

石油树脂的基本特性 及在轮胎中的应用

刘燕生

(北京首创轮胎有限责任公司 北京 100096)

石油树脂又称烃类树脂,广泛应用于橡胶、胶粘剂、涂料和油墨等方面。作为橡胶加工助剂,国外已在丁苯橡胶、顺丁橡胶、卤化丁基橡胶等合成橡胶中大量使用。石油树脂主要用于轮胎的内衬层胶、胎冠胶、胎侧胶、钢丝夹胶等许多胶料中,在子午线轮胎生产中得到了广泛的应用。石油树脂根据原料来源和聚合方法的不同一般分为:脂肪烃类 C5 石油树脂、芳香烃类 C9 石油树脂、碳氢树脂混合物(C5+9 石油树脂)和双环戊二烯树脂等。石油树脂的作用取决于其本身的成份和结构。它们具有综合性能好、价格低廉等优点。

1 石油树脂的基本特性及粘度的测量

由于石油树脂的结构与成分不同,在轮胎胶料中的作用是不同的,既有作为增粘剂的 C5 石油树脂、还有作为补强和增粘的 C9 石油树脂以及作为均化剂的 C5+9 石油树脂。在不同的轮胎配方中应根据所需要的特性选择不同结构和成分的石油树脂。

软化点是树脂一个关键性的特征指标,它取决于相对分子质量,并通常作为石油树脂分级的基础。软化点一般是采用环球法进行测量,橡胶用石油树脂的软化点一般在 100℃ 左右。它直接影响炼胶工艺,当混炼温度高于其软化点时,可改善其工艺加工性能,有利于胶料的混炼、压延和压出。树脂软化点的经验估计式为:软化点 = $T_g + 50$ 。石油树脂及易溶于石油系溶剂,与橡胶和其他树脂也有较好的相容性,并且具有良好的耐热老化性能。

碘值是表征石油树脂不饱和度的一个重要参数,它直接影响橡胶的硫化、老化性能和硫化胶的

颜色,C5 石油树脂的典型值为 120g/100g。同时,水溶性酸碱的不同对胶料硫化速度也有一定的影响。

石油树脂的另一个重要的特性是分子量和分子量分布,但这一特性在科技文献中却很少报道。在给定的树脂系统内,一般来说树脂的特殊使用性能就是分子量分布的函数。据资料介绍 EXXON 公司生产的 ESCOREZ 1102 树脂的分子量(凝胶渗透色谱法-GPC)分别是重均分子量为(M_w)2400、数均分子量(M_n)为 750、Z 均分子量(M_z)为 6400。

不同品种的石油树脂的结构与成分不同,其红外谱图是不相同的。每种化合物都有自身特征的红外谱图,反映出整个分子的特征。因此红外谱图是石油树脂的一个重要指标。

关于胶料的自粘性试验目前还没有统一的标准试验方法,一般是在通用材料试验机上进行。推荐的试验方法如下:

1. 胶料混炼后,在 160×320mm 开炼机上以 1:1 的速比将混炼均匀的胶料包辊后出片,试片厚度为 2 ± 0.2 mm,包辊面为试验面(辊温为 50 ± 2 ℃),胶片表面应光滑平整。

2. 下片后立即用含有遮光剂的塑料垫布将试验面贴敷,以保护新鲜表面,然后在胶料背面用氯化锌白胶布粘贴,防止剥离时胶片变形过大。

3. 沿压延方向将胶片剪成宽 30mm 长约 250mm 的胶片的长条形试样,每组三片。

4. 试样按照粘合试验方案确定的温度、湿度和时间条件进行处理。

5. 测试前将两试样的粘面对贴,对贴时一端留 25mm 垫布以便剥离用,揭去余下的垫布并

在两粘合面中间加一个开有 150×20mm 长方形空隙的玻璃纸。

6. 对贴合在一起的两试样施加一定的滚动压力(2kg 的压辊均匀辊压 3 次),然后施加 2kg 的负荷并保持 2min。去掉负荷 30min 后测剥离强度。

7. 用试验机夹具夹住两胶片以每分钟 50mm 的速度测剥离强度,作为粘度的表征。每个试样做 3 个平行试验,取算术平均值。

2 脂肪烃类 C5 石油树脂

C5 石油树脂作为增粘剂其主要成分是脂肪族烃类。它在轮胎配方中得到广泛的应用。有人对 C5 石油树脂研究后指出:在子午线轮胎的胎侧胶中加入 3 份 C5 石油树脂后,胎侧胶与胎体的剥离强度比未加树脂时增加了 80%。由于增加了未硫化胶之间的互粘性,减少了汽油的使用量,也减少了胎侧脱层和起泡的可能性。

有人研究了丁苯橡胶中使用 C5 石油树脂,研究结果表明:C5 石油树脂在 SBR 中适宜用量为 3~6 份。胶料中加入 C5 石油树脂后,随着树脂用量的增加,门尼粘度下降,有利于胶料的混炼、压延和压出。胶料的最小转矩(ML)和最大转矩(MH)随着树脂用量的增加而下降,ML 的下降有利于改善胶料的加工性能,MH 的下降则说明对胶料的定伸应力有影响。树脂用量对胶料的硫化特性(硫化速度、焦烧时间与树脂用量关系不大)和产品的最终性能无明显影响,硬度和 300%定伸应力略有下降。

随着树脂用量的增加,混炼胶的粘性大幅度地增加;随着胶料停放时间的延长,粘合力仍能保持在一定水平上(见表 1)。

有人研究了在天然橡胶/顺丁橡胶中使用 C5 石油树脂,结果表明:C5 石油树脂在天然橡胶/顺丁橡胶中适宜用量为 2~4 份。随着树脂用量的增加,胶料门尼粘度下降,硫化特性(硫化速度、焦烧时间)与树脂用量关系不大。表 2 给出了树脂用量为 4 份时不同停放时间胶料粘合性能的变化趋势,胶料停放 5 天后仍保持一定的粘合强度。对硫化胶料强伸性能的影响见表 3。C5 石油树脂加入胶料中在高温条件下对胶料物理性能无明显影响,仅扯断伸长率略有增大,300%定伸应力

表 1 不同条件下树脂对 SBR 胶料粘合力的影响 (kN·m⁻²)

| 树脂用量/份 | 停放时间/h | | | |
|--------|--------|------|------|------|
| | 3 | 24 | 72 | 96 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 0.40 | 0.38 | 0.47 | 0.60 |
| 6 | 0.95 | 0.90 | 0.81 | 0.97 |

表 2 不同条件下树脂对 NR/BR 并用胶粘合力的影响 (kN·m⁻²)

| 停放时间/h | 树脂用量/份 | |
|--------|--------|-----|
| | 0 | 4 |
| 3 | 1.0 | 1.5 |
| 24 | 1.0 | 1.6 |
| 48 | 1.0 | 1.6 |
| 96 | 1.0 | 1.4 |

表 3 树脂用量 NR/BR 并用胶物理性能的影响

| 性能 | 树脂用量/份 | | | |
|----------------------------|--------|------|------|------|
| | 0 | 2 | 4 | 6 |
| 23℃下测试 | | | | |
| 邵式 A 型硬度/度 | 66 | 62 | 62 | 60 |
| 扯断强度/MPa | 20.5 | 20.6 | 21.2 | 20.4 |
| 300%定伸应力/MPa | 11.1 | 10.2 | 8.1 | 8.1 |
| 100%定伸应力/MPa | 2.7 | 1.8 | 1.6 | 1.6 |
| 扯断伸长率/% | 500 | 540 | 530 | 600 |
| 撕裂强度/(kN·m ⁻²) | 93 | 95 | 91 | 88 |
| 回弹值/% | 52.3 | — | 52.7 | — |
| 屈挠 30 万次, 变型 | 无 | 无 | 无 | 无 |
| 100℃下测试 | | | | |
| 扯断强度/MPa | 12.4 | — | 12.2 | — |
| 300%定伸应力/MPa | 8.0 | — | 6.8 | — |
| 100%定伸应力/MPa | 2.5 | — | 2.1 | — |
| 扯断伸长率/% | 445 | — | 496 | — |
| 撕裂强度/(kN·m ⁻²) | 51.5 | — | 51.4 | — |
| 100℃×24h 老化 | | | | |
| 邵式 A 型硬度/度 | 73 | 70 | 69 | 68 |
| 扯断强度/MPa | 11.7 | 15.8 | 14.5 | 14.7 |
| 300%定伸应力/MPa | — | 15.3 | 13.0 | 14.0 |
| 扯断伸长率/% | 230 | 310 | 350 | 320 |
| 撕裂强度/(kN·m ⁻²) | 54.0 | 65.0 | 63.0 | 71.0 |
| 屈挠 30 万次, 变型 | A 级 | 无 | 无 | 无 |

表 4 1102 树脂的性质

| 项目 | 指标 |
|----------------------------|---------|
| 外观 | 浅黄色片状 |
| 软化点/% | 95—105 |
| 灰份/% | 0.1 max |
| 热失重/% | 0.2 max |
| 碘值/(g·100g ⁻¹) | 120~130 |

略有下降。

美国 EXXON 公司生产的 ESCOREZ 1102 是这类材料的代表。并得到了广泛的应用。它们的关键性指标有外观和环球软化点,红外光谱是其重要性指标。ESCOREZ 1102 树脂的产品性质见表 4。

3 芳香烃类 C9 石油树脂

C9 石油树脂成份主要是苯乙烯、甲基苯乙烯、茛及衍生物、古马隆等。它主要用于高性能轿车子午线轮胎的胎面胶(以丁苯橡胶为主)中代替增塑油,兼有补强和增粘的作用,胶料的机械强度高,抗撕裂性能好,与聚合物相容性好,更重要的一点是它可提高胶料的滞后性,改善轮胎行驶时与路面的抓着力,轮胎行驶性能好。

有人研究了在典型的轿车子午线轮胎胎面胶中(SBR 橡胶)使用 10 份 C9 树脂代替芳烃油。研究表明:树脂与胶料完全相容分散良好;未发现树脂从胶料中喷出的现象;成型时的粘性比芳烃油略低但影响不大;焦化时间略有延长,硫化胶在老化前后的物理性能没有降低;硫化胶的耐裂口增长性比使用芳烃油有明显的改善;在不损坏轮胎滚动阻力等其他性能的情况下,可以改善轮胎的湿路面抓着力和高速性能。有人研究了在典型的轿车子午线轮胎胎体胶料中(NR、BR 和 SBR 并用胶料)使用 C9 树脂,其中一些试验结果与在胎面胶中的结果相同,同时使胶料具有良好的耐热老化性能。

德国 V. F. T 公司的 Kw-Harz B1/95 是这类材料的代表。它的关键性指标有外观和环球软化点,红外光谱是其重要性指标。B1/95 树脂的产品性质见表 5。

4 碳氢树脂混合物(C5+9 石油树脂)

碳氢树脂混合物又被称为均化剂,适用于天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、氯丁橡胶、卤化丁基橡胶等。由于其内部结构含有多种官能团,能够改善不同极性不同粘度橡胶的均匀性,它在混炼过程中可很快被聚合物吸收,其它添加物可被快速混合产生相对低的粘度,它们也可改善未硫化胶的粘性并且在硫化时不硬化(气密层硬化是指胶料在硫化或使用中因生热而产生的使胶料失

表 5 B1/95 树脂的性质

| 项目 | 指标 |
|-------|---------|
| 外观 | 浅黄色片状 |
| 软化点/% | 95~105 |
| 灰份/% | 0.2 max |
| 热失重/% | 0.2 max |
| 灰份/% | 2.0 max |

表 6 60NSF 树脂的性质

| 项目 | 40MSF | 60NSF |
|-------|---------|---------|
| 外观 | 黑棕色锭剂 | 浅黄色锭剂 |
| 灰分/% | 2.0 max | 2.0 max |
| 软化点/℃ | 96~106 | 95~105 |

去弹性易屈挠龟裂的现象)。例如在无内胎子午线轮胎的内衬层胶料中采用卤化丁基橡胶,同时加入该树脂可改善成型时卤化丁基橡胶内衬层与天然橡胶胶料在硫化前和硫化后的粘合性能,

在多胶并用的胶料中,加入碳氢树脂混合物可以促使配合剂和橡胶更好的混合和分散起到均化的作用。也有专利介绍它能够提高卤化丁基橡胶的气密性等特性。卤化丁基橡胶配合量为 50 份以上,在通过添加 40MSF,不仅可以降低透气性,还可以提高与不同种类橡胶的粘着力。另外,用于制造子午线轮胎气密层胶料与不添加 40MSF 的气密层相比,其粘着力有了明显的提高(5 份 40MSF 即可使卤化丁基内衬层胶料在 90℃ 的透气性下降 13%,粘着力上升 35%),完全不用担心卤化丁基橡胶内衬层与其它部件会产生剥离现象,还可以消除产生热硬化的倾向。

40MSF 和 60NSF 树脂(Schill Seischer 公司生产)是这类材料的代表。其中 40MSF 是深色系属污染型(棕黑色锭剂),在子午线轮胎中广泛使用,特别是在溴化丁基橡胶中,使用量为 4-10 份。60NSF 是浅色系属非污染型(琥珀色片状),可用于白胎侧胶料中。目前国内还没有生产类似产品的厂家。它们的关键性指标有外观和环球软化点,红外光谱是其重要性指标。40MSF 和 60NSF 树脂的产品性质见表 6。

5 结语

总之,石油树脂是轮胎工业中的一类比较理想的原材料,应根据轮胎不同配方的特性要求选择相应的石油树脂品种。对石油树脂应大力研究开发,积极推广使用。