兼有软化剂的作用。目前使用增粘树脂的SR主要有丁苯橡胶(SBR)、丁腈橡胶(NBR)、丁基橡胶(IIR)、氯丁橡胶(CR)、三元乙丙橡胶(EPDM)和聚硫

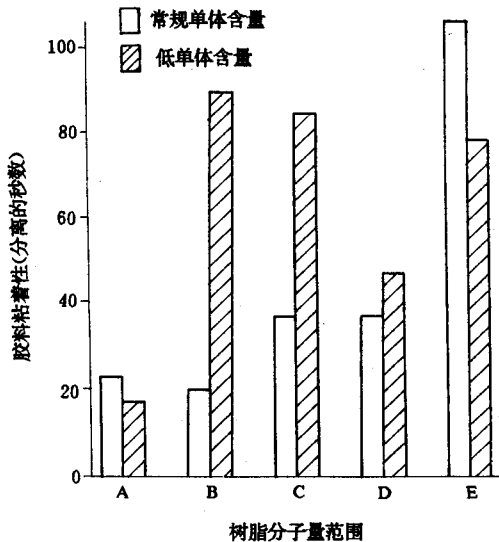


图2 不同自由单体含量的对-叔丁基Novolak增粘效果的比较

树脂分子量范围: A—430—515; B—480—595; C—615—635; D—690—735; E—845—890

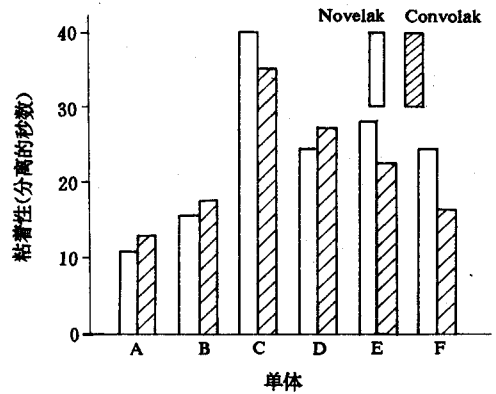


图3 树脂制备方法的比较

单体: A—邻-仲丁基苯酚; B—对-仲丁基苯酚; C—对-叔丁基苯酚; D—对-叔戊基苯酚; E—对-叔辛基苯酚; F—对-壬基苯酚

橡胶等。其用量视胶种、增粘剂品种和配方而定,一般为3—5份。选择增粘剂时应考虑以下几个因素:

- (1)与橡胶的相容性大,即增粘剂的溶解度参数与橡胶相近;
- (2)增粘剂本身具有很强的粘着性;
- (3)增粘持久,随时间变化小;
- (4)不影响胶料的硫化速度和硫化胶的物理性能。

一般分子量不太高、有支化结构、含极性或半极性以及空间位阻基团的增粘剂,多数增粘效果较好,这一点可在选择增粘剂时参考。

1.4 自粘性的测定

增粘效果通常通过测定粘合性能来判断。橡胶加工中测定胶料自粘性的方法有皮卡普法和布西法,前者适于生产管理中使用的,后者适于实验室内使用。我们通常采用两胶片的剥离力来表征胶料的粘性(见图4)。

2 自粘性的有关理论及增粘的作用机理

2.1 橡胶自粘性的有关理论

比较 EN-EPDM, BR1200, SBR1500, IR, NR 和 TPR 的自粘性,发现自粘性依次增大。解释材料自粘性有多种理论,其中主要

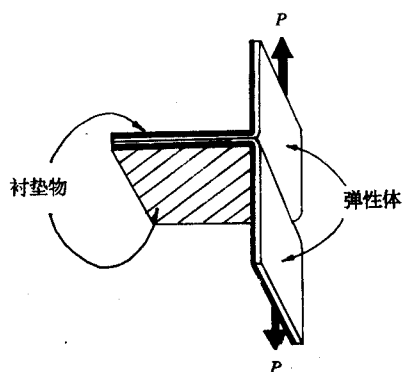


图4 测定自粘性的剥离法示意图

有吸附理论、扩散理论和接触理论。

2.2 增粘的作用机理

人们对烷基酚醛树脂结构及其对橡胶增粘作用的关系进行了研究,认为烷基酚单体的种类、树脂中自由单体的含量、树脂的分子量、树脂的制备方法和改性剂的存在等均对橡胶的自粘性具有重要的影响。另外树脂与橡胶之间的相容性也是影响自粘性的重要因素。

3 增粘树脂对胶料性能的影响

3.1 对胶料流变性能的影响

增粘树脂的品种对胶料流变性能的影响见图5。增粘树脂的加入,在所测剪切速率范围内,胶料的表观粘度下降,这说明了增粘树脂对胶料起软化作用,使胶料流动变易。还可看出,不同的增粘树脂对胶料的流变性能的影响是不同的,但差异不大。

图6—9示出了 C_4 和 C_8 树脂用量对胶料流动性能的影响,由图可见,随着 C_4 和 C_8 树脂用量的增加,在所测剪切速率范围内,胶料的表观粘度和表观剪切应力下降。

由图10还可以看出, C_8 树脂对胶料表观粘度的影响比 C_4 树脂更大些,二者的表观粘度下降趋势是不一致的。

总之, C_4 和 C_8 树脂的加入,可以改善胶料的加工性能和流动性,树脂用量增加,胶料表观粘度下降;增粘树脂对胶料起软化剂的

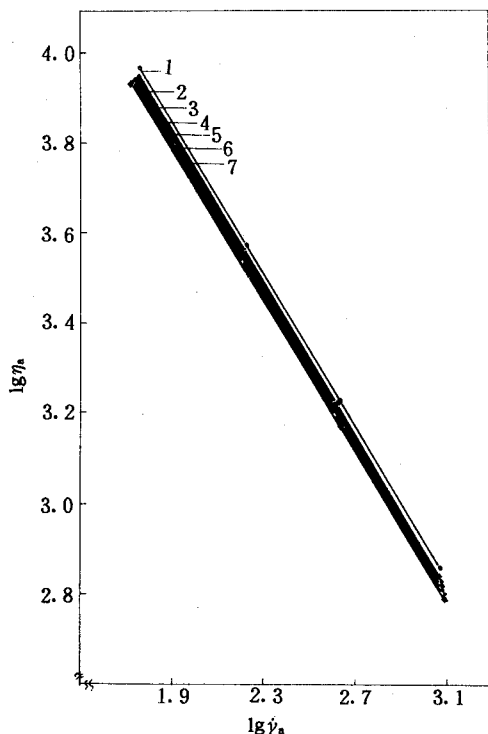


图5 不同树脂体系的表观粘度 η_a (Pa·s) 与剪切速率 $\dot{\gamma}_a$ (s^{-1})的关系

1—空白;2—1102树脂;3—RX-80树脂;
4— C_4 树脂;5— C_8 树脂;6—Koresin;
7—萘烯树脂

作用,从而使胶料的流动变易。

3.2 对胶料加工性能的影响

表2示出了不同类型的增粘树脂对胶料加工性能的影响。增粘树脂对胶料加工性能的影响顺序为:烷基酚醛树脂>烷基酚胺树脂>二甲苯改性树脂>脂肪族类树脂>萘烯树脂。

C_8 树脂用量对胶料加工性能的影响见图11。图12和13示出了 C_4 和 C_8 树脂对胶料加工性能的影响。随着树脂用量的增加,胶料门尼粘度下降,但 C_4 树脂对门尼粘度的影响比 C_8 树脂更大些。当树脂用量大于5份时, C_8 树脂对门尼粘度的影响比 C_4 树脂大。两种树脂对胶料的焦烧时间的影响也不相同:在低用量时, C_8 树脂的影响比 C_4 树脂小;用量达到5份以上时,可以延长焦烧时间,且 C_4 树脂比 C_8 树脂明显。

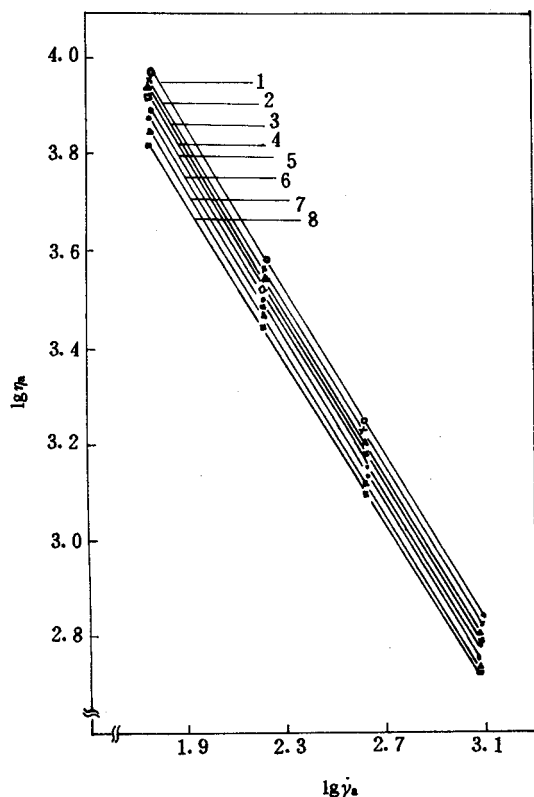


图 6 C_8 树脂体系的表现粘度 η_a ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) 与剪切速率 $\dot{\gamma}_a$ (s^{-1}) 的关系

C_8 树脂用量: 1—空白; 2—2.0 份; 3—4.0 份;
4—6.0 份; 5—8.0 份; 6—10.0 份;
7—15.0 份; 8—20.0 份

表 2 增粘树脂对胶料加工性能的影响

树脂名称	ML(1+4)100℃	t_5, min	t_{90}, min
空白	69	27	29.8
1102	66	28	30
RX-80	65	31	30.8
8616	63	29	24.6
8613	66	27	24.4
5193	70	26	29
5212	67	25	29.6
C_8 树脂	64	26	28.8
Koresin	63	28	28
蒽烯树脂	68	29	30.8

注: 1102 为石油树脂, RX-80 为二甲苯改性树脂, 8616 和 8613 为烷基酚胺树脂, 5193, 5212, C_8 , Koresin 为烷基酚醛树脂。

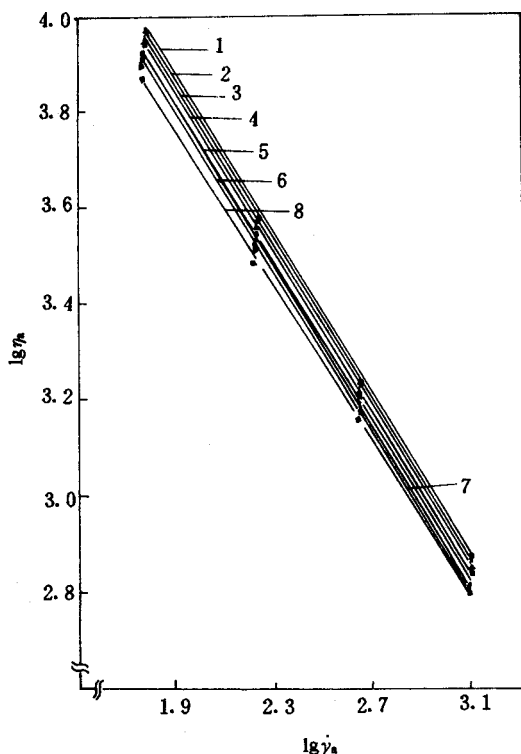


图 7 C_4 树脂体系的表现粘度 η_a ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) 与剪切速率 $\dot{\gamma}_a$ (s^{-1}) 的关系

C_4 树脂用量: 1—空白; 2—2.0 份; 3—4.0 份;
4—6.0 份; 5—8.0 份; 6—10.0 份;
7—15.0 份; 8—20.0 份

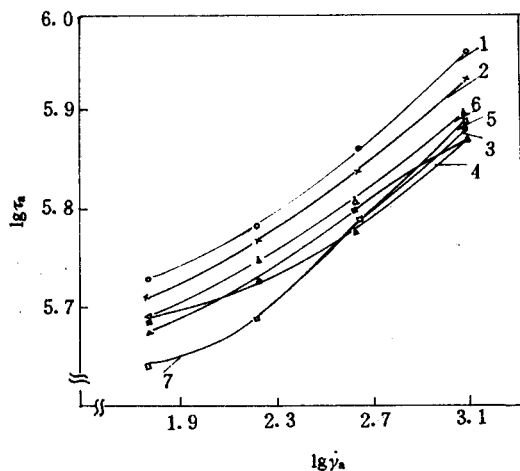


图 8 C_4 树脂体系的表现剪切应力 τ_a (Pa) 与剪切速率 $\dot{\gamma}_a$ (s^{-1}) 的关系

C_4 树脂用量: 1—2.0 份; 2—4.0 份; 3—6.0 份; 4—8.0 份; 5—10.0 份; 6—15.0 份; 7—20.0 份

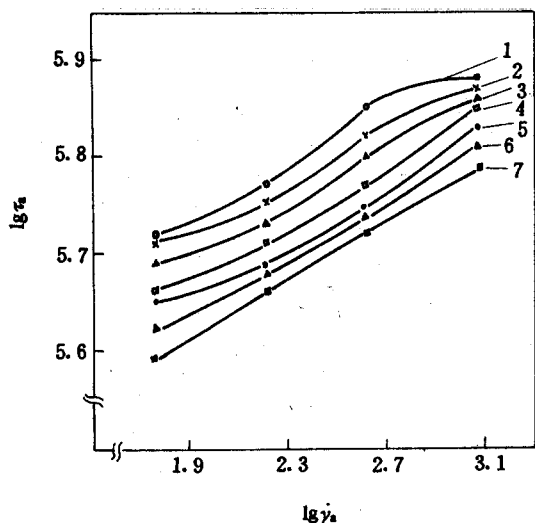


图9 C₈树脂体系的表现剪切应力 τ_a (Pa) 与剪切速率 $\dot{\gamma}_a$ (s^{-1}) 的关系

C₈树脂用量: 1—2.0份; 2—4.0份; 3—6.0份; 4—8.0份; 5—10.0份; 6—15.0份; 7—20.0份

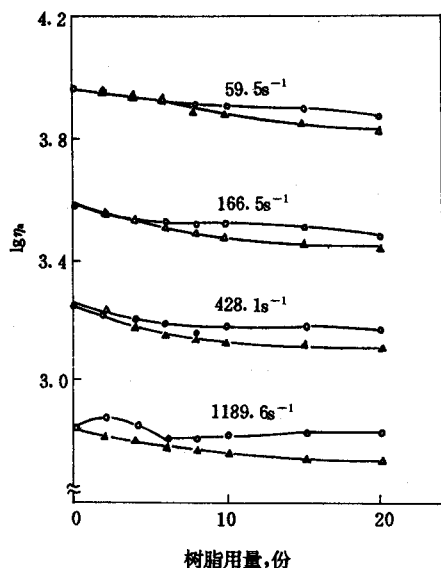


图10 不同树脂对胶料表现粘度 η_a ($Pa \cdot s$) 的影响

○—C₄树脂; △—C₈树脂

3.3 对混炼胶自粘性的影响

不同类型的增粘树脂其特征官能团不同,与橡胶的相容性也就不同,所以对胶料的增粘效果也就不一样。研究结果表明,烷基酚醛树脂、萘烯树脂的初始粘度最佳(见图14),且烷基酚醛树脂的粘性保持仍为最佳。从长期的贮存试验可以看出,加入增粘树脂

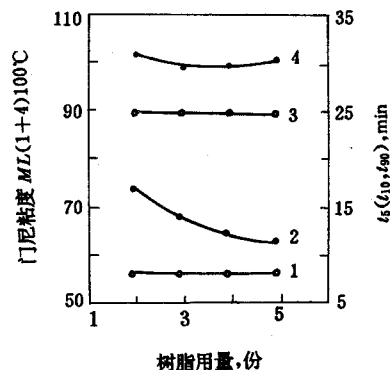


图11 C₈树脂对胶料加工性能的影响

1— t_{10} ; 2—门尼粘度; 3— t_5 ; 4— t_{90}

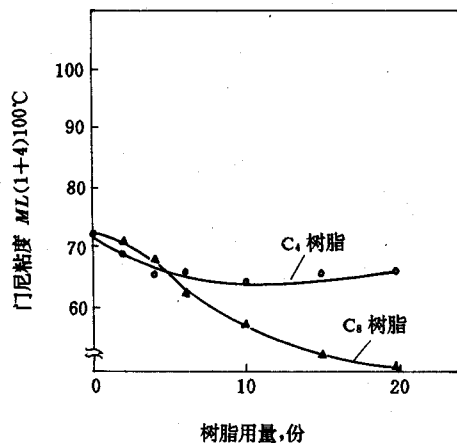


图12 不同树脂对混炼胶门尼粘度的影响

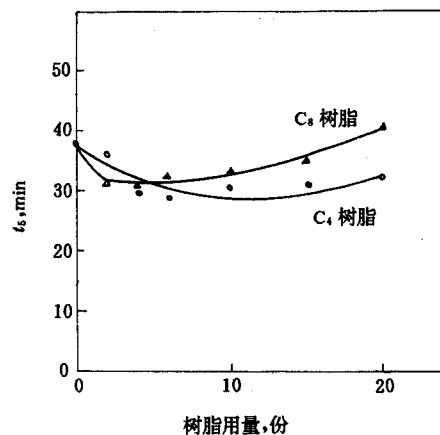


图13 不同树脂对胶料焦烧时间的影响

的胶料比未加的胶料柔软。上述试验结果说明,烷基酚醛树脂的增粘效果及粘性保持最

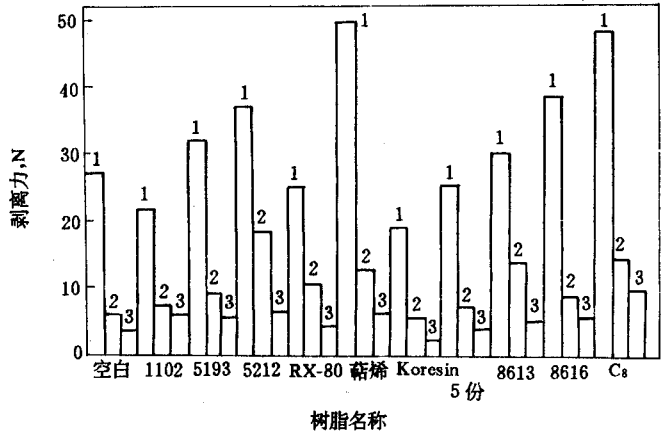


图 14 增粘树脂(3 份)对胶料自粘性的影响
胶料:1—未存放;2—存放 3d;3—存放 9d

佳,萘烯树脂、二甲苯改性树脂次之,脂肪族树脂最差。

据文献报道,除 NR 外,对多数 SR 来说,在提高胶料自粘性的同时,其粘着性也会相应增加,即会产生粘辊现象。因此在轮胎胶料配方中,烷基酚醛树脂作为加工助剂,一般用量为 0—10 份。对同一树脂、不同配合量的增粘效果进行研究表明(见图 15),树脂用量低于 0.75 份时,几乎没有增粘作用;用量增至 2 份以后,粘合力曲线达到水平状态。可见,为了保持树脂对胶料有显著的增粘效果,配合量必须在某一限度以上;获得最高的增粘效果,存在一最佳配合量。

当树脂用量进一步增加时,胶料的粘性不是呈直线上升,而是在达到峰值后下降,增

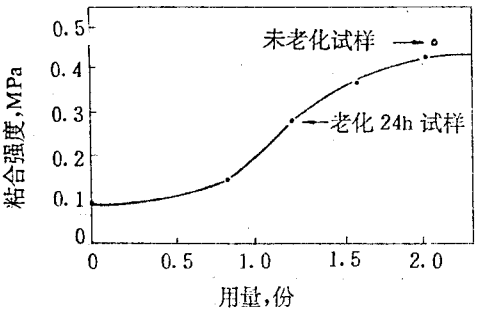


图 15 叔辛基酚醛树脂对胶料增粘效果的影响

粘树脂的用量以 2—3 份为最佳(见图 16)。

3.4 对混炼胶动态力学性能的影响

图 17 和 18 为含有 C₈ 树脂的两种胶料动态模量-温度谱图。C₈ 树脂对这两种胶料的影响相似。在温度较高时,含有 C₈ 树脂胶料的动态模量低于不含 C₈ 树脂的胶料,这证实了 C₈ 树脂增大了自粘键成键时必需的分子流动和扩散。在低温区,含有 C₈ 树脂胶料的动态模量高于不含 C₈ 树脂的,说明了含有酚羟基 C₈ 树脂的加入使自粘键断裂时的粘滞阻力增大,因而提高了胶料的自粘性。

测量胶料动态粘弹性,从内耗峰位置变化可看出胶料玻璃化温度 T_g 的变化。树脂用量增加,T_g 升高。

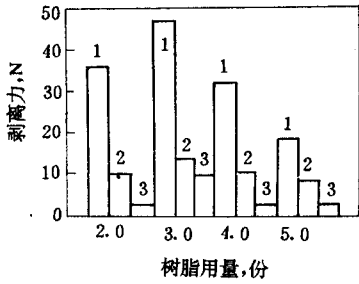


图 16 C₈ 树脂对胶料自粘性的影响
胶料:1—未存放;2—存放 3d;3—存放 9d

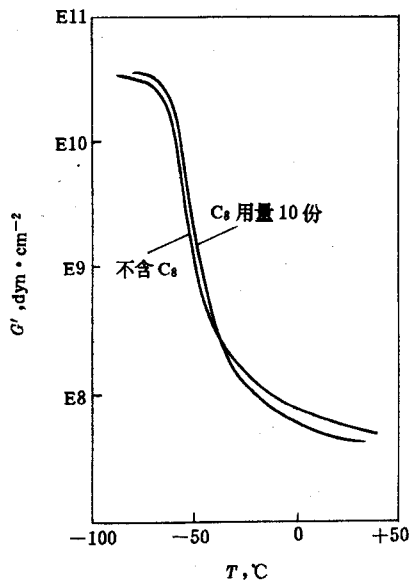


图 17 含有 C_8 的 NR 混炼胶动态模量-温度谱图

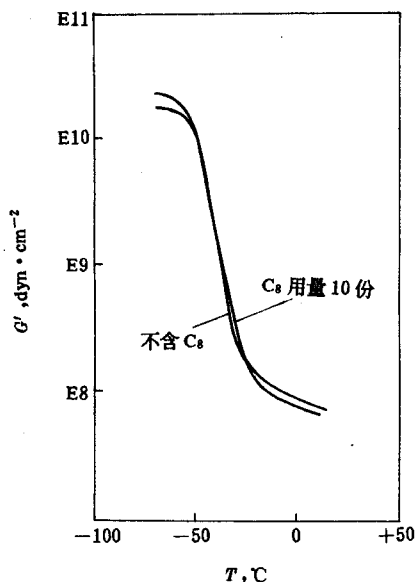


图 18 含 C_8 树脂的 SBR 混炼胶的动态模量-温度谱图

3.5 对混炼胶的应力-应变曲线的影响

应力-应变曲线反映了两方面的性质:小形变是分子链段缠结破坏过程,反映分子柔软性及粘性流动;大形变是链的拉直和沿拉伸轴取向以及部分分子链的滑脱和大部分分子链的断裂过程。由此可知胶料的拉伸强度。图 19 和 20 分别示出了用密炼机(150℃)和

开炼机(80℃)混炼的 NR, SBR 和 BR 胶料的应力-应变曲线。虽然混炼工艺不同,但三种胶料各自的曲线特征相似。

从这三种胶料的应力-应变曲线可说明 SBR 和 BR 的自粘性比 NR 差。SBR 自粘性低的主要原因首先是由于界面分子链段不易运动,难以达到有效接触,其次是断裂强度低。至于 BR,尽管其界面上分子的有效接触这一先决条件已满足,但分子间的粘滞阻力小,断裂强度低,自粘性仍然很差。

C_4 和 C_8 树脂对 NR 的影响相似(见图 21 和 22),随着树脂用量增加, NR 胶料的屈服应力下降,说明增粘树脂增大了分子链的运动能力,对 NR 起增塑剂的作用。增粘树脂的加入使胶料的扯断伸长率有所增大,但拉伸强度没有明显的变化,因此增大了分子在界面上的有效接触和接触程度,提高了 NR 胶料的自粘性。

C_8 树脂对 BR 的影响与 NR 类似,但 C_4 树脂不仅使 BR 胶料的屈服应力有所下降,而且提高了其断裂强度,这两个因素可使 BR 胶料的自粘性得以改善。

从增粘树脂对胶料的拉伸性能的影响上看,好的增粘树脂不仅应能增大静态时聚合物分子流动和扩散的能力,而且应使聚合物分子在受外力作用(或一定变形)下具有较强的结合力或粘滞阻力,另外还要求增粘剂与橡胶有较好的相容性。

3.6 对胶料物理性能的影响

表 3 列出了不同类型的增粘树脂对胶料物理性能的影响,表 3 数据表明,用烷基酚醛树脂的综合性能最好。

叔辛基酚醛树脂的配合量对子午线轮胎硬胶物理性能的影响见图 23。从中可以看出,随着树脂用量的增加,胶料的硬度略有下降;从拉伸强度、300%定伸应力曲线看,以加入 2 份树脂的胶料性能为最好。从图 24 可以看出,随着用量增加,胶料生热呈下降趋势,但变化不大。

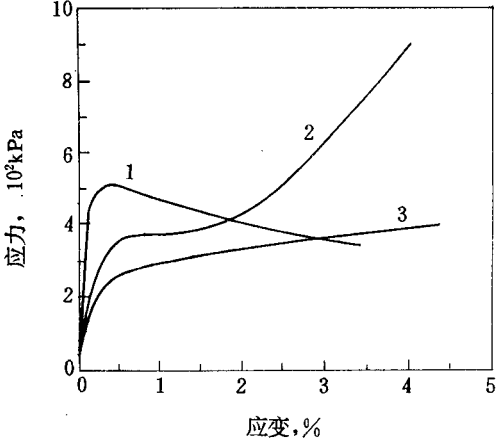


图 19 密炼机混炼的三种胶料应力-应变曲线
1—SBR1500;2—NR;3—BR9000

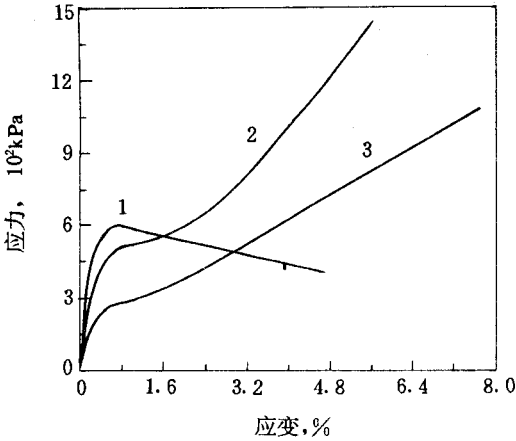


图 20 开炼机混炼的三种胶料的
应力-应变曲线
图注同图 19

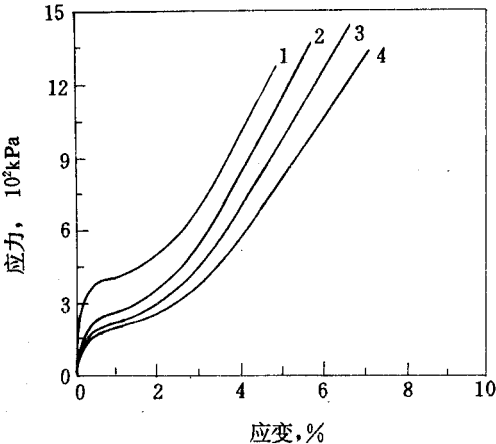


图 21 含 C₄ 的 NR 胶料应力-应变曲线
C₄ 用量:1—0 份;2—4 份;3—6 份;4—10 份

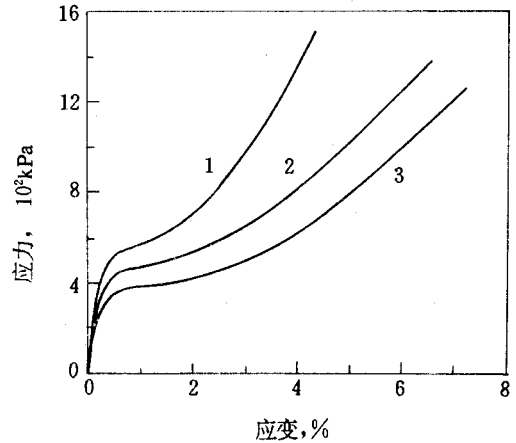


图 22 含 C₈ 的 NR 胶料应力-应变曲线
C₈ 用量:1—0 份;2—4 份;3—10 份

表 3 增粘树脂对胶料物理性能的影响

树脂名称	邵尔 A 型硬度	拉伸强度 MPa	300%定伸应力 MPa	生热 °C	屈挠 万次/型
空白	81	23.6	19.3	36	10.5/636
1102	80	22.3	17.2	34	15/433
RX-80	81	22.4	17.8	35.5	16.5/344
8616	79	21.2	17.6	35	30/543
8613	79	22.2	17.5	35	15/343
5193	81	23.1	18.3	35	18/434
5212	81	23.0	18.8	34.0	12/333
C ₈ 树脂	80	22.2	16.9	34.0	23.5/663
Koresin	81	22.5	17.6	34	10.5/344
萘烯树脂	80	23.0	17.6	31	12/634

图 25—31 为叔丁基、叔辛基酚醛树脂对 SBR 物理性能的影响。由图可知,在低用量下,两种树脂对胶料物理性能的影响相差不大,叔丁基酚醛树脂(C₄)略低于叔辛基酚醛树脂(C₈)。当树脂用量在 10 份以上时,加工出现困难,伴随有严重粘辊现象,而且拉伸性能损失较大。

3.7 对胶料混炼功耗的影响

在一定温度和转速下,转矩的大小直接反映物料的性质和功耗,而且转矩与物料的表现粘度成反比。转矩随时间的变化也反映了物料的均匀程度的变化过程。图 32 为转矩

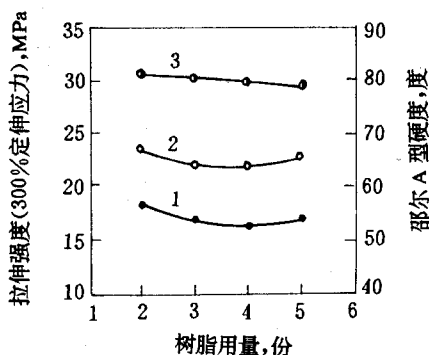


图 23 含 C_8 树脂用量对胶料物理性能的影响

1—300%定伸应力；2—拉伸强度；
3—邵尔 A 型硬度

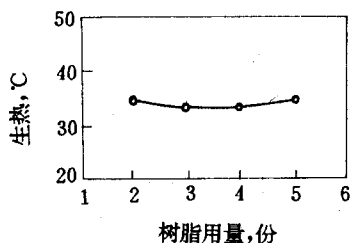


图 24 C_8 树脂用量对胶料生热性能的影响

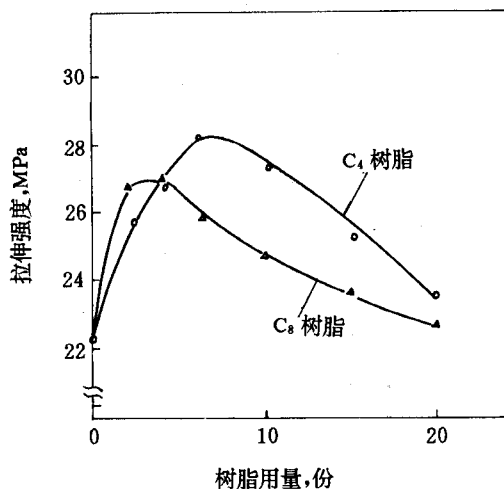


图 25 树脂用量对胶料拉伸强度的影响

随时间变化的曲线。加入增粘树脂后，混炼时的转矩减小，对胶料流动性的改善较大。

图 33 和 34 示出了 C_4 和 C_8 树脂对胶料混炼功耗的影响。由图可见，随着树脂用量增加，胶料的转矩减小，混炼周期缩短，混炼功

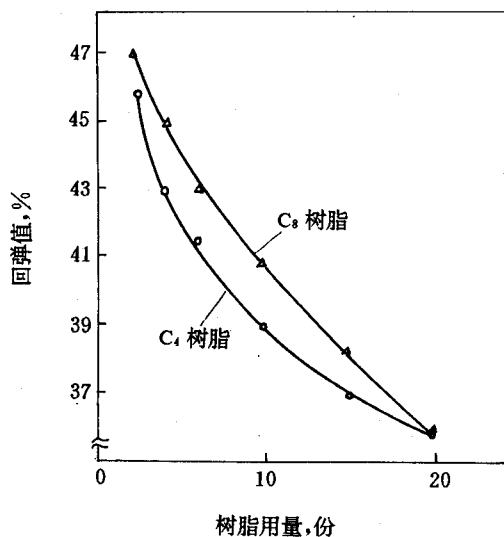


图 26 树脂用量对胶料回弹值的影响

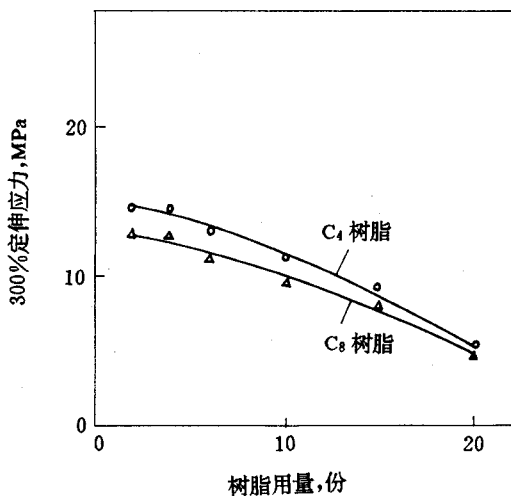


图 27 树脂用量对胶料 300 % 定伸应力的影响

耗下降。从图 35 可以看出，含 C_8 树脂的胶料的混炼周期比含 C_4 树脂胶料的短。

增粘树脂既不同于软化剂，又不同于补强剂，它可以提高胶料的 T_g ，在低形变速率范围内增大分子的流动和扩散，在高形变速率范围内提高胶料的强度，因此对胶料起到增粘作用。

4 增粘树脂的应用前景和经济效益

使用增粘树脂是提高胶料自粘性和成型

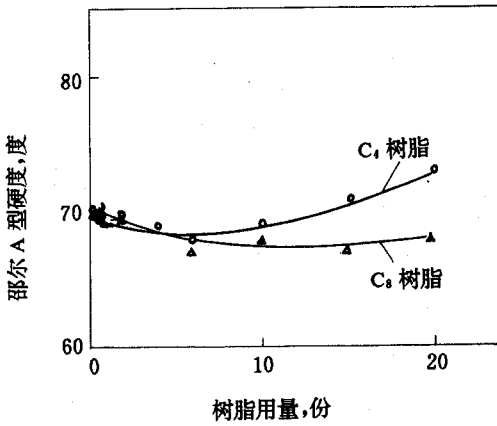


图 28 树脂用量对胶料硬度的影响

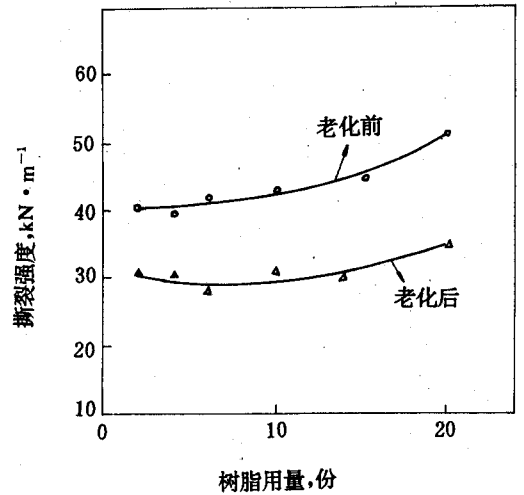


图 31 C₈ 树脂用量对胶料撕裂强度的影响

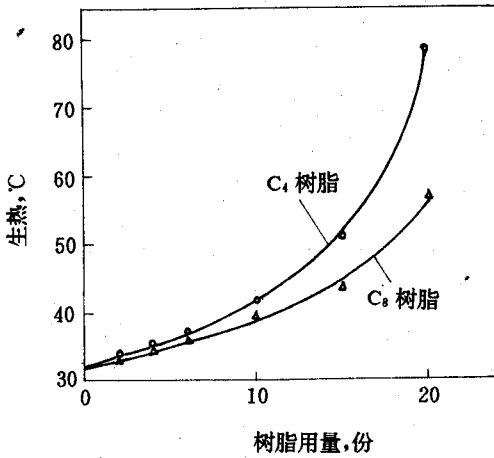


图 29 树脂用量对胶料生热的影响

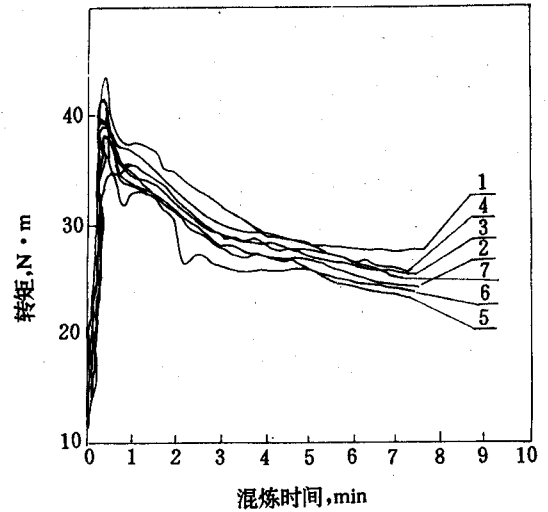


图 32 不同增粘树脂对混炼功耗的影响

1—空白; 2—1102 树脂; 3—RX-80 树脂;
4—C₄ 树脂; 5—C₈ 树脂; 6—Koresin;
7—萜烯树脂

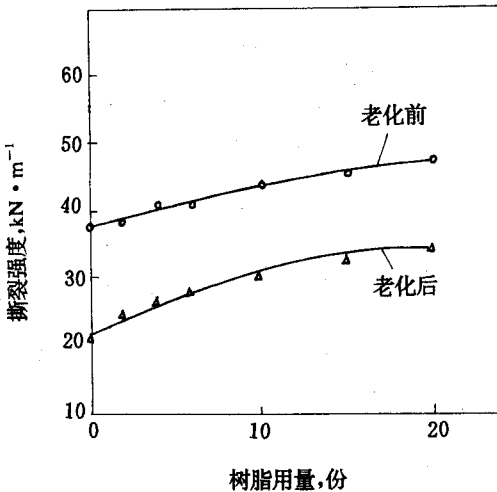
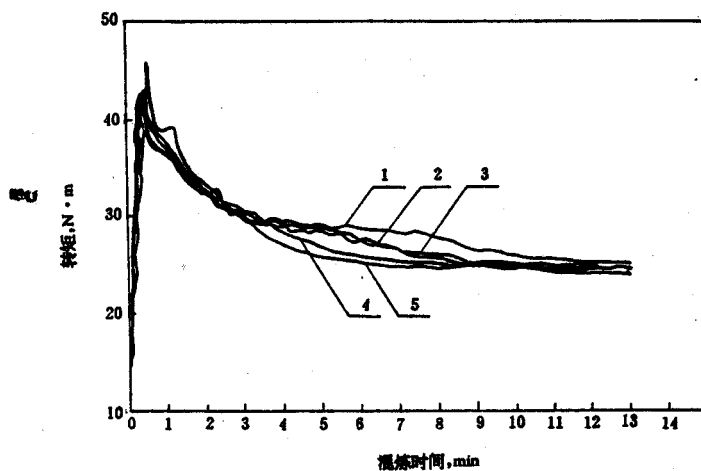


图 30 C₄ 树脂用量对胶料撕裂强度的影响

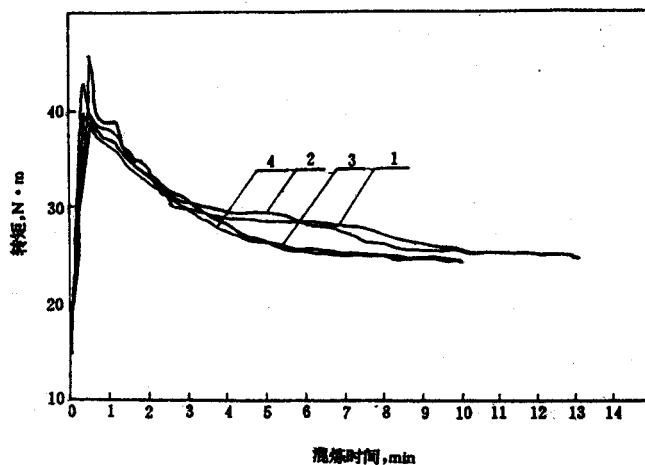
粘性的最有效的方法。增粘树脂在混炼操作中起软化剂的作用,在压延操作中起增塑剂

的作用,在成型操作中起增粘剂作用,在硫化过程中使胶料具有良好的流动性。

随着轮胎工业中 SR 用量的增加,增粘技术就更为重要。增粘树脂的使用,对于提高产品的质量有重要的意义。它可以大大提高劳动生产率,改善工作环境,减轻劳动强度。最为可观的是还可以为国家节约大量的汽油,节约能源,为企业创造可观的经济效益。就轮胎行业而言,对提高轮胎生产的自动化

图 33 C_4 树脂对混炼功耗的影响

树脂用量: 1—空白; 2—2.0 份; 3—4.0 份; 4—6.0 份; 5—8.0 份

图 34 C_8 树脂对混炼功耗的影响

树脂用量: 1—空白; 2—2.0 份; 3—4.0 份; 4—8.0 份

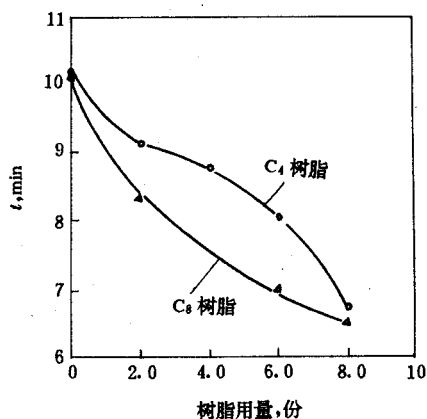


图 35 不同树脂对混炼时间的影响

程度具有非常重要的意义。

目前增粘树脂的使用还只限于子午线轮胎胶料中。在短期内, 我国的斜交轮胎仍然不能完全被子午线轮胎取代, 如果把增粘树脂很好地用于斜交轮胎的生产技术中, 就可使我国斜交轮胎技术水平和产品质量向前迈一大步, 经济效益和社会效益非常可观。如果橡胶行业都能很好地使用增粘树脂, 整个橡胶行业的自动化程度和产品质量就有一个大的飞跃。