

烷基酚醛增粘树脂改性方法及增粘机理分析

李剑波¹, 王文博¹, 杜孟成¹, 李元杰², 师利龙¹, 李庆朝¹

(1. 山东阳谷华泰化工股份有限公司, 山东 阳谷 252300; 2. 山东省科学院新材料研究所, 山东 济南 250014)

摘要:介绍烷基酚醛增粘树脂的合成工艺、改性方法和作用机理。烷基酚醛增粘树脂由于酚环上有一定支化度且柔顺性好的取代烷基基团,与橡胶分子具有良好的相容性,酚羟基具有一定的极性,彼此之间能形成氢键,混炼过程中在胶料界面上形成互穿氢键网络结构,使粘合材料达到均一充分的融合。通过改性可进一步提高烷基酚醛增粘树脂的极性,从而提高其增粘效果。

关键词:烷基酚醛增粘树脂;合成工艺;改性方法;作用机理

中图分类号:TQ325;TQ330.38⁺7

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2020)12-0714-04

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2020.12.0714



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

为提高橡胶特别是合成橡胶的自粘性或粘合性,通常需要在橡胶中添加增粘剂。最初使用的是古马隆树脂、石油树脂和松香树脂,这些树脂的初始粘性较好,但存放一段时间后粘性明显下降。之后推出的烷基酚醛增粘树脂及其改性产品在橡胶工业领域得到广泛应用^[1]。然而,有关烷基酚醛增粘树脂的增粘机理存在较多不同的观点和看法,明确其作用机理对指导产品应用和提升产品品质具有重要的意义。本工作对现有烷基酚醛增粘树脂及其改性方法进行归纳综述,并分析其作用机理和影响增粘性能的因素。

1 合成工艺

烷基酚醛增粘树脂的制备方法有2种。一种是将烷基苯酚单体与甲醛在酸性条件下进行缩合反应制备,得到的树脂称为Novolak(诺沃拉克)线性酚醛树脂;另一种是先使烷基苯酚单体与甲醛在碱性介质中进行预缩合反应,然后在酸性条件下进行最终反应制备,得到的树脂称为Convolak(康沃拉克)线性酚醛树脂。

2 改性方法

烷基酚醛增粘树脂比松香树脂、石油树脂、

古马隆树脂等具有初始粘度大和粘性持久的特点,但受加工工艺或配方的限制,其粘性或粘性保持率仍然不能完全满足绿色高性能轮胎的生产要求。因此,又推出了一系列的改性烷基酚醛增粘树脂或烷基苯酚乙炔树脂^[2-3]。早期多见改性摩擦材料酚醛树脂和油墨用酚醛树脂,后又将改性技术引入到橡胶用酚醛树脂特别是烷基酚醛增粘树脂的制备工艺中。

2.1 胺类改性

未改性烷基酚醛增粘树脂对橡胶与骨架增强材料的粘合性能有负面影响,为此J. W. Elsworth等^[4]使用碱性或酸性催化剂合成烷基苯酚酚醛树脂,再用二乙醇胺或吗啉改性,得到较好效果。然而胺类或吗啉基团不够稳定,美国圣莱科特化工有限公司2011年在中国申请了用水杨酸^[5]或环氧化合物^[6]来进一步改性胺类或吗啉改性的烷基酚醛树脂的生产技术专利。

2.2 松香改性

日本Hoshimitsu化学公司将对辛基苯酚溶于甲苯中,先在酸性催化剂下与甲醛合成线性烷基酚醛树脂,然后用碱性催化剂继续与甲醛反应合成利索尔烷基酚醛树脂即树脂端部的烷基酚环上有羟甲基,最后用松香与上述树脂进行酯化反应改性。改性后的树脂与橡胶相容性更好,改善了粘合性能^[7]。

2.3 环氧改性

美国F. F. Wolny研究了双酚A型环氧树脂改性

作者简介:李剑波(1975—),男,广西桂林人,山东阳谷华泰化工股份有限公司工程师,学士,主要从事橡胶助剂的开发和应用研究。

E-mail:lijianbo750705@163.com

对叔辛基酚醛树脂,环氧树脂中的环氧基与酚醛树脂中的酚羟基发生反应,增大了酚醛树脂的极性,其中极性对对叔辛基酚醛树脂的粘性改善效果最为显著。

2.4 含不饱和烃类改性

用乙烯改性酚醛清漆树脂作为高填充炭黑的天然橡胶/高顺式聚丁二烯共混物的增粘剂,其粘合性能优于对叔辛基酚醛树脂,与对叔丁基酚醛树脂相当,在苛刻的湿热环境下优于德国巴斯夫 Koresin 树脂。陈朝晖等^[8]研究了采用烯丙基氯改性对叔丁基酚醛树脂的方法,这种改性烷基酚醛树脂端部含有不饱和双键的丙烯基团,功能类似于巴斯夫的 Koresin 树脂。美国圣莱科特化工有限公司 2006 年在中国申请的专利介绍了用乙烯基单体改性的羟基酚-甲醛线性酚醛清漆树脂^[9]。常京化学有限公司 2013 年申请的专利介绍了用腰果油改性烷基酚-酚醛增粘树脂的方法,腰果酚含有不饱和双键,具有反应活性,有很好的自粘性和低动态生热特性^[10]。

3 作用机理

3.1 粘性分析

在轮胎或其他橡胶制品的生产过程中,一般采用贴合成型工艺,要求未硫化胶具有较高的粘性。天然橡胶在混炼过程中会氧化分解产生少量具有极性的羟基或羧基,加上其本身含有这两类基团的少量的杂质,这两类基团能够形成氢键,因此,具有一定的自粘性;另外,天然橡胶相对分子质量分布宽,在混炼过程中由于机械力的作用被扯断成小分子,当两块胶片贴合时小分子链很容易进入到彼此中并相互缠绕,这也是自粘性产生的原因。而合成橡胶如丁苯橡胶等相对分子质量分布较窄,加工过程中相对分子质量及其分布变化小,且在混炼中不产生极性基团,本身不含羟基或羧基基团杂质,因此,需要加入增粘树脂来改善其粘性。

粘性是表面性能而非材料本体性能,增粘树脂的作用是使胶料混炼中产生粘性表面和改性橡胶本体性能即增大橡胶分子自由运动的活性,提高胶料的粘弹性。粘合通常属于结构性能范畴,被认为是永久性的;而粘着不是结构性能,常常

是短暂的,是由粘性表面形成比较弱的粘合。形成结构的粘合需要一定时间来完成物理或化学变化,粘着是瞬间完成的。两个具有相同组分的表面粘合力的最大值就是这个组分材料的内聚强度和粘着力值^[11-12]。

橡胶制品部件之间的高强度粘着性是由树脂和橡胶混合物提供的,合成橡胶本体不具有粘着性或者粘着性非常差。改善合成橡胶本体粘性的途径是接枝改性,就是在合成橡胶大分子链上接枝具有能形成氢键的极性基团。为提升合成橡胶的粘着性额外添加的增粘剂如增粘树脂、操作油等物质是增塑剂,对合成橡胶起到软化和溶剂的作用,活化了合成橡胶,使得合成橡胶分子自由迁移性增大,进入到彼此界面内并进行缠结,因此合成橡胶的粘着性增大。

粘合是一种极为复杂的界面表现现象,时至今日烷基酚醛树脂在粘合中的作用机理尚不十分清楚。不同的增粘剂因其结构不同而有不同的增粘机理,但被行业认同的机理主要可归为氢键网络结构的形成和粘弹性的改变。增粘树脂基本都含有酚羟基、羟甲基、羧基、酯键、醚键等^[13],易与树脂、橡胶等形成氢键网络结构,从而获得最佳粘性。某些橡胶因其玻璃化温度低及极性小,本身就有很高的自粘性,加入到树脂或其他橡胶之中,改变了被增粘物的粘弹性,使粘性增大。

3.2 烷基酚醛增粘树脂作用机理

烷基酚醛增粘树脂由于酚环上有一定支化度且柔顺性好的取代烷基基团,从而与橡胶分子具有良好的相容性;烷基酚醛增粘树脂为非反应热塑性物质,对橡胶有软化和增塑作用,受热及机械等作用极易分散于胶料中,降低了胶料粘度,从而使橡胶分子自由运动活性增大;酚羟基具有一定的极性,彼此之间能形成氢键,混炼过程中在胶料界面形成互穿氢键网络结构,从而增进了橡胶分子间或两粘接面处的相互渗透和扩散,使材料达到均一充分的融合,并牢固地粘合在一起^[14]。

3.3 烷基酚醛增粘树脂性能影响因素

影响烷基酚醛增粘树脂增粘性能的因素有很多,主要有橡胶的种类、加工工艺、填料和橡胶助剂、环境状况及树脂本体^[15-16]。烷基酚醛增粘树脂与石油树脂等其他树脂的最大区别是在高温下具

有促进并保持粘着性的能力,这是由烷基酚醛增粘树脂本身也是一种抗氧化剂决定的,烷基酚醛增粘树脂迁移到未硫化胶表面,形成一层类似蜡状的保护膜,阻止胶料表面氧化变硬,在较高温、湿度下老化时,这种能力对胶料特别重要。

事实上,烷基酚单体与醛类之间的反应即使是活性最好的催化剂也不是十分彻底,为减小烷基酚单体含量,可以采取提高醛酚比及洗涤和蒸馏后处理措施。提高相对分子质量也可以采取提高醛酚比和引入某些改性剂来达到,如脂肪酸、苯乙烯等。增大树脂的极性可以改善树脂与橡胶的相容性,引入环氧类化合物、松香等含有极性基团的改性剂可以达到这一目的^[17]。

烷基酚醛增粘树脂中的烷基苯酚的对外取代烷基类型和链长对烷基酚醛增粘树脂的初始粘性和粘性保持率具有决定性作用。烷基酚醛增粘树脂成为一种有效的增粘剂必须与橡胶有相容性,树脂与橡胶的相容性随烷基长度的增大而提高,为了保持增粘剂的有效作用,树脂还必须有一定的有限不相容性,以达到平衡特征。F. F. Wolny研究了邻叔丁基苯酚、对叔丁基苯酚(PTBP)、对特丁基苯酚、对特戊基苯酚、对特辛基苯酚及对壬基苯酚为单体制备的各种Novolak树脂和Convolak树脂,在具有相同相对分子质量、熔点和游离烷基苯酚含量的条件下,得出初始粘性最好的是对壬基酚醛树脂,而粘性保持率最好的是对特丁基酚醛树脂。因此,一些烷基酚醛增粘树脂生产厂家根据这个结论,采用了不同取代烷基的烷基酚醛树脂进行复配或者在这种复配的基础上再与石油树脂进行二次复配,如韩国科隆牌号为KPT-F-1360的烷基酚醛增粘树脂是PTBP与对叔辛基苯酚(PTOP)混合类增粘树脂,牌号为KPT-S1503的烷基酚醛增粘树脂是PTBP,PTOP和C₅的混合增粘树脂。烷基苯酚的取代烷基支化度及链长大小对烷基酚醛增粘树脂的软化点有很大影响,在相同的制备工艺条件下,随着支化度和链长增大,软化点降低。随着橡胶加工工艺技术的进步,初始粘性好的树脂比初始粘性差但粘性保持率好的树脂更受欢迎,从市场调研的数据来看,辛基酚醛树脂比丁基酚醛树脂用量大就印证了这个结论。

有研究表明^[15],同种树脂的相对分子质量越

大,其软化点、热粘性和内聚力越大,增进粘性的分子间作用力越大,从而树脂的粘性越大。游离单体烷基酚和相对分子质量对树脂增粘性能的影响,实质上是使对树脂本身粘度的影响。游离单体烷基酚的熔融粘度是极低的,同种树脂在相同相对分子质量下含有游离单体烷基苯酚的量越大,则树脂的熔融粘度越小,则树脂的增粘性能和粘性保持性越差。

改性剂对烷基酚醛增粘树脂性能的影响可以从两个方面来分析,一是增大了树脂的相对分子质量,二是增大了树脂的极性,也就是增加了能够形成氢键的基团,如吗啉改性对叔丁基酚醛树脂相对于对叔丁基酚醛树脂增加了醚氧基和酚羟基。聚合物的迁移扩散与其相对分子质量和端基活性等有关。在聚合物中添加烷基酚醛增粘树脂,活化了聚合物链,使得聚合物分子发生分子迁移和链缠结的可能性提高。研究表明^[14-15],可以通过在胶料表面增加一些能够形成氢键的官能团来改变橡胶表面极性,从而提高胶料的粘性。相对分子质量对树脂的熔融粘性和自由迁移性能有很大的影响,相对分子质量越大,其熔融粘性越大,分子间的束缚作用越强,迁移性越差,分子间的相互缠结越强,缠结后的强度越大,表现出来的就是树脂的初始粘性和粘性保持率提高。对特丁基酚醛树脂的初始粘性比对特辛基酚醛树脂差而粘性保持率好,对丁基酚醛树脂经过改性后,其内聚力和软化点有所降低,但增加了树脂的能形成氢键的极性基团,使树脂的初始粘性增大,粘性保持率进一步得到提升,对于极性较小的对特辛基酚醛树脂提升粘性保持率最为有效,因此,使用改性剂改善树脂粘性是一种有效的途径。针对不同胶种需选择不同的改性剂。

烷基酚醛增粘树脂具有增塑剂的作用,在高温混炼下,树脂熔化分散在橡胶大分子中,对胶料特别是高填充胶料的增塑软化、润滑分散具有重要的作用,使得胶料表面平整光滑、柔韧性好,从而减少了环境因素对胶料表面的氧化影响,同时也减少了水与极性基团形成氢键^[17]。

橡胶加工工艺和橡胶助剂会引起橡胶分子链链长变化和胶料表面的喷霜。橡胶在混炼或塑炼下或者在化学塑解剂作用下大分子链断裂,形成

部分小分子链,使胶料的门尼粘度降低,橡胶的自粘性提升。另外,硫黄在橡胶表面迁移析出或者硬脂酸、石蜡迁移到橡胶表面形成“喷霜”,都会降低橡胶表面粘着性和粘性保持率,填料对橡胶的自粘性影响也很大。

4 结语

烷基酚醛增粘树脂由于酚环上有一定支化度且柔顺性好的取代烷基基团,与橡胶分子具有良好的相容性,酚羟基具有一定的极性,彼此之间能形成氢键,混炼过程中在胶料界面上形成互穿氢键网络结构,从而增进了橡胶分子间或两粘接面处的相互渗透和扩散,使粘合材料达到均一充分的融合。

参考文献:

- [1] 杨军,张保生,李斌,等. 酚醛树脂种类及用量对天然橡胶/溴化丁基橡胶高阻尼胶料性能的影响[J]. 橡胶工业,2019,66(11): 839-842.
- [2] 陈忠强. 对-特辛基酚醛增粘树脂BN-1在工程机械轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2018,38(11):681-683.
- [3] 李红伟,鲁代仁,陈强,等. 亚甲基给予体类型对酚醛树脂补强橡胶性能的影响及机理研究[J]. 轮胎工业,2017,37(8):467-470.
- [4] Elsworth J W, Jame N M. Modified Phenolic Tackifier[P]. USA:USP 828 573, 1979-03-27.
- [5] T·E·巴拉克,J·M·惠特尼,M·克内泽维克,等. 通过水杨酸稳定的改性烷基苯酚-醛树脂[P]. 中国:CN 105705541B,2018-08-24.
- [6] 蒂莫西·E·巴拉赫,L·斯科特·霍华德,托德·斯科蒂·梅肯齐,等. 用作增粘剂的改性烷基酚醛树脂以及包含所述改性烷基酚醛树脂的橡胶组合物[P]. 中国:CN 102432787B,2013-06-26.
- [7] 马国章,白国宝,侯彩英. 油墨用酚醛树脂的化学改性研究[J]. 精细与专用化学品,2007,6(2):1-5.
- [8] 陈朝晖,李幸,秦霞,等. 烯丙基对叔丁基苯基醚增粘树脂及其制备方法[P]. 中国:CN 102391449A,2012-03-28.
- [9] 蒂莫西·爱德华·巴拉克,利·斯科特·霍华德,多米尼克·马克斯韦尔·皮尔索尔,等. 用作增粘剂的改性酚醛清漆树脂[P]. 中国:CN 101189273B,2010-12-15.
- [10] 侯远扬,蒲启君. 腰果油改性的烷基酚-醛增粘树脂及其制备方法和应用[P]. 中国:CN 103923286B,2016-03-16.
- [11] 佚名. 增粘树脂对胶料粘着性作用[J]. 任德民,译. 天津橡胶,2001(1):37-38.
- [12] Jay B C. 胶料的增粘[J]. 赵红娟,译. 橡胶世界,1998,219(1):44-50.
- [13] 赵光贤. 橡胶的自粘和增粘[J]. 世界橡胶工业,2006,33(8):32-35.
- [14] 张成. 增粘树脂及其在橡胶中的作用机理[J]. 轮胎工业,2013,33(7):387-395.
- [15] 李花婷,蒲启君. 非热反应型烷基酚醛树脂TKO和TKB对橡胶的增粘作用[J]. 橡胶工业,1994,41(6):338-342.
- [16] 栗娟,辛振祥. 胶料自粘性及其影响因素分析[J]. 橡胶工业,2007,54(11):674-676.
- [17] 樊云峰. 橡胶用增粘树脂技术进展[J]. 化工商品科技情报,1997(4):21-25.

收稿日期:2020-07-22

Modification Method of Alkyl Phenolic Tackifying Resin and Analysis of Tackifying Mechanism

LI Jianbo¹, WANG Wenbo¹, DU Mengcheng¹, LI Yuanjie², SHI Lilong¹, LI Qingchao¹

(1. Shandong Yanggu Huatai Chemical Co., Ltd, Yanggu 252300, China; 2. Advanced Materials Institute, Shandong Academy of Sciences, Jinan 250014, China)

Abstract: The synthesis process, modification method and action mechanism of alkyl phenolic tackifying resin were introduced. Alkyl phenolic tackifying resin had good compatibility with rubber molecules due to the substitution of alkane groups with certain branching degree and good flexibility on the phenolic ring. Moreover, the phenolic hydroxyl groups had a certain polarity and could form hydrogen bonds with each other; therefore, during the mixing process, an interpenetrating hydrogen bond network structure was formed on the rubber interface, which made the adhesive materials more uniform. The modification further increased the polarity of the alkyl phenolic tackifying resin, thereby improving its tackifying effect.

Key words: alkyl phenolic tackifying resin; synthesis process; modification method; action mechanism