

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

杨 军,张保生*,李 斌,唐军辉,王雪飞
(株洲时代新材料科技股份有限公司,湖南 株洲 412000)

摘要:研究酚醛树脂种类及用量对天然橡胶(NR)/溴化丁基橡胶(BIIR)高阻尼胶料性能的影响。结果表明:与采用热塑性烷基酚醛树脂203的胶料相比,采用热反应性辛基酚醛树脂HY-2045的胶料的硫化速率较快,邵尔A型硬度和拉伸强度较高,拉伸伸长率略低,有效阻尼温域较宽;随着热反应性辛基酚醛树脂HY-2045用量的增大,胶料的有效阻尼温域呈现变宽的趋势,但高温区域($>0\text{ }^{\circ}\text{C}$)的阻尼性能呈现下降的趋势。

关键词:热塑性酚醛树脂;热反应性酚醛树脂;天然橡胶;溴化丁基橡胶;高阻尼胶料;有效阻尼温域

中图分类号:TQ330.38;TQ332.1⁺2;TQ333.6

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2019)11-0839-04

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.11.0839



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

天然橡胶(NR)具有优异的综合性能,已被广泛应用于轨道交通、桥梁支座等领域^[1]。但由于NR分子链中缺乏大位阻基团,导致其阻尼性能较差^[2],限制了其在高阻尼胶料中的应用。目前,一般采用合金技术或氢键杂化阻尼技术提升NR的阻尼性能^[3-5],但NR胶料仍存在阻尼比低、有效阻尼温域窄的问题。

酚醛树脂为酚类化合物与醛类化合物在催化剂作用下发生缩聚反应生成的树脂性聚合物,已广泛用作胶料的增塑剂^[2],同时,具有端羟甲基结构的热反应性酚醛树脂还可用作丁基橡胶、溴化丁基橡胶(BIIR)等胶料的硫化剂^[6-7]。因此,本研究期望将酚醛树脂作为第三组分引入到NR/BIIIR体系中,利用酚醛树脂玻璃化转变温度(T_g)高于室温的特点,扩宽NR/BIIIR体系有效阻尼温域,同时期望利用具有端羟甲基结构的酚醛树脂可与BIIR发生交联反应的特点,在NR/BIIIR体系中形成互穿网络结构,最终制备出具有宽有效阻尼温域的高阻尼胶料。

本研究采用热反应性酚醛树脂HY-2045(具有端羟甲基结构)和热塑性酚醛树脂203(不具有端羟甲基结构)分别制备NR/BIIIR高阻尼胶料,研究酚醛树脂种类及用量对NR/BIIIR高阻尼胶料性能的影响,以为酚醛树脂在高阻尼胶料中的应用提供借鉴,同时为高阻尼NR胶料配方设计提供新思路。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,3[#]烟胶片,泰国进口产品;BIIR,牌号2030,德国朗盛公司产品;炭黑N330,中橡集团炭黑工业研究设计院产品;热反应性辛基酚醛树脂HY-2045和热塑性烷基酚醛树脂203,金昌盛科技有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 60, BIIR 40, 炭黑N330 45, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂 6.5, 增塑剂 15, 受阻酚 15, 偶氮二甲酰胺 0.5, 硫黄 1.5, 硫化剂 DCP 0.8, 酚醛树脂 变品种、变量。

1.3 主要设备和仪器

CF-1L型密炼机,东莞市昶丰橡塑机械科技有限公司产品;X(S)K-160型开炼机,上海橡胶机械厂产品;YH33-50型平板硫化机,江西萍乡无线

基金项目:湖南省自然科学基金资助项目(2017JJ3530)

作者简介:杨军(1972—),男,山东济南人,株洲时代新材料科技股份有限公司教授级高级工程师,博士,主要从事聚合物改性的研究。

*通信联系人(qdzhangsheng@163.com)

电专用设备厂产品;DM-3000A型无转子硫化仪,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;DIGI test II型数显硬度测试仪,德国Bareiss公司产品;CMT-2013型微机控制电子拉力试验机,深圳市新三思材料检测有限公司产品;DMTA-IV型动态热力学分析仪,美国Rheometric Scientific公司产品。

1.4 试样制备

将NR和BIIR置于140℃密炼机中,混炼2~3 min,加入防老剂和活性剂等小料,混炼2~3 min,加入炭黑及增塑剂,混炼3~4 min,排胶;胶料在开炼机上混炼一定时间后,加入硫黄、硫化剂DCP和偶氮二甲酰胺,混炼均匀,薄通3次,下片。

混炼胶停放24 h进行返炼,下片,在平板硫化机上硫化,硫化条件为150℃×20 min。

1.5 测试分析

1.5.1 硫化特性

硫化特性按照GB/T 16584—1996进行测试。

1.5.2 物理性能

邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2009进行测试,拉伸性能按照GB/T 528—2009进行测试,拉伸速率为500 mm·min⁻¹。

1.5.3 动态力学性能

动态力学性能按照HB 7655—1999《塑料与复合材料动态力学性能的强迫非共振型试验方法》进行测试,空气气氛,频率 2 Hz,温度范围-60~60℃,升温速率 2℃·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 酚醛树脂种类对NR/BIIR高阻尼胶料性能影响

2.1.1 硫化特性

酚醛树脂种类对NR/BIIR高阻尼胶料硫化特性的影响如表1所示。

从表1可以看出,与采用热塑性烷基酚醛树脂203的胶料相比,采用热反应性辛基酚醛树脂HY-2045的胶料硫化速率较快,同时 $F_{\max} - F_L$ 值较大,这在一定程度上反映出胶料交联密度增大^[8]。这是由于热反应性辛基酚醛树脂HY-2045在高温作用下发生脱水,形成亚甲基醌型中间产物,同时橡胶基体中BIIR分子链在络合酸诱导作用下发生极化效应,亚甲基醌与BIIR分子链双键反应^[9],形成

表1 酚醛树脂种类对NR/BIIR高阻尼胶料硫化特性(150℃)的影响

项 目	酚醛树脂种类	
	HY-2045	203
t_{10}/min	2.4	2.7
t_{90}/min	8.3	10.6
硫化速率指数/ min^{-1}	17.61	12.77
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	2.82	2.33
$F_{\max}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	14.82	12.68
$F_{\max} - F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	12.00	10.35

注:酚醛树脂用量为5份。

具有C—C和C—O—C键的交联网络,加快了胶料的硫化速率,增大了交联密度。而热塑性烷基酚醛树脂203由于分子链中不含有端羟甲基结构,不参与硫化反应,因此制备的胶料硫化速率较低、交联密度较大。

2.1.2 物理性能

酚醛树脂种类对NR/BIIR高阻尼胶料物理性能的影响如表2所示。

表2 酚醛树脂种类对NR/BIIR高阻尼胶料物理性能的影响

项 目	酚醛树脂种类	
	HY-2045	203
邵尔A型硬度/度	54	52
拉伸强度/MPa	17.6	16.7
拉断伸长率/%	686	697

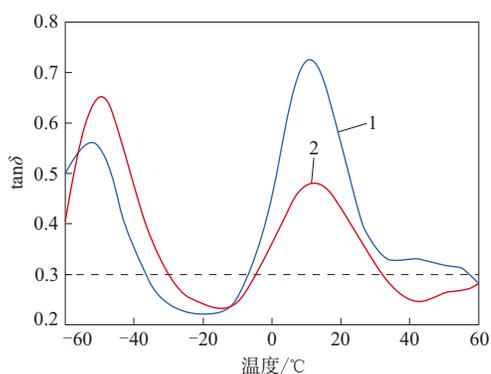
注:同表1。

从表2可以看出,采用热反应性辛基酚醛树脂HY-2045的胶料邵尔A型硬度和拉伸强度较高,这是采用热反应性辛基酚醛树脂HY-2045的胶料交联密度较大所致,同时胶料交联密度较大限制橡胶分子链变形能力,导致采用热反应性辛基酚醛树脂HY-2045的胶料拉断伸长率下降。

2.1.3 阻尼性能

酚醛树脂种类对NR/BIIR高阻尼胶料损耗因子($\tan\delta$)—温度曲线的影响如图1所示,对阻尼性能的影响如表3所示。

从图1可以看出,采用热反应性辛基酚醛树脂HY-2045和热塑性烷基酚醛树脂203的胶料 $\tan\delta$ —温度曲线均呈现双峰结构,曲线低温区域(≤ 0 ℃)的损耗峰为橡胶相的玻璃化转变峰,高温区域(> 0 ℃)损耗峰为酚醛树脂玻璃化转变峰。一般来说 $\tan\delta \geq 0.3$ 的温度区域为高分子材料的有效阻尼温域^[10]。从图1和表3可以看出,采用热反应



酚醛树脂种类: 1—HY-2045, 2—203; 酚醛树脂用量为 5 份。

图 1 酚醛树脂种类对 NR/BIIR 高阻尼胶料 $\tan\delta$ -温度曲线的影响

表 3 酚醛树脂种类对 NR/BIIR 高阻尼胶料 阻尼性能的影响

项 目	酚醛树脂种类	
	HY-2045	203
$\tan\delta$ 最大值		
≤ 0 °C	0.55	0.65
> 0 °C	0.72	0.48
有效阻尼温域/°C	86.5	65.8

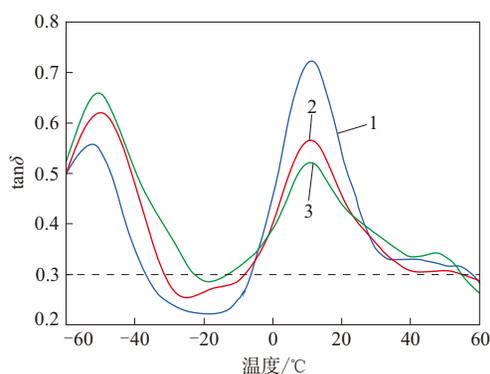
注: 同表 1。

性辛基酚醛树脂 HY-2045 的胶料在高温区域具有较高的 $\tan\delta$ 值, 同时具有较宽的有效阻尼温域, 这可能是热反应性辛基酚醛树脂 HY-2045 与 BIIR 反应形成 C—C 和 C—O—C 交联网络, 并与硫黄硫化的 NR 形成互穿交联网络结构, 增大了分子链间的摩擦力, 使得胶料在较宽温度范围内具有良好阻尼效果。

2.2 热反应性酚醛树脂 HY-2045 用量对高阻尼胶料阻尼性能影响

热反应性酚醛树脂 HY-2045 用量对 NR/BIIR 高阻尼胶料 $\tan\delta$ -温度曲线的影响如图 2 所示, 对阻尼性能的影响如表 4 所示。

$\tan\delta$ -温度曲线损耗峰变化可以反映出胶料组分的变化。从图 2 和表 4 可以看到, 随着热反应性辛基酚醛树脂 HY-2045 用量的增大, 胶料高温区域 $\tan\delta$ 最大值逐渐减小, 但呈现出损耗峰逐渐变宽的趋势。这是由于随着热反应性辛基酚醛树脂 HY-2045 用量增大, 体系中 C—C 和 C—O—C 交联键密度增大, 与硫黄硫化的 NR 形成的互穿交联网络结构愈加完善, 对橡胶分子链形成束缚, NR 和 BIIR “海-岛” 结构逐渐消失, 橡胶基体愈加呈现



热反应性酚醛树脂 HY-2045 用量/份: 1—5; 2—10; 3—15。

图 2 热反应性酚醛树脂 HY-2045 用量对 NR/BIIR 高阻尼胶料 $\tan\delta$ -温度曲线的影响

表 4 热反应性酚醛树脂 HY-2045 用量对 NR/BIIR 高阻尼胶料阻尼性能的影响

项目	热反应性酚醛树脂 HY-2045 用量/份		
	5	10	15
$\tan\delta$ 最大值			
≤ 0 °C	0.55	0.62	0.66
> 0 °C	0.72	0.57	0.52
有效阻尼温域/°C	86.5	90.7	105.1

一体化结构, 表现为 $\tan\delta$ -温度曲线损耗峰变宽, 有效阻尼温域范围拓宽。

3 结论

(1) 与采用热塑性烷基酚醛树脂 203 的 NR/BIIR 高阻尼胶料相比, 采用热反应性辛基酚醛树脂 HY-2045 的 NR/BIIR 高阻尼胶料的硫化速率较快, 邵尔 A 型硬度和拉伸强度增大, 拉断伸长率略低, 同时具有较宽的有效阻尼温域。

(2) 随着热反应性辛基酚醛树脂 HY-2045 用量的增大, NR/BIIR 高阻尼胶料的有效阻尼温域呈现变宽的趋势, 但高温区域 (> 0 °C) 的阻尼性能呈现下降的趋势。

参考文献:

- [1] 姚彬彬, 夏立建, 阚泽. 精氨酸辅助制备白炭黑补强天然橡胶的研究[J]. 橡胶工业, 2019, 66(3): 203-206.
- [2] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[J]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [3] 张保生, 李斌. 填料对天然橡胶/溴化丁基橡胶高阻尼橡胶性能稳定性的影响[J]. 橡胶科技, 2017, 15(11): 22-25.
- [4] 邢祥菊, 李建芳, 张艳冯, 等. 天然橡胶/溴化丁基橡胶并用胶性能的研究[J]. 橡胶工业, 2014, 61(3): 157-160.
- [5] 汪明天, 王伟, 彭泽友, 等. 有机小分子 AO-80 对橡胶阻尼性能的影响

- 响[J]. 特种橡胶制品, 2013(5): 13-15.
- [6] 丁国芳, 王建华, 赵小东, 等. 树脂硫化剂对IIR硫化胶阻尼性能的影响[J]. 橡胶工业, 2005, 52(1): 27-29.
- [7] 张坤, 鲁代仁, 董栋. 差示扫描量热仪预判酚醛树脂对胶料焦烧时间的影响[J]. 橡胶科技, 2017, 15(10): 44-48.
- [8] Zhang B S, Lv X F, Zhang Z X, et al. Effect of Carbon Black Content on Microcellular Structure and Physical Properties of Chlorinated Polyethylene Rubber Foams[J]. Materials and Design, 2010, 31(6): 3106-3110.
- [9] 马文石, 吴东生, 邓卫星, 等. 酚醛树脂对BIIR胶料硫化特性的影响[J]. 橡胶工业, 2005, 52(3): 154-156.
- [10] Shi X Y, Bi W N, Zhao S G. DMTA Analysis of the Damping of Ethylene-vinyl Acetate/Acrylonitrile Butadiene Rubber Blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(3): 2234-2239.

收稿日期: 2019-06-02

Effect of Type and Addition Level of Phenolic Resin on Properties of High Damping NR/BIIR Compound

YANG Jun, ZHANG Baosheng, LI Bin, TANG Junhui, WANG Xuefei
(Zhuzhou Times New Materials Science and Technology Co., Ltd, Zhuzhou 412000, China)

Abstract: The effect of the type and additive level of phenolic resin on the properties of high damping NR/BIIR compound was investigated. The results showed that compared with those of the rubber compound with thermoplastic phenolic resin 203, the curing rate of the rubber compound with thermosetting phenolic resin HY-2045 was faster, the shore A hardness and tensile strength were higher, the elongation at break was slightly lower, and the effective damping temperature range was wider. When the addition level of HY-2045 increased, the effective damping temperature range was broadened, while the damping in the high temperature range ($>0\text{ }^{\circ}\text{C}$) decreased.

Key words: thermoplastic phenolic resin; thermosetting phenolic resin; NR; BIIR; high damping compound; effective damping temperature range

东洋推出Extensa A/S II 轮胎产品线 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2019年8月16日报道如下。

东洋轮胎美国公司推出新一代Extensa A/S II 轮胎(见图1)。该系列轮胎是为轿车、微型厢式货车、SUV、CUV和轻型卡车设计的全天候轮胎。

东洋Extensa A/S II 轮胎产品线共有55个规



图1 Extensa A/S II 轮胎

格, 将于2020年第1季度末全部推出。该系列轮胎覆盖80%以上市场车辆。

东洋称, 该系列轮胎性能提高, 胎面磨损担保升级, 轮辋直径范围为355.6~457.2 mm (14~18英寸), 覆盖2018年销售最好的20个替换轿车轮胎规格中的19个及5个最流行的CUV和SUV轮胎规格。

该系列轮胎适用车辆包括现代伊兰特、丰田凯美瑞、丰田卡罗拉、本田思域和本田雅阁等, 现已上市18个规格产品, 其他37个规格产品将于2020年第1季度前滚动推出。

东洋称, 与其上代产品Extensa A/S轮胎相比, Extensa A/S II 轮胎提供更好的湿地制动和操纵性能及更高的燃油效率和更长的胎面寿命, 具有120 700 km (75 000英里) 胎面磨损担保, 并由东洋轮胎805 km (500英里) 试驾项目支持。

(吴秀兰摘译 赵敏校)