

新型补强树脂 PF 系列产品的性能及应用

王宇翔 李花婷 朱 嘉 蒲启君

(北京橡胶工业研究设计院 100039)

摘要 研究了新型补强树脂 PF 系列产品应用于橡胶中对胶料性能和硫化胶物理性能的影响。试验结果表明, 加入 PF 系列产品的胶料性能和硫化胶物理性能可达到与美国西方公司生产的 DUREZ 12686 和 DUREZ 12687 相同的水平, 其对硫化胶具有高增强、高增硬效果, 并可改善胶料的加工特性和流动性, 是一种综合性能优异的高效补强增硬剂, 适合于在子午线轮胎和其它橡胶制品中大力推广使用。

关键词 增强, 增硬, 补强树脂

现代高性能汽车的发展对子午线轮胎的使用寿命和安全性提出了更高要求。子午线轮胎的使用寿命与安全性主要依赖于整胎的高性能, 而胎面胶的强度和胎圈胶的硬度直接影响整胎的性能。通常这些部位的补强增硬是采用高填充炭黑的方法来实现的, 但这种方法对胶料的加工性能等较大的影响, 使胶料混炼困难, 半成品加工性和粘合性变差; 同时, 在三角胶挤出时生热高、易焦烧, 混炼胶的门尼粘度高, 导致轮胎成型困难, 且这种胶料很难适应子午线轮胎高速运转下所引起的屈挠变形。为此, 近年来国内外开展了大量的酚醛补强树脂在橡胶中应用的研究。该类树脂可大幅度提高硫化胶硬度, 同时还具有较好的综合性能, 广泛用于胎面胶、三角胶和钢丝胶中。

目前, 国产酚醛补强树脂存在补强增硬不足、互混性差和质量不稳等问题。我院在“九五”国家重点科技攻关项目“高性能子午线轮胎”中, 立项开发了 PF 系列新型高性能补强树脂。本课题研究了 PF 系列产品应用于橡胶中对胶料性能和硫化胶物理性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 1[#]烟胶片, 国产; BR, 牌号 BR9000, 兰州化学工业公司产品; 高耐磨炉黑 N330, 天津炭黑厂产品; PF 系列产品: 不含交联剂的 PF-P, PF-C 和 PF-O, 含交联剂的 PF-H, 本院自

制; 不含交联剂的 DUREZ 12686, 含交联剂的 DUREZ 12687, 美国西方公司产品; 不含交联剂的 DEGUSSA 5211, 德国德固萨公司产品。

1.2 试验配方

NR 70; BR 30; 氧化锌 5.0; 硬脂酸 2.0; 促进剂 DZ 1.4; 防老剂 4020 2.5; 炭黑 N330 65; 芳烃油 6.0; 不溶性硫黄 IS-7020 3.75; 交联剂 HMT 1.0 (PF-H 和 DUREZ 12687 不加交联剂 HMT); 补强树脂 6.0, 10.0。

1.3 试验设备

84M 6039 型密炼机, 英国 FARREL BRIDGE 有限公司产品; XK-160A 型开炼机, 上海橡胶机械厂产品; P3555B 硫化仪, 北京环峰化工机械实验厂产品。

1.4 混炼工艺

先在密炼机上混炼, 加料顺序为: 橡胶^{60 s}→树脂及小料^{90 s}→炭黑^{180 s}→芳烃油^{90 s}→排胶; 再在开炼机上加入不溶性硫黄 IS-7020 与交联剂 HMT、促进剂 DZ, 薄通 3 次后下片。

1.5 性能测试

硫化胶的物理性能按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 PF 系列产品的化学特性分析

PF 系列产品的化学结构特征如图 1 所示。

表 1 列出了 PF 系列产品的化学特性分析结果。从表 1 可以看出, PF 系列产品的各项技术指标的实测结果均符合“九五”技术攻关要求。

图 2 ~ 4 分别为 PF-P, PF-H 和 PF-O 与国

作者简介 王宇翔, 男, 26 岁。助理工程师。1997 年毕业于沈阳化工学院高分子材料与工程系。主要从事橡胶助剂的开发与应用。已发表论文 3 篇。

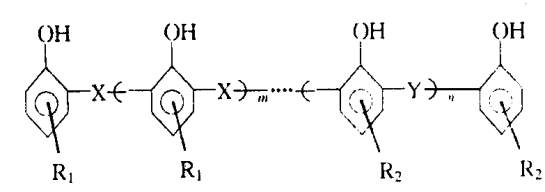


图 1 PF 系列产品的化学结构特征

R₁, R₂ 为不同的烷基; X, Y 为非金属原子或烷基

项 目	实测值			标准值		
	PF-P	PF-C	PF-O	PF-P	PF-C	PF-O
外观		棕褐色片状			棕褐色粒状	
环球法软化点/℃	80	92	96	75~95	85~105	90~110
灰分质量分数 (55±25) %	0	0	0		≤0.005	
游离酚质量分数	0.004	0.003	0.005		≤0.01	
加热减量 (65℃)/%	0.1	0.2	0.1		≤0.5	

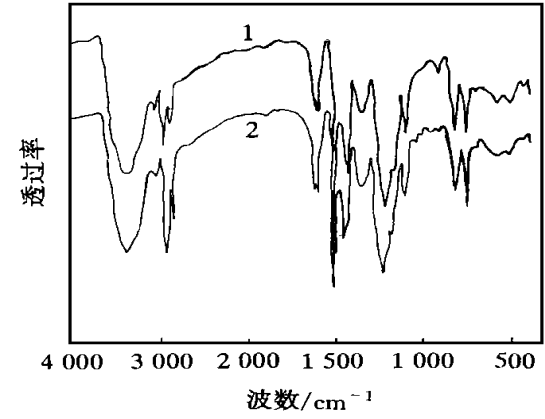


图 2 PF-P 与 DUREZ 12686 的红外光谱图对比

1—PF-P; 2—DUREZ 12686

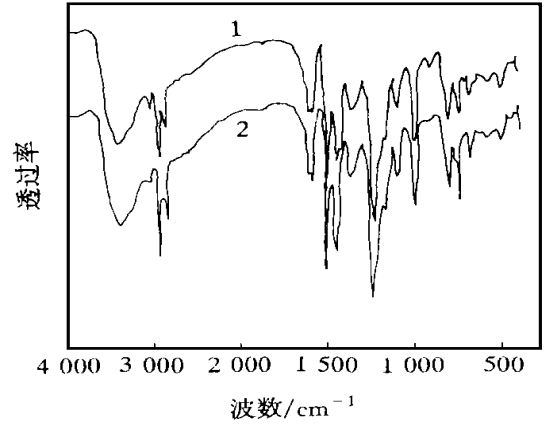


图 3 PF-H 与 DUREZ 12687 的红外光谱图对比

1—PF-H; 2—DUREZ 12687

2.2 PF 系列产品对胶料性能的影响

对加入 6 和 10 份 PF 系列产品和 DUREZ

外样品的红外光谱图对比, 图 5 为 PF-C 的红外光谱图。从图 2~5 可以看出, PF-P 与 DUREZ 12686, PF-H 与 DUREZ 12687, PF-O 与 DEGUSSA 5211 红外光谱图相吻合, 说明 PF 系列产品应具有与国外样品一致的性能。PF-C 是一种国际上最优异的补强树脂品种, 红外光谱独特, 国内暂缺少样品和参比样图。

表 1 PF 系列产品的化学特性分析结果

项 目	实测值			标准值		
	PF-P	PF-C	PF-O	PF-P	PF-C	PF-O
外观		棕褐色片状			棕褐色粒状	
环球法软化点/℃	80	92	96	75~95	85~105	90~110
灰分质量分数 (55±25) %	0	0	0		≤0.005	
游离酚质量分数	0.004	0.003	0.005		≤0.01	
加热减量 (65℃)/%	0.1	0.2	0.1		≤0.5	

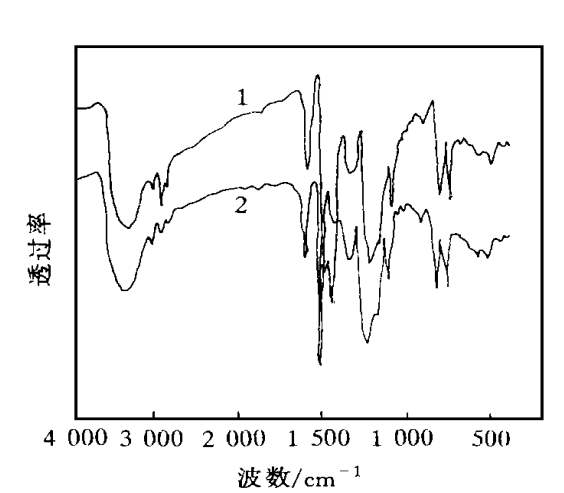


图 4 PF-O 与 DEGUSSA 5211 的红外光谱图对比

1—PF-O; 2—DEGUSSA 5211

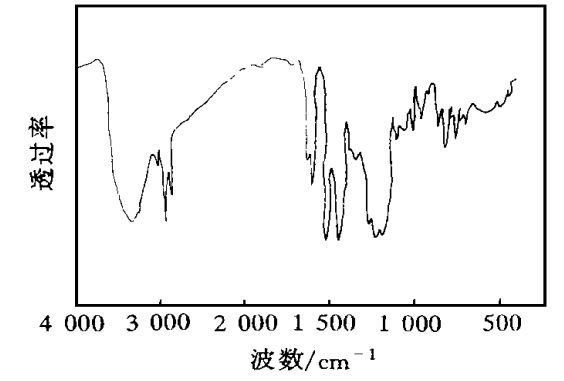


图 5 PF-C 的红外光谱图

样品的胶料性能进行对比, 结果见表 2。

由表 2 可以看出, 在用量相同的情况下, 不含交联剂的 PF-P, PF-C 和 PF-O 与 DUREZ

表 2 PF 系列产品与 DUREZ 样品对胶料性能的影响对比

项 目	PF-P		PF-C		PF-O		DUREZ 12686		PF-H	DUREZ 12687
用量/份	6	10	6	10	6	10	6	10	10	10
门尼粘度	69	70	72	74	73	70	73	73	87	83
焦烧时间(120℃)/min										
t_5	11	9	12	11	11	13	10	9	18	15
t_{35}	14	13	16	14	16	17	14	13	25	19
硫化仪数据(143℃)										
M_L /(dN·m)	17.00	18.89	19.24	19.14	19.32	18.92	19.54	19.01	21.04	20.42
M_H /(dN·m)	44.76	47.83	46.62	48.52	46.18	47.91	47.83	48.22	43.90	45.47
t_{10} /min	4.07	3.04	4.52	3.48	4.47	4.05	3.88	3.18	5.33	3.78
t_{90} /min	18.50	18.83	18.87	18.97	18.03	18.58	19.37	19.23	26.42	20.33

12686 的胶料相比, 两者的 M_L 和 M_H 值相近, 反映出在一定温度下两者具有相近的塑性值和模量; 同时, PF 系列产品的焦烧时间比 DUREZ 12686 有所延长, 硫化速度 ($t_{90} - t_{10}$) 相对较快。加入 PF-P 的胶料门尼粘度 [ML (1+4) 100℃] 比加入 DUREZ 12686 的胶料低, 而加入 PF-C 和 PF-O 的胶料门尼粘度与加入 DUREZ 12686 胶料相近。

对加入含交联剂的 PF-H 与 DUREZ 12687 的胶料进行对比, 可以看出, PF-H 的门尼粘度略高于 DUREZ 12687, 而硫化速度稍慢, 但其焦烧时间比 DUREZ 12687 有明显延长, 操作安全性有所提高。

2.3 PF 系列产品对硫化胶物理性能的影响

对加入 6 和 10 份 PF 系列产品和 DUREZ 样品的硫化胶物理性能进行对比, 结果见表 3。

表 3 PF 系列产品与 DUREZ 样品对硫化胶物理性能的影响对比

项 目	PF-P		PF-C		PF-O		DUREZ 12686		PF-H	DUREZ 12687
用量/份	6	10	6	10	6	10	6	10	10	10
邵尔 A 型硬度/度	83	87	83	92	83	87	85	90	82	89
拉伸强度/MPa	19.9	18.5	21.1	18.2	18.5	17.5	21.0	19.4	17.0	21.0
扯断伸长率/%	307	314	322	326	307	307	317	300	307	365
扯断永久变形/%	12	14	13	16	9	13	14	16	12	20
300%定伸应力/MPa	19.9	16.9	18.6	17.5	17.5	16.8	19.5	—	16.6	17.7
屈挠龟裂次数										
老化前	255 000	225 000	390 000	75 000	210 000	270 000	210 000	120 000	465 000	315 000
老化后	30 000	15 000	30 000	15 000	30 000	15 000	30 000	15 000	30 000	15 000

注: 硫化条件为 148℃×40 min; 老化条件为 100℃×48 h。

由表 3 可以看出, 在用量相同的情况下, 加入不含交联剂的 PF-P、PF-C 和 PF-O 与 DUREZ 12686 的硫化胶相比, 两者在物理性能方面基本上处于同一水平。其中, PF 系列产品在耐屈挠龟裂性能方面, 老化前明显优于 DUREZ 12686, 而老化后则与之相当。PF-C 在用量增大的情况下, 对胶料的补强增硬效果最为明显。

加入含交联剂的 PF-H 与 DUREZ 12687 的硫化胶相比, 在物理性能方面处于同等水平, 而 PF-H 的耐屈挠龟裂性能明显优于 DUREZ 12687。

3 结论

综上所述, PF 系列产品应用于橡胶中, 对胶料性能和硫化胶物理性能的贡献与美国西方公司生产的 DUREZ 12686 和 DUREZ 12687 处于同一水平。试验结果表明, PF 系列产品对硫化胶具有高增强、高增硬效果, 同时可以改善胶料的加工安全性和流动性, 是一种兼具增强、增硬、增粘、增塑、软化等作用的综合性能优异的多功能高效补强增硬剂, 适合于在子午线轮胎和其它橡胶制品中大力推广使用。

收稿日期 1999-06-18

Properties and Application of New Reinforcing Resin PF Series

Wang Yuxiang, Li Huating, Zhu Jia and Pu Qijun

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry 100039)

Abstract The effect of new reinforcing resin PF series on the properties of rubber compound and the physical properties of its vulcanizate was investigated. The test results showed that the compound and vulcanizate properties with PF series were comparative to those with DUREZ 12686 and DUREZ 12678 imported from USA; the processibility and flowability of compound were improved and the vulcanizate was significantly reinforced and hardened by using PF series; and PF series was an effective reinforcing and hardening agent to obtain excellent comprehensive properties and suitable to use in radial tire and other rubber goods.

Keywords reinforcement, hardening, reinforcing resin