

差示扫描量热仪预判酚醛树脂对胶料 焦烧时间的影响

张 坤^{1,2}, 鲁代仁^{1,2}, 董 栋²

[1. 彤程化学(中国)有限公司, 上海 201507; 2. 彤程新材料集团股份有限公司, 上海 200120]

摘要:通过差示扫描量热仪(DSC)对不同相对分子质量的酚醛树脂进行非等温和等温固化评价,并将达到相同固化度的酚醛树脂所需的时间与加入酚醛树脂胶料的焦烧时间进行对比研究。结果表明,在DSC等温模式下,通过处理固化曲线得到的酚醛树脂固化度与时间的变化关系曲线可以反应其固化的快慢,并与加入酚醛树脂胶料的焦烧时间变化趋势一致。

关键词:酚醛树脂;差示扫描量热仪;焦烧时间;非等温固化;等温固化

中图分类号:TQ330.38⁺5;TQ330.6⁺7 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)10-44-05

轮胎三角胶需要较高的硬度和强度,一般可以通过增大硫黄、炭黑和酚醛树脂用量实现^[1]。但是高炭黑以及高硫黄和高酚醛树脂的三角胶容易产生焦烧现象,给轮胎的生产安全带来一定的隐患。因此三角胶的焦烧时间是其加工性能的重要指标。酚醛树脂对胶料焦烧时间的影响较为显著。目前对酚醛树脂对胶料焦烧性能影响的评价,主要是通过将酚醛树脂加入到硫化体系中,其胶料经过混炼、制样后进行硫化测试,该过程周期长、不可控因素较多(混炼均匀性和添加剂类型等),给酚醛树脂的应用带来困难。

酚醛树脂在胶料中是与六亚甲基四胺(HMT)进行反应的。对于亚甲基给予体与酚醛树脂的反应,一般认为可能有两步反应使二阶树脂形成体型高聚物,一是HMT热分解产生甲醛以及氨气等;二是产生的甲醛等物质再与酚醛树脂发生反应。普遍的观点认为,HMT与酚醛树脂不会一步形成最终的体型物质,而是首先生成一种中间产物,然后形成体型物质。关于形成的中间产物有大量的研究,例如通过模型化研究^[2-3]发现,中间产物的结构主要受酚醛树脂邻对位比例的影响,当邻位存在时,主要形成苯并噁嗪的结构,一般邻位的反应活性要低一些,反应所需的温度也较高;当对位存在时,会形成一种苕胺的结构。同时酚醛

树脂相对分子质量的增大和HMT用量的减小有利于苕胺结构的生成。中间产物随着温度的升高会持续分解,最终氮元素会以氨气的形式被放出,但仍然会有一部分的氮原子残留在生成的物质中。R. H. Galen等^[4]研究证实,酚醛树脂与HMT固化时的中间产物主要为苯并噁嗪和三苕胺,中间产物中的氮原子最终都会形成氨气而挥发,不会残留在产物中,但是提出的中间产物三苕胺的结构依然没有得到证实。

甄博鸣等^[5]研究了酚醛树脂相对分子质量对其固化的影响,认为相对分子质量的增大会使固化起始温度升高,固化变慢。周大鹏^[6]对邻对位比例为0.91~5.17的酚醛树脂样品进行固化研究,结果表明随着酚醛树脂邻对位比例的增大,差示扫描量热仪(DSC)曲线的固化初始温度和固化峰顶温度均向低温方向移动,表明邻对位比例大的酚醛树脂在较低的温度即可固化。另外,研究^[7]表明湿度对固化也有一定的促进作用。

本工作测定不同相对分子质量酚醛树脂的DSC曲线,并将其固化时间与相应胶料的焦烧时间进行对比,建立一种用DSC预判酚醛树脂胶料焦烧时间的方法。

1 实验

1.1 主要原材料

苯酚、液醛、草酸,国药集团化学试剂有限公

作者简介:张坤(1986—),男,河南商丘人,彤程化学(中国)有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶用树脂助剂的研究。

司产品;天然橡胶(NR),浙江宝鑫化工有限公司产品;炭黑N375,青岛德固赛化学有限公司产品;氧化锌,浙江汇千纳米科技有限公司产品;硫黄,美国富莱克斯公司产品;HMT,江苏凯茂石化公司产品;促进剂NS,山东单县化工有限公司产品;防老剂RD,圣奥化学科技有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

BRI600型密炼机,美国Farrel公司产品;XK-160型开炼机,青岛鑫城一鸣橡胶机械有限公司产品;XLB-D 600×600型平板硫化机,湖州宏桥橡胶机械有限公司产品;Waters e-2695,2996,2414型液相色谱仪(GPC)和H-Class型超高液相色谱仪(UPLC),美国Waters公司产品;FP900型热值分析仪、STAR[®] SYSTEM型DSC和AB204-S型分析天平,瑞士Mettler Toledo公司产品;MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品。

1.3 基本配方

NR 100,炭黑N375 60,硬脂酸 2,氧化锌 4,防老剂 1.5,酚醛树脂 10,HMT 1,硫黄 3,促进剂NS 2。

1.4 样品制备

(1)选取酚醛比为1:0.6~1:0.85的原料配比,制备不同相对分子质量的酚醛树脂样品。

(2)根据GB/T 6038—2006《橡胶试验胶料 配料、混炼和硫化设备及操作程序》进行胶料的混炼和硫化,根据GB/T 2941—2006《橡胶物理试验方法 试样制备和调节通用程序》制备胶料试样。

1.5 性能测试

(1)酚醛树脂游离酚含量测定。用高效液相色谱法和紫外检测器进行测定,溶剂为四氢呋喃。

(2)酚醛树脂平均相对分子质量测定。根据HG/T 3872—2006《体积排斥色谱法测定聚苯乙烯标准样品的平均分子量及分布》,采用体积排斥色谱法测定。

(3)DSC测定。将酚醛树脂加入研钵中与HMT(酚醛树脂/HMT用量比为10/1)研磨混合,称取5~6 mg研磨试样。非等温测试条件:载气氮气,吹扫气流速度 50 mL·min⁻¹,升温速度 10 °C·min⁻¹,升温范围 30~200 °C;等温测试条件:载气 氮气,吹扫气流速度 50 mL·min⁻¹,升

温速度 100 °C·min⁻¹,然后稳定在130 °C,保持 30 min。

(4)未硫化胶硫化特性根据GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》,采用橡胶用无转子硫化仪测定。

2 结果与讨论

试验制备的3批酚醛树脂游离酚质量分数均在0.015~0.020范围,以排除游离酚对试验的影响。

2.1 酚醛树脂理化性能分析

制备的3个样品的酚醛树脂理化性能数据以及GPC谱分别见表1和图1。由图1可见,随着酚醛树脂相对分子质量的增大,保留时间为20~22 min对应的大分子比例逐渐增大,而在保留时间长于30 min后对应的小分子逐渐减少。同时其软化点随着相对分子质量的增大逐渐升高(见表1),这主要是因为相对分子质量越大,分子链越长,其分子运动就需要更高的温度才能进行。

表1 酚醛树脂的理化性能数据

项 目	样品1	样品2	样品3
重均相对分子质量($\bar{M}_w$)	5 000	7 000	9 000
数均相对分子质量($\bar{M}_n$)	1 003	1 083	1 118
游离酚质量分数×10 ²	2.00	1.77	1.48
软化点/°C	110.8	118.9	127.6

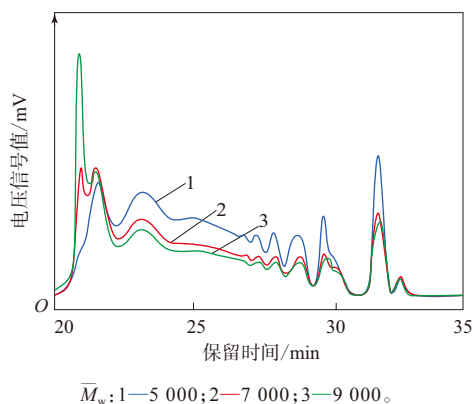
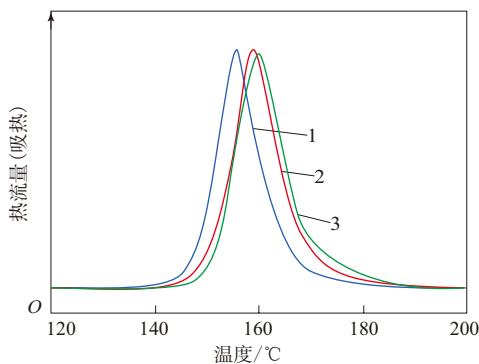


图1 不同相对分子质量酚醛树脂的GPC谱

2.2 非等温模式下酚醛树脂固化的评价

不同相对分子质量酚醛树脂的DSC测试结果如图2和表2所示。由测试结果可以看出,随着酚醛树脂相对分子质量的增大,固化起始温度逐渐向高温方向移动,这主要是由于酚醛树脂的相对



注同图1。

图2 不同相对分子质量酚醛树脂的DSC谱

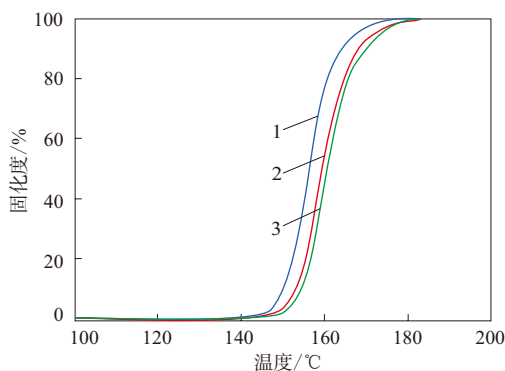
表2 不同相对分子质量酚醛树脂的DSC数据

项 目	样品1	样品2	样品3
$\bar{M}_w$	5 000	7 000	9 000
$T_b/^\circ\text{C}$	147.5	150.4	151.6
$T_p/^\circ\text{C}$	155.8	158.8	159.8
$T_f/^\circ\text{C}$	165.6	167.9	169.1

注: T_b —固化起始温度; T_p —固化峰值温度; T_f —固化终止温度。

分子质量增大, 相对活性位点减少, 另外一方面是相对分子质量的增大会使得分子链段运动相对困难, 减少了与亚甲基给予体的碰撞几率。

将得到的酚醛树脂DSC曲线进行处理, 得到固化度随温度变化的曲线如图3所示。由图3可见, 随着酚醛树脂相对分子质量的增大, 固化有逐渐变慢的趋势, 但变化趋势不明显, 尤其在相对分子质量为7 000~9 000时, 固化度随温度变化趋势相近。



注同图1。

图3 不同相对分子质量酚醛树脂的固化度随温度的变化

对不同相对分子质量酚醛树脂进行了活化能计算, 利用Kissinger方法, 以下式进行拟合:

$$d \ln(\beta/T_p^2) / d(1/T_p) = -E/R$$

式中, β 为升温速率, E 为活化能, R 为常数。

选取不同升温速率下的 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图, 进行线性拟合, 则直线的斜率就是 $-E/R$, 可得到酚醛树脂的活化能^[8]。不同升温速率下样品1的DSC曲线见图4, 活化能拟合曲线如图5所示。最后结果得出, $\bar{M}_w$ 为5 000, 7 000, 9 000时, 活化能分别为160.2, 165.9和170.6 kJ·mol⁻¹, 说明随着酚醛树脂相对分子质量的增大, 固化所需温度更高, 这与DSC曲线随其相对分子质量的增大向高温方向移动是一致的。

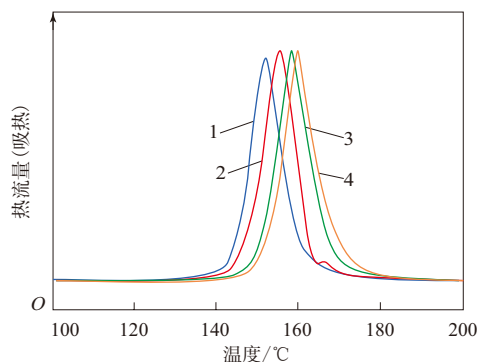
升温速率/(°C·min⁻¹): 1—5; 2—10; 3—15; 4—20。

图4 不同升温速率下样品1的DSC曲线

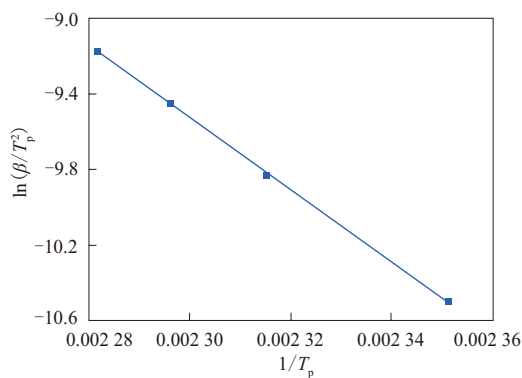


图5 样品1活化能的拟合曲线

2.3 等温模式下酚醛树脂固化的评价

选取不同相对分子质量的3个样品的酚醛树脂, 快速升温至130 °C, 然后等温固化30 min, 固化曲线如图6所示。由图6可见, 相对分子质量越小的酚醛树脂, 其固化曲线更加趋向于窄口峰形, 随着相对分子质量的增大, 曲线整体峰形向后移动, 即固化速度变慢, 相比非等温固化曲线, 等温固化

曲线对固化反应速度更加灵敏。

不同相对分子质量酚醛树脂的等温固化度随时间的变化曲线如图7所示。由图7可见,随着酚醛树脂相对分子质量的增大,固化速度变慢趋势表现得更加明显。酚醛树脂达到相同固化度所需时间对比见表3。由表3可见,酚醛树脂相对分子质量的增大导致其达到相同固化度所需的时间延长,相较于非等温模式,这种固化反应更加直观。

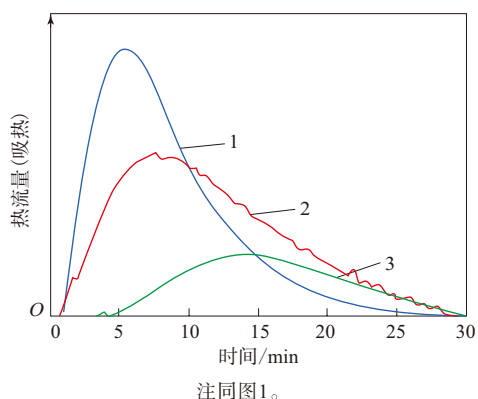


图6 不同相对分子质量酚醛树脂的等温固化曲线

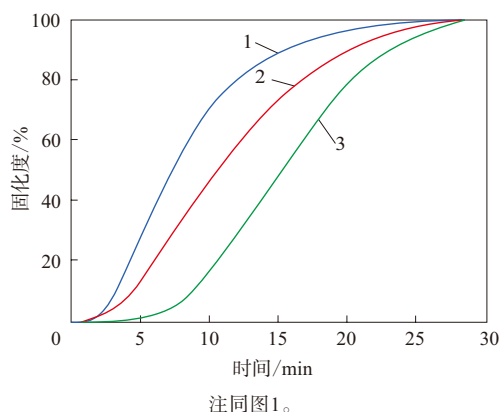


图7 不同相对分子质量酚醛树脂的等温固化度随时间变化曲线

达到的固化度/%	样品1	样品2	样品3
20	4.2	6.1	10.9
60	6.2	8.9	13.9
80	8.4	12.2	16.7

2.4 酚醛树脂的应用性能评价

为了与胶料焦烧时间进行对应,将不同相对分子质量的酚醛树脂进行应用研究,数据如表4所示。由表4可见,随着酚醛树脂相对分子质量的增

大,胶料的焦烧时间逐渐延长。对应DSC固化试验,在非等温模式下得到的酚醛树脂固化速度与胶料焦烧时间有着一定的对应关系,但是当相对分子质量较大时,这种对应关系表现得不是特别明显。酚醛树脂等温固化所需的时间与胶料焦烧时间的关系如表5所示(由于胶料焦烧时间反映胶料的前期固化过程,因此将等温模式下酚醛树脂固化达到20%所需的时间对照相应胶料的焦烧时间)。由表5数据可知,等温模式下可以清晰得出3种酚醛树脂固化所需的时间与胶料的焦烧时间一致。因此可以利用DSC进行酚醛树脂对胶料焦烧时间影响的预判。

表4 不同相对分子质量酚醛树脂胶料的性能

项 目	样品1	样品2	样品3
t_{95}/min	9.8	12.1	14.3
10%定伸应力/MPa	3.8	4.0	4.3
拉伸强度/MPa	18.6	19.4	19.8
拉断伸长率/%	204	217	229

表5 酚醛树脂等温固化所需时间与胶料焦烧时间的对应关系 min

项 目	样品1	样品2	样品3
t_{95}	9.8	12.1	14.3
固化度20%所需时间	4.2	6.1	10.9

3 结论

利用DSC研究了不同相对分子质量酚醛树脂的固化过程,通过非等温模式和等温模式两种评价方式分别将酚醛树脂固化度与胶料焦烧时间进行对应判断。在非等温模式下,可以将酚醛树脂的非等温固化曲线进行处理,得到固化度随温度变化的曲线,但固化快慢的关系不明显;在DSC等温模式下,通过固化度随时间变化的曲线可以明显看出酚醛树脂固化的快慢,并将达到相同固化度酚醛树脂所需的时间与胶料的焦烧时间进行对照,二者具有相同的趋势。因此,可以通过这种模式对加入酚醛树脂胶料的焦烧时间进行预判,相较于传统的胶料硫化评价焦烧时间的试验方式,该处理方法更加便捷。

参考文献:

[1] 王宇翔,李花婷,朱嘉,等. 橡胶补强用PFM系列酚醛树脂[J]. 橡胶

- 工业, 2001, 48(1): 25-28.
- [2] Zhang X Q, Mark G L, David H S. The Chemistry of Novolac Resins: 3. ^{13}C and ^{15}N N. M. R Studies of Curing with Hexamethylenetetramine[J]. Polymer, 1997, 38(23): 5835-5848.
- [3] Zhang X Q, Mark G L, David H S. The Chemistry of Novolac Resins-VI. Reactions between Benzoxazine Intermediates and Model Phenoels[J]. Polymer, 1998, 39(2): 405-412.
- [4] Galen R H, Cary E M. Solid-State NMR Study of the Hexamethylene-tetramine Curing of Phenolic Resins[J]. Macromolecules, 1987, 20(3): 608-615.
- [5] 甄博鸣, 鲁代仁, 李红伟, 等. 热塑性苯酚甲醛树脂的相对分子质量和游离酚含量对胶料加工性能的影响[J]. 轮胎工业, 2016, 36(7): 407-410.
- [6] 周大鹏. DSC法研究不同邻对位比值酚醛树脂的固化行为[J]. 高分子材料与工程, 2008(10): 131-133.
- [7] Robert L, Geimer A, Christiansen W. Critical Variables in the Rapid Cure and Bonding of Phenolic Resin[J]. Composites & Manufactured Products, 1996, 46(11-12): 67-71.
- [8] 张超. 酚醛树脂的固化动力学[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
- 收稿日期: 2017-04-28

Effect of Phenolic Resin on Scorch Time of Rubber Compound by Differential Scanning Calorimeter

ZHANG Kun^{1,2}, LU Dairen^{1,2}, DONG Dong²

[1. Rachem (China) Co., Ltd, Shanghai 201507, China; 2. Red Avenue Group Co., Ltd, Shanghai 200120, China]

Abstract: The non-isothermal and isothermal curing of phenolic resin with different molecular weight were evaluated by differential scanning calorimetry (DSC), and the time required to achieve the same curing degree of phenolic resin and the scorch time of the rubber compound containing phenolic resin were comparatively studied. The results showed that under isothermal condition, the phenolic resin's curing degree and time relationship curve acquired by curing curve reflected the curing speed of the phenolic resin and it showed the same change trend as the scorch time of the compound containing phenolic resin.

Key words: phenolic resin; differential scanning calorimeter; scorch time; non-isothermal curing; isothermal curing

多家橡胶行业企业上榜2017年 第1批绿色制造示范名单

中图分类号: TQ33; F27 文献标志码: D

为贯彻落实《中国制造2025》, 深入实施绿色制造工程, 加快构建绿色制造体系, 率先打造一批绿色制造先进典型, 经申报单位自评价、第三方评价机构评价、省级工业和信息化主管部门推荐、专家论证、复核以及网上公示等环节, 工业和信息化部确定并发布了2017年第1批绿色制造示范名单, 其中包括绿色工厂201家, 绿色设计产品193种, 绿色园区24个, 绿色供应链管理示范企业15家。

在2017年第1批绿色制造示范名单中, 成山集团有限公司、万力轮胎股份有限公司、宁夏大地循

环发展股份有限公司、山东豪迈机械科技股份有限公司、巨轮智能装备股份有限公司、金能科技股份有限公司、黄山市尚义橡塑制品有限公司等多家橡胶及相关行业企业上榜。

工信部表示将加强对示范单位的监督管理, 利用工业和信息化部网站、绿色制造公共服务平台等公布列入绿色制造示范单位的绿色制造水平指标及先进经验等信息; 不定期对自我声明信息开展抽查, 对抽查不符合绿色制造示范要求, 特别是发生重大安全事故、环境污染问题的单位, 将从示范名单中除名, 并对示范单位及其第三方评价机构进行通报。

(本刊编辑部)

欢迎向《橡胶科技》《橡胶工业》《轮胎工业》投稿