

摘 要

在轮胎生产中常采用贴合法成型,要求未硫化橡胶表面必须具有一定的粘性或初始粘附力。合成橡胶混炼胶缺乏自粘性,通常解决的方法之一是加入增粘树脂来提高粘性。本文合成了两个系列品种的新型增粘树脂。合成的方法是,首先在酸性条件下使对叔丁基酚和甲醛缩聚成对叔丁基酚醛树脂(BF树脂),再加入不同比例的烯丙基氯,通过Williamson反应使树脂中的酚羟基醚化得到烯丙基对叔丁基苯醚甲醛树脂(MF树脂),最后进行Claisen重排,使烯丙基接在酚醛树脂中酚羟基的邻位,得到邻烯丙基对叔丁基酚醛树脂(XF树脂)。采用近代测试手段对MF树脂和XF树脂的结构进行表征。用T型剥离法测试MF树脂和XF树脂对橡胶的增粘能力。此外,树脂对橡胶的加工和物理机械性能的影响也作了评价。

红外光谱和 ^1H 核磁共振波谱证实MF树脂主要在末端酚羟基引入了烯丙基团,XF树脂在树脂分子末端酚羟基邻位引入烯丙基团,且无醚结构存在。对 ^1H 核磁共振波谱积分,表明增大烯丙基氯和酚醛树脂比例,生成的MF和XF树脂中烯丙基含量增加。

采用T型剥离法测试了NR/SBR/BF、NR/SBR/MF、NR/SBR/XF体系的自粘强度。研究发现,胶料自粘强度随着极性酚羟基和烯丙基含量增多而增大。例如烯丙基含量高的XF-5树脂,初始增粘能力是BF树脂的2倍以上。对于本实验体系,MF系列树脂和XF系列树脂的最佳用量都为5份。NR/SBR/XF混炼胶在长时间暴气、热氧老化和湿热老化下自粘强度保持性都比NR/SBR/BF混炼胶好。

对加工性能的研究表明,MF和XF系列树脂均使胶料门尼值降低。相同树脂用量下,由于酚羟基含量高,含XF系列的胶料门尼值比MF系列明显降低。与NR/SBR/BF胶料相比,NR/SBR/MF和NR/SBR/XF胶料的最大转矩提高,正硫化时间缩短。树脂用量增多,胶料最大转矩下降。

由于烯丙基具有活性,能与橡胶发生共交联。相同树脂用量下,NR/SBR/MF和NR/SBR/XF体系的表现交联密度比NR/SBR/BF体系高。NR/SBR/MF和NR/SBR/XF体系的100%定伸应力和300%定伸应力比NR/SBR/BF胶料高。100℃×24小时老化后,NR/SBR/XF硫化胶100%定伸应力比NR/SBR/空白高,扯断伸长率基本不变,说明XF树脂对胶料有一定抗老化作用。

与未改性的对叔丁基酚醛树脂(BF树脂)相比,本文所合成的MF树脂和XF树脂不仅使混炼胶有良好的初始自粘强度,还具有长效增粘能力;硫化胶的物理机械性能也有所提高。

关键词:酚醛树脂,烯丙基,改性,增粘,门尼粘度,硫化性能,力学性能

ABSTRACT

Rubber tackification is important to the tire industry where fabrication operations demand a high degree of tackification. A outstanding problem in synthetic rubber is the insufficient tack and green tack. One way to solve the problem is adding resin tackifier. A new resin tackifier was synthesized in this paper. A para-tert-butyl phenolic resin (BF resin) was made from para-tert-butyl phenol and aldehyde in acid condition. Then we prepared a series of allyl para-tert-butyl phenol ether aldehyde resin (MF resin) from BF and allyl chlorine with different content proportion. Ortho-allyl-para-tert-butyl phenolic resin (XF resin) was prepared by ortho migration of allyl phenol ether of MF, according to Claisen arrangement. The structure of MF and XF were studied by FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, Ultraviolet spectra and GPC. The tack of MF and XF were measured by means of T-peel method. Effect of resin on rubber processing and mechanical properties were studied.

It was shown that hydroxyl in the end of benzene of MF was etheralized by allyl chlorine, ortho hydroxyl in the end benzene of XF was replaced by allyl, and no ether was found in XF. Allyl content was different in MF and XF with different proportion of allyl chlorine and resin by $^1\text{H-NMR}$.

Tack of NR/SBR/BF, NR/SBR/MF and NR/SBR/XF was measured by T-peel method. It was shown that tackiness increased with allyl of resin. For example, the green tack of XF-5 with high allyl content was 2 times than BF. In this paper the green tack was the highest with 5 contents of MF and XF. In hot-air aging condition and wet-hot aging condition, tack of XF was higher than BF.

It was shown that Mooney units were decreased of rubber compounds with MF and XF. With high hydroxyl content, Mooney units in XF was lower than that in MF. Compared with NR/SBR/BF compounds, cure time decreased and maximum torque increased in NR/SBR/MF and NR/SBR/XF. Maximum torque decreased with resin content increased.

In the same resin content, apparent crosslinking density in NR/SBR/MF and NR/SBR/XF were higher than that of NR/SBR/BF. Modulus at 100% and 300% of NR/SBR/MF and NR/SBR/XF vulcanizates were higher than NR/SBR/BF.

Compared with NR/SBR/BF, NR/SBR/XF compounds showed not only sufficient green tack, but also tack holding in different aging condition, and higher mechanical properties.

ABSTRACT

Keywords:phenolic resin, allyl, modified, tack, Mooney units, curing characteristics, mechanical properties

华南理工大学

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名： 日期：2005 年 6 月 8 日

学位论文版权使用授权书

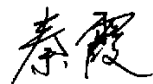
本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权华南理工大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密☐，在——年解密后适用本授权书。

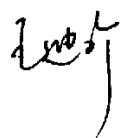
本学位论文属于

不保密☐.

(请在以上相应方框内打“√”)

作者签名：

日期：2005 年 6 月 8 日

导师签名：

日期：2005 年 6 月 8 日

第一章 绪 论

1.1 橡胶用酚醛树脂概述

酚醛树脂是世界上最早研制成功的合成树脂,它于 1872 年由 Adolf V. Baeyer 合成。目前酚醛树脂已广泛用于制造玻璃纤维增强塑料、胶粘剂、涂料以及热塑性塑料改性剂等^[1]。酚醛树脂应用于橡胶工业则是近年才发展起来的。在橡胶中作为助剂主要应用于增粘、补强和硫化三个领域。根据轮胎工业“十五”发展计划,2005 年全国轮胎子午化率要达到 45%。增粘树脂和补强树脂均为“八五”期间我国橡胶助剂工业为子午线轮胎引进技术配套的国产化原材料。虽然它们在轮胎中所占比重小,但是对改善胶料加工性能,提高产品质量却至关重要。因此有必要对橡胶加工用酚醛树脂作详细研究。

1.1.1 补强树脂

现代高性能汽车轮胎要求胎面胶和胎圈胶,除在各种形变条件下有抗疲劳耐久性、与贴合的低硬度橡胶有较高的结合动态强度,本身也要求具有高硬度和高强度。

现在提高硬度普遍采用两种方法:(1)增加硫化剂或活性填充剂的含量;(2)加入酚醛树脂。后者是最有前景的方法,既能有效提高硬度和各种力学性能,又能降低胶料粘度,解决加入大量炭黑带来的炼胶困难。

酚醛树脂按照合成工艺分为两种:在酸性条件下按照酚(mol):醛(mol)>1 制得的树脂称为 novolak,这种树脂中不含有羟甲基,分子结构呈线性;另一种是在碱性条件下按照酚(mol):醛(mol)<1 制得的树脂称为 resoles,这种树脂分子呈线性,由于分子中含有羟甲基,能进一步反应形成体型结构化合物^{[2][3]}。

作为橡胶补强剂的酚醛树脂属于 novolak,数均相对分子质量为 2000 左右。该树脂为浅黄色片状固体,耐酸、耐碱,不溶于水,溶于乙醇、丙酮等有机溶剂,线形结构赋予其可溶(熔)性及一定的塑性^[4]。

一般橡胶专用补强酚醛树脂的聚合必须加入第三单体,如油或胶乳等,使其具有高增硬、高补强、耐磨、耐热及加工安全和与橡胶相容性好的特征。通用橡胶补强酚醛树脂主要有间苯二酚—甲醛酚醛树脂、桉树油或妥尔油改性酚醛树脂和胶乳改性酚醛树脂。

我国山西化工研究院生产的 BQ-205, BQ-206 补强树脂,北京橡胶研究院开发的油改性和多元酚—甲醛补强树脂 PFM 系列,太化集团有机化工厂开发的油改性酚醛补强树脂 BQ-205A 等改性补强树脂对胶料的硬度贡献均比普通酚醛树脂大,在轮胎工业中应用也较广^[5]。

酚醛树脂补强机理可能与树脂固化网络和橡胶交联网络形成互穿网络结构 (IPN) 相关^[6], 也有研究认为树脂固化后成为刚性粒子, 类似于炭黑, 起到补强的作用。在碱性条件下合成的苯酚—甲醛甲阶酚醛树脂 (分子中含羟甲基, 并且酚羟基的对位或邻位仍有空位), 在硫化温度下, 虽然对橡胶基本无交联作用, 树脂自身发生固化 (无需固化剂), 也能起橡胶补强的作用^[7]。补强型酚醛树脂能在树脂—橡胶相界面处通过羟甲基 (热塑性酚醛树脂与固化剂反应可生成羟甲基) 与橡胶的双键或 α -亚甲基氢发生反应^[6], 虽不至于使橡胶硫化 (因为远离树脂相的橡胶并未交联), 但却增加了树脂与橡胶的化学结合, 增强了树脂的补强效果。

线形酚醛树脂用作橡胶补强剂时必须加入固化剂, 如六次甲基四胺 (HMT)、多聚甲醛、环氧化物、异氰酸酯等。由于要与酚醛树脂中的酚羟基反应, 因此固化剂最好选用能在高温下生成甲醛或亚甲基给予体, 并能与芳香环起反应的固化剂。作为补强剂的酚醛树脂的活性点数量必须 ≥ 3 , 以利于树脂交联网络的形成。

补强树脂在子午胎胶料配方中用量一般为 5~10 份, 树脂通用固化剂 HMT 用量一般为酚醛树脂的 8%~15%。近年来, 由于环保和技术上的种种原因, 在轮胎工业中逐渐用六甲氧基三聚酰胺 (HM₂MM) 衍生的三聚氰胺树脂取代 HMT。通过适当配合, 三聚氰胺树脂可为胶料提供适当的物理性能, 并使胶料具有加工安全性和防止钢丝帘线腐蚀的特性。线形酚醛树脂固化反应如图 1 所示。

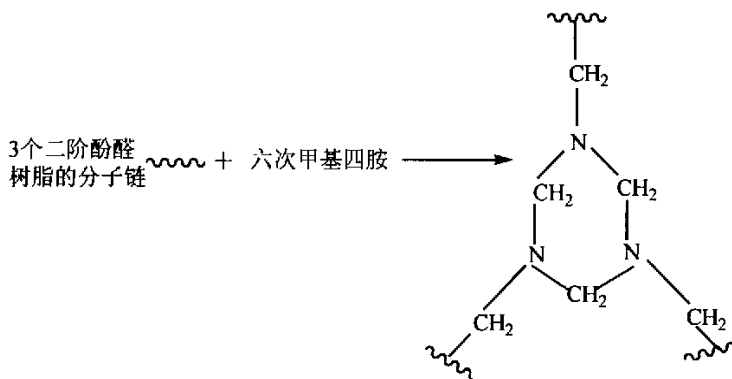
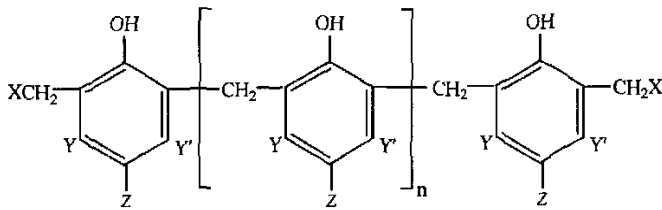


图 1-1 线性酚醛树脂的固化机理

Fig.1-1 Solidify mechanism of phenolic resin

1.1.2 硫化树脂

典型的硫化型酚醛树脂属于 *resoles* 类, 是对位取代的烷基苯酚 (有的间位也被取代) 与甲醛在碱性条件下缩合, 形成在酚羟基邻位以亚甲基或亚甲基醚键的线性齐聚体, 分子通式如图 1-1。



$n=0,1,2$; X 为 OH, 卤素; Y, Y' 为 H, 羟基; Z 为烃基, 卤素

图 1-2 酚醛硫化树脂结构式

Fig.1-2 Chemical structures of phenolic vulcanizate resin

酚醛硫化树脂在丁基橡胶上使用最多，制得的硫化胶的特点是耐热性好，压缩永久变形小^[8]。

硫化型烷基酚醛树脂中羟甲基端基或其衍生物具有高反应活性，能与橡胶发生交联反应。硫化型烷基酚醛树脂的活性点只有 2 个，酚羟基对位应被烷基取代，否则在硫化过程中，树脂中的羟甲基总量将因其与另一树脂分子在酚羟基对位发生缩合反应而大为减少，导致树脂交联橡胶的能力显著下降。

图 1-3 为酚醛硫化树脂对丁基橡胶硫化反应过程。硫化中为增加树脂硫化的活性，常使用氯化亚锡、氯化铁之类的金属卤化物，或氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯、溴化丁基橡胶等含卤弹性体等作为促进剂。溴化的烷基苯酚甲醛树脂则无需任何促进剂相助即可迅速硫化，且硫化胶性能良好。

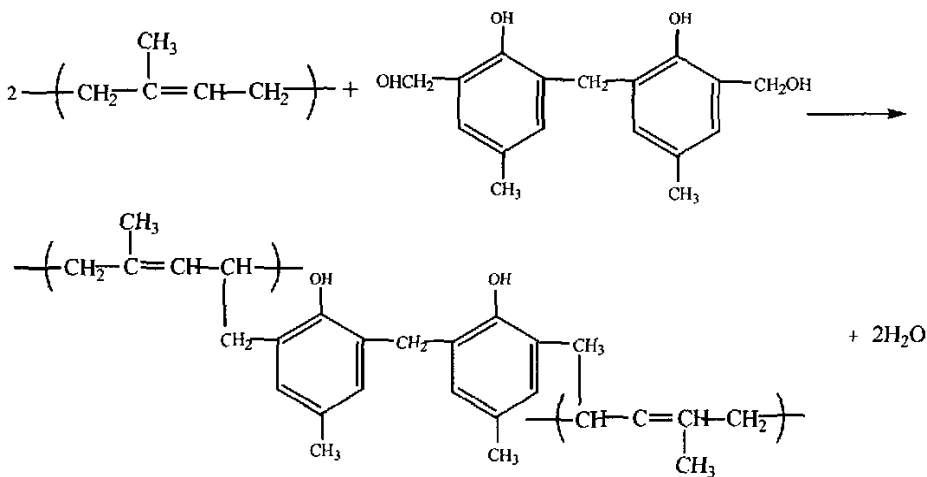


图 1-3 硫化酚醛树脂对双键的交联反应

Fig.1-3 Curing reaction between phenolic vulcanization resin and double bond

含羟甲基的酚醛树脂与腈基也能产生交联反应，如图 1-4 所示。

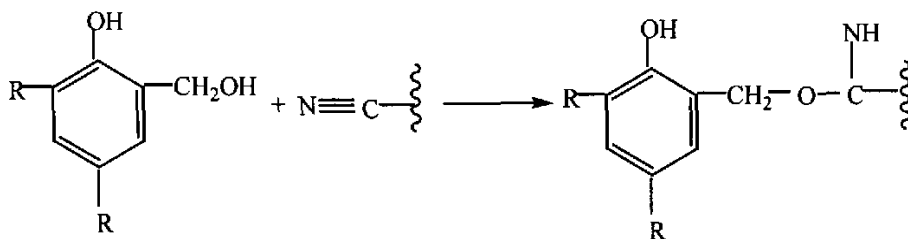


图 1-4 硫化酚醛树脂对腈基的交联反应

Fig.1-4 Reaction between vulcanization resin and cyano agent

另外，硫化型酚醛树脂还可以使羧基交联，作为羧基丁腈橡胶的硫化剂^[8]。

由于线性的硫化型烷基酚醛树脂分子中只有两个活性端基，因此树脂分子之间的缩合产物仍为含两个活性端基的线性大分子，可与橡胶发生交联反应（不排除树脂分子会形成少量双分子或多分子的环化产物，以及因醚键断裂所形成的含甲基端基或醛基端基的产物，这些产物对橡胶都无交联活性）^{[9][10]}。Choi 等^[11]证明了硫化型对叔辛基酚醛树脂（SP1045）在加热过程中同时发生缩合和分解反应。其中亚甲基醚键断裂生成的含羟甲基的单体、二聚体、三聚体等树脂碎片小分子对橡胶具有更高的交联活性，原因在于树脂碎片小分子位阻效应低，可以充分渗入至橡胶相中，通过与橡胶的双键或 α -亚甲基氢反应形成交联键。未发生碎片化的树脂均聚体在橡胶中扩散能力较弱，可能只能在树脂—橡胶界面处反应，而远离树脂相的橡胶并未与之发生反应，因此对提高胶料的交联密度作用有限。由此看来，很有可能是硫化型树脂受热分解断裂生成的含羟甲基的碎片小分子才能真正使得橡胶充分交联，形成致密的以树脂碎片为交联链的三维网构。一般树脂硫化的速度较慢，在一定程度上可能与树脂的分解反应相关，这与过氧化物硫化有相似之处。加入 Lewis 酸，不仅催化了硫化型树脂与橡胶的反应，同时也催化了树脂中亚甲基醚的分解，虽然羟甲基缩合反应同时也被催化，但由于树脂不能固化，缩合程度有限，所以缩合的产物又可以继续被分解，即总缩合速率低于总分解速率，导致交联速度提高。

值得注意的是，硫化型酚醛树脂与橡胶的相容性对树脂的交联活性有重要的影响。以丁基橡胶为例，采用对位为甲基的酚醛树脂作硫化剂时，硫化胶的各项力学性能明显差于对叔丁基和对辛基苯酚甲醛树脂^[12]。

表 1-1 是市售酚醛硫化树脂种类及主要性能。

表 1-1 市售酚醛硫化树脂种类及主要性能

Table1-1 Varieties and properties of phenolic vulcanizate resin

化学名称	商品名称	生产厂家	特性	用法
对叔丁基苯 酚甲醛树脂	2402 Super Bekezite1001	山西太原化工研 究所 德国	软化点 80-105℃。主要为丁 基橡胶硫化剂,硫化胶具优 异的耐热性能,压缩变形 小。	用量一般在 12 份以下,硫 化温度 125~ 300℃
对叔辛基苯 酚甲醛树脂	SP-1045 Albertol 142 Hitanol 2501	Schenectady(美国) Albert(德国) 日立(日本)	软化点 75-90℃。硫化速度 较快,硫化胶性能好。可作 天然胶,丁苯,丁基和丁腈 橡胶的有效硫化剂	可于混炼时 直接加入胶 料中
溴甲基羟甲 基对叔辛基 苯酚甲醛树 脂	SP-1056 Synco 688-BR Vulcanizer BAF,Tackirol 250	Schenectady(美国) Ashland(美国) 住友(日本)	熔点 50-51℃。丁基橡胶用 硫化剂。166-177℃时, 10-60min 即可充分硫化。 碱性填料会破坏硫化。硫化 胶综合性能好。	丁基橡胶中 用量为 12-15 份,氯丁橡胶 中 5 份。
溴甲基对叔 辛基苯酚甲 醛树脂	SP-1055	Schenectady(美国)	熔点 54-67℃。为丁基橡胶, 乙丙橡胶,氯磺化聚乙烯及 液态二烯烃橡胶硫化剂	用量为 2-10 份。硫化温度 范围 25-100 ℃
含硫的烷基 酚醛树脂			为天然胶,二烯类橡胶及丁 基橡胶硫化剂。硫化胶性能 优于次磺酰胺与硫黄体系 硫化胶。	可单独使用, 也可与硫黄 并用。用量为 3-12 份
镁螯合的对 叔丁基酚醛 树脂			冷固化氯丁橡胶胶粘剂的 有效硫化剂。可缩短粘界面 固化时间,提高粘接强度。	用量为 10 份 左右。

1.1.3 增粘树脂

在橡胶制品生产中,尤其是子午线轮胎和斜胶轮胎,常采用贴合法成型,这就要求未硫化的胶料具有较高的成型粘着性。天然橡胶具有良好的自粘性,因而工艺性能良好;合成橡胶虽然具有耐磨、耐老化和某些特殊优点,单因其缺乏足够的自粘性,给成型工艺带来困难,从而限制了合成橡胶的使用。天然橡胶自粘性优良估计有如下两点原因:(1)天然橡胶在混炼中氧化分解产生少量具有极性的-OH或-COOH^[51],容易和与之贴合的橡胶分子中的-H 结合而增加粘着性。(2)天然橡胶本身具有宽的分子量分布,在加工过程中,长链分子被进一步切断成为小分子。两块胶片贴合时,小分子链容易扩散进入对方胶片,并与之缠结,导致胶料自粘能力增强。合成橡胶,特别是 SBR 分子量分布比较窄,加工过程中分子量和分子量分布变化小;且 SBR 在混炼中不会产生极性基团。因此,为了得到足够粘着性,应在合成橡胶中添加适量含羟基的化合物。

无极性官能团的增粘树脂——萜烯树脂 (α -及 β -蒎烯聚合物), 古马龙—萜树脂, 聚苯乙烯树脂, 各种石油树脂。

有异戊二烯骨架的增粘树脂——松香，改性松香及其衍生物，萜烯树脂，酯环族石油树脂，萜烯-酚醛树脂，松香改性二甲苯树脂等。

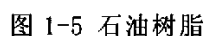
无异戊二烯骨架的增粘树脂——烷基酚醛树脂，聚苯乙烯树脂，烷基酚改性二甲苯树脂，古马龙—蒈树脂，芳香族石油树脂等。

我国天然增粘树脂（如松香，聚萜烯类树脂，虫胶等）资源丰富，早期橡胶工业中常使用这类增粘树脂。但是其增粘效果不佳，只能用于纤维帘布胶料中。

石油树脂中的 C_4 - C_5 馏分的脂肪族和脂环族树脂（见图 1-5）可以作为增粘剂使用，主要成分有丁烯、异丁二烯、1,3-戊二烯、环戊二烯等。它们与橡胶的相容性好，增粘能力比松香、聚萘烯树脂低。苯乙烯-茚树脂（见图 1-6）是以石油裂解副产物 C_9 馏分在酸性条件下聚合制得的，这种树脂特别适用于需要大量填充或低塑性的配方中。

煤焦油类的古马龙-茛树脂(见图 1-7), 是由煤焦油中的 160~180℃馏分(主要含香豆酮和茛)经聚合制得的。该树脂与橡胶相容性好, 液体型产品是良好的增粘剂, 固体型产品增粘能力比较差。

如今应用最广泛的是烷基酚醛树脂(见图 1-8)。烷基酚醛树脂和烃类树脂增粘性相比,具有高温下促进并保持粘着性的能力^[4],且所增加的粘性前者是后者的2~3 倍^[5]。



6

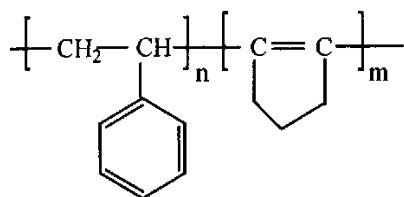


图 1-6 苯乙烯-茚树脂

Fig.1-6 Styrene-indene resin

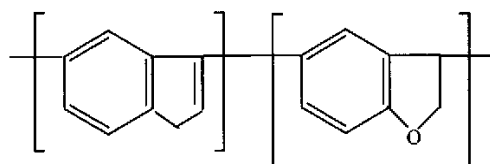


图 1-7 古马龙-茚树脂

Fig.1-7 Cumarone-indene resin

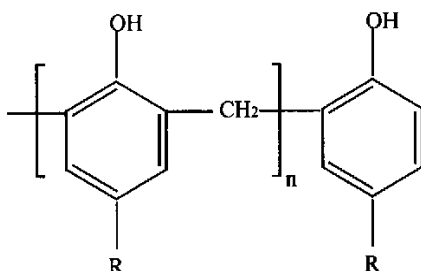


图 1-8 线型对烷基酚醛树脂

Fig.1-8 Linear para-alkyl phenolic resin

酚醛树脂作为增粘剂用于橡胶中始于 1945 年，它是随着 SBR 和其它合成橡胶的发展而发展的。用于增粘的是 novolak 树脂，其中对位有烷基结构的对一烷基酚醛树脂增粘效果更好。这种树脂为非热反应型、油溶型固体树脂，可溶于甲苯，二甲苯等有机溶剂。

根据文献论述^{[4][15][16][17][22]}，烷基酚醛树脂具有较高增粘能力的机理如下：

1. 酚羟基具有一定极性，羟基上的氢具有形成氢键的能力，在混炼过程中，它们在界面上形成氢键互穿网络结构，从而增进了橡胶分子间及两粘接面处的相互渗透和扩散，因而增加胶料自粘性。

2. 酚环上的烷基为非极性基团，柔顺性好，与非极性的橡胶分子间相容性好。当烷基具有一定支化度时，容易锚合在橡胶中，树脂向外迁移速度慢，具有长效增粘能力。

3. 树脂为线形非热反应性、热塑性树脂，能降低胶料粘度，利于加工，使压出的胶片光滑平整，有利于粘合。

目前我国生产对烷基酚醛树脂的企业约有十几家，大部分都是生产对叔丁基酚醛树脂和对叔辛基酚醛树脂。其中北京橡胶工业研究院研制的 TKM, TKO, TKB 等^[52]系列，具有长效，耐湿热性，据报道其粘性保持率与 Koresin 树脂相当。山西太原化学工业集团生产的 C₄, C₈ 树脂，上海橡胶助剂厂的 TKO 系列树脂，太原有机化工厂的 TXN 和 TDN 系列等其增粘效果都比较好，适用于各种用户群^[5]。

1.2 增粘剂在轮胎工业中的意义

自粘性是对两片未硫化同质胶片在小负荷,短时间内压合后相互间表面粘合能力的描述^[4]。在子午线轮胎和斜胶轮胎生产中,常采用贴合法进行成型。未硫化胶表面都必须具有一定的粘性或初始粘附力,才能将轮胎的各个部分的胶料通过粘贴结合为一体,直至成型。如果胶料间缺乏粘性,特别是对于合成橡胶混炼胶,半成品胶件不仅因蠕变使尺寸变形,而且会因成型时的膨胀引起胶件粘贴部位脱开。因此,要求未硫化的胶料具有较高的成型粘性。为了解决这个问题,早期工厂通常采用涂刷汽油或胶浆的方法。这种方法成本比较高,而且溶剂挥发造成环境污染,目前轮胎生产厂普遍已淘汰这种方法,采用直接在橡胶中加入增粘树脂的方法来提高各部件的粘合。

天然橡胶自身具有很高的自粘能力,因此一般的碳氢树脂,如松香,聚萜烯和石油树脂等^[14]就能提供足够的结构粘性。早期天然橡胶主要使用苯并呋喃-蒽树脂作为加工助剂和增粘剂。

合成橡胶自粘能力比较差,一般的碳氢化合物树脂不足以使橡胶维持自粘能力,因此一般加入对-烷基酚醛树脂来提高合成橡胶的自粘性。

一般增粘树脂都能使胶料具有较高的初始粘性,但胶料经存放或在曝气、湿热条件下粘着性能会显著下降。烷基酚醛增粘树脂具有良好的存放粘性和湿粘性,因此成为轮胎工业最常使用的增粘树脂。目前市售各种牌号增粘树脂基本都是在烷基酚醛树脂的基础上改性得到的。

1.3 常见增粘酚醛树脂种类

增粘树脂种类繁多,从天然树脂到各种合成树脂,由于树脂结构不同,对橡胶的增粘能力也不同。目前市面上常见的增粘酚醛树脂主要是对-烷基酚醛树脂及其改性树脂。

1.3.1 天然增粘树脂

松香的分子结构中既具有能与烃类良好相容的氢化菲核,又含有高极性的羧基,因此对弹性体的相容性好。另外,松香中含有立体障碍大的氢化菲核,对高分子化合物有很好的增塑效果。松香中的树脂酸,有的含有共轭双键(如松香酸),故反应性高、不稳定、易氧化。为了提高其耐氧化性能,可将松香改性,改性的方法一般有三种:(1)通过加氢反应制成二氢化(或四氢化)松香酸;(2)通过歧化反应形成苯核,失去共振能,成为稳定的脱氢松香酸;(3)通过聚合失去共轭双键,成为稳定的聚合松香。

聚萜烯类树脂是由松节油中所含有的萜烯类聚合而成的。作为增粘剂使用的聚合物主要是 α -蒎烯聚合物及 β -蒎烯聚合物,此外也可使用多种萜烯共聚的聚

合物。这类树脂的溶解性和相容性不如松香和松香酯，特别是高软化点的树脂对分子量呈多分散性的高分子化合物缺乏相容性，但与天然胶、丁苯胶、丁基胶等橡胶类仍能很好相容。与松香树脂相比，聚萘烯树脂的增粘效果较差。

1.3.2 对烷基苯酚甲醛树脂

常见品种为对叔辛基苯酚甲醛树脂（203 树脂，软化点 85-100℃）和对叔丁基苯酚甲醛树脂（204 树脂，软化点 130-157℃）。这两种树脂都是对烷基苯酚与甲醛在酸催化下，缩合反应得到的，为热塑性线型树脂。

203 和 204 树脂可以用于天然橡胶和合成橡胶，制造轮胎、输送带、胶管和胶辊等。推荐用量为 2-6 份。除具有增粘作用外，还具有增塑和软化作用。由于价格较低，综合增粘效果较佳，为国内众多轮胎企业常用。

加入 203 树脂和 204 树脂的胶料初始粘性都比较高，但暴气 48 小时后，粘性会显著下降。从初始粘性 & 长效粘性来看，204 树脂比 203 树脂增粘效果好^{[15][16]}。

胶料门尼黏度[ML(1+4)100℃]在加入树脂后有所下降，这表明树脂也是一种比较好的加工助剂。同时，树脂也使胶料的门尼焦烧时间缩短，加快硫化时间。其中 204 树脂对胶料焦烧时间影响最大，203 树脂对硫化速度的影响最大。树脂也对硫化胶物理性能产生一定影响，如使硫化胶的 300% 定伸应力减小，扯断伸长率增大。

1.3.3 对叔丁基苯酚—乙炔树脂

目前综合性能最好的增粘树脂——德国 BASF 公司生产的 Koresin 树脂（软化点 125-145℃）就属于此类。它是由乙炔和对叔丁基酚在环烷酸锌催化下（N₂ 保护，210—220℃，2 个大气压）聚合得到的。结构式见图 1-9。

与 203 和 204 树脂相比，Koresin 树脂具有长效增粘的优点。根据文献^[15]报道，在暴气 72 小时后，加入 203 树脂的胶料粘合强度接近空白试样的初始粘合强度；暴气 240 小时后，加入 204 树脂的胶料粘合强度下降到相当于空白试样的初始粘合强度。而加入 Koresin 树脂的胶料在不同时间内均能保持良好的自粘性；经过湿热老化后，加 Koresin 的胶料仍保持良好的自粘性。

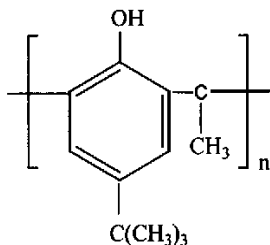


图 1-9 Koresin 树脂结构式

Fig1-9 Chemical structure of Koresin resin

Koresin 对胶料加工也有改善的作用。加入 Koresin 的胶料门尼黏度显著下降^[5], 这表明 Koresin 也是一种好的加工助剂。与 203 和 204 树脂相比, Koresin 树脂对硫化胶焦烧时间和硫化速度的影响小, 对硫化胶物理性能的影响也比较小。

Koresin 树脂是优秀的长效增粘树脂, 能使胶料在数周之内保持良好的成型粘性。使用于需要高粘性的未硫化橡胶, 如轮胎胶料、翻胎胶料、V 型带、胶管、橡胶衬里等。一般用量为 2-5 份。

1.3.4 对烷基苯酚丁烯醛树脂

该类树脂的合成方法类似于 203 和 204 树脂, 利用对烷基苯酚与丁烯醛在酸催化下缩合反应得到。C.S.MARVEL 等^[17]在实验室分别用对一特丁基酚, 对一甲酚, 间一甲酚, 邻一甲酚, 对一辛基酚, 对一环己基酚, 邻一环己基酚, 对一特戊基酚和丁烯醛反应得到一系列树脂。将这些树脂分别按 10 份质量份数加入到 100 质量份的丁苯橡胶(GR-S)橡胶中混炼, 并用 Smith^[18]在 1946 年提出的方法对其增粘效果进行衡量。结果表明, 对一特丁基酚, 对一辛基酚, 对一环己基酚, 对一特戊基酚树脂增粘效果很好, 几乎与 Koresin 相当; 间一甲酚, 邻一甲酚, 邻一环己基酚树脂则几乎没有增粘效果。

1.3.5 含硫烷基酚醛树脂 (Alkylphenol Sulfide Type Resin)

将对烷基酚和二氯化硫在惰性溶剂中反应制得含硫烷基酚化合物^{[19][20][21]}。含硫烷基酚化合物分子结构几乎是刚性的, 羟基规则地分布于分子一侧。长链二硫化物由于烷基酚之间距离比一硫化物大, 因此更具有伸缩性。含硫烷基酚化合物与松香酸锌同时加入 GR-S 橡胶中, 各加入 5 份用量, 进行混炼。通过这种方法能有效提高 GR-S 的自粘性。单独加入含硫烷基酚化合物或松香酸锌于橡胶中, 则不能提供增粘效果, 这与松香酸锌在橡胶中的位置和聚集方式有关^[22]。关于松香酸锌增加含硫烷基酚化合物增粘能力的机理鲜有报道, 而对一特戊基酚硫化物树脂是该类树脂中增粘效果最好的。

1.3.6 混合硫化物—醛类烷基酚树脂 (Alkylphenol Resins of The Mixed Sulfide-Aldehyde Type)

室温下, 将对烷基酚和乙醛溶液在氢氧化钠催化下反应, 得到的浆状物溶解在相当于其重量 4 倍的二氯乙烯中, 再用二氯化硫回流处理^[23]。得到的树脂比普通烷基酚醛树脂和含硫烷基酚醛树脂增粘效果更好^[22]。由于较高分子量的含硫烷基酚醛树脂和对烷基酚醛树脂均能提供较高的粘性, 因此用对一特丁基酚与醛和二氯化硫反应以得到较高分子量的产物。反应在碱催化下得到的产物比酸催化的产物更具增粘效果。因为碱性条件下更易于形成羟甲基, 而酸性条件下更易形成二酚甲烷结构, G.E.P.Smith^[22]推断可能羟甲基能增加酚羟基的增粘能力。

1.4 增粘理论基础

使用增粘剂增粘机理有很多种解释^[24-29]。主要的有吸附理论, 交替扩散理论, 接触理论和双向扩散-吸附理论。

1.4.1 吸附理论

现代物理学认为, 两种材料相互接触, 其表面分子、原子之间存在着相互作用力。以主价和化学键形成强作用力; 次价和范德华力形成弱作用力。

S.Bostrom^[30]和 M.D.Banoroh^[31]利用这个观点提出“吸附理论”, 他们认为自粘的形成来自于分子间的相互吸引力或表面分子间范德华力。自粘纯粹是一种发生在表面的现象, 在粘合发生时, 形成自粘强度, 此时也产生表面作用力。自粘过程分为两个阶段: 首先是基体表面的增粘物质的分子向另一基体表面迁移, 提高温度和增加压力有利于这个过程的进行; 第二步是建立吸附平衡, 当增粘剂分子和另一基体之间的距离小于 $5\text{\AA}$ 时, 分子间力开始发挥作用。这就意味着吸附能和自粘键强度之间具有相关性。另外吸附理论指出随着聚合物材料极性增加, 自粘性将提高。但是 B.V.Dervagin^[32]反驳了这个结论, 他指出高极性聚合物趋向于更低的自粘性。

1.4.2 交替扩散理论

S.S.Voyutskii^[33]于 1963 年提出交替扩散理论, 他认为自粘是两种有着相似表面的聚合物分子间自我扩散的结果。该理论是基于自粘和自我扩散过程的活化能有着相同数量级这个事实。根据扩散理论, 自粘键合强度由界面上的聚合物分子的自扩散决定。在估算自粘活化能时, Voyutskii 设计了测剥离强度方案, 先在较高温度使试样贴合并成键, 然后再冷却半小时, 室温下测剥离强度。有实验证明^{[33][34][35]}, 扩散有可能在相对短时间接触中发生在两个等同的聚合物表面。然而, 扩散理论本身不能解释如下实验结果^[36]: (1)随着温度从 15°C 升至 100°C , 丁基橡胶和天然橡胶的粘着性下降^[37]。(2)随着接触压力增大^[38], 自粘性增加至最大值。

1.4.3 接触理论

另外, J.N.Anand.et.al^[39]于 1973 年提出了接触理论, 他认为相似的聚合物表面上的粘合, 接触是第一步, 粘合的形成是第二步。这和吸附理论有相似处, 因为一旦发生分子接触, 便能从聚合物表面分子的相互作用力, 特别是色散力上获得粘合强度。接触理论能很好解释自粘对压力的依赖, 却无法解释天然胶和合成橡胶在硫化后即使施以很高压力也不能自粘的现象。另外, 聚合物分子在压力下要相互扩散需要一定时间, 即使在大多数橡胶中这个时间很短。所以, 压力产生分子接触(即吸附)不能解释自粘对时间的依赖。色散力具有温度依赖性。因此接触理论不能充分解释在单独考虑色散力情况下, 自粘键合强度对温度的依赖性。分子间作用力如偶极矩和感应力, 都是温度依赖的^[40], 在考虑非极性橡胶, 如天然橡胶和聚丁二烯粘合强度的时候, 它们也应该受到重视。

1.4.4 双向吸附扩散理论

C.K.Rhee 在综合分析以上各种理论后,于 1980 年提出在考虑自粘性或表面润湿时,聚合物的扩散似乎更重要;如果要估计粘合强度则吸附更重要。没有一个单独的理论可以解释以往文献中的所有试验结果。他提出了双向吸附扩散理论^[36]。该理论的提出基于以下事实:(1)增加粘合温度则粘合增强;(2)测试温度升高则粘合强度下降。对于(1)中的现象,他认为升高粘合温度则树脂的扩散增加了,它对橡胶基体的表面润湿也增加,因此自粘性增加。对于(2)中的现象,他认为提高测试温度后分子间作用力下降,因此粘合强度下降。

1.5 影响树脂增粘效果的因素

1.5.1 树脂分子量

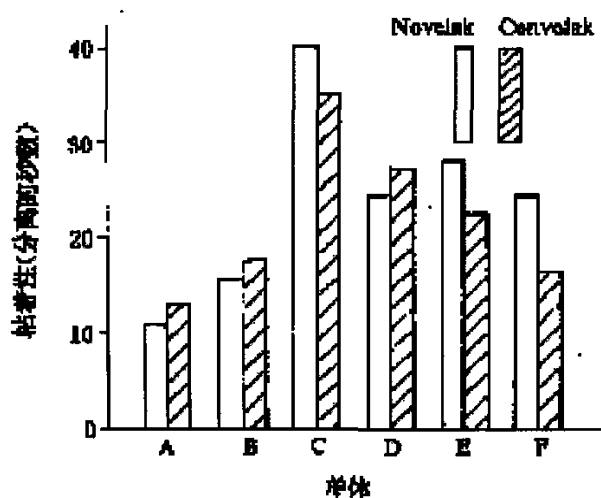
Belerosava 等^[29]认为,树脂分子要从一个表面层向另一个表面层扩散,其分子的长度应当有最高限度,即不要超过这个最大的分子量,否则树脂在胶料中的溶解度会降低,自粘性也随之下落。他们提出这个最高限度分子长度为 3-6 个烷基酚单元,即分子量为 657-1314。但是 Rhee 和 Andries^[36]的研究表明,对叔辛基酚醛增粘树脂最佳分子量为 2095,即差不多 10 个烷基酚单元。此外, Wolny 和 Lamb^[45]对烷基酚醛增粘树脂按不同重均分子量和数均分子量加入充油 SBR 中,测试橡胶粘性,结果与 Belerosava 等人的试验结果吻合,即数均分子量 M_n 为 1350 时,树脂表现出最佳的增粘性能。C.K.Rhee 在双向吸附-扩散理论^[36]中指出,由于橡胶在塑炼时分子量下降,分子扩散能力增强,同时每分子与其它分子间作用能力下降,因此在吸附与扩散共同作用下,橡胶能达到最佳自粘强度,存在最佳分子量。高于这个分子量,吸附作用占优势;低于这个分子量,扩散作用占优势。

1.5.2 树脂结构

酚醛树脂邻位,对位和间位均有空位,可引入烷基基团,但是间位烷基酚醛树脂并不具有增粘能力^{[17][22]},邻位烷基酚醛树脂增粘能力低于对位烷基酚醛树脂。图 1-10 比较了不同制备方法得到增粘树脂的粘着性^[54],从图中可以看出对位烷基酚醛树脂的增粘能力高于邻位树脂。

对烷基酚醛增粘树脂是线型非热反应性树脂,分子链上没有能在硫化温度下发生化学反应的官能团,因此它在增粘的同时也为橡胶提供增塑作用。对烷基酚醛增粘树脂在合适炼胶温度下一旦呈现熔融态,由于树脂的极性作用,极易分散于胶料中。树脂与橡胶的相容能力,除了由分子的线型结构决定外,还取决于苯酚环对位烷基的结构。从图 1-10 中可以看出,对叔丁基酚醛树脂的增粘能力比其它任何一种烷基酚醛树脂的都强。但 Wolny 和 Lamb^[45]在进行一系列试验后发现树脂中含有 8 个碳的烷基增粘能力最强,特别是叔辛基最好,这种烷基比叔丁基

和叔戊基支化度高，柔顺性好，因而与各种橡胶分子具有良好的相容性。目前常用的 203 树脂即是叔辛基树脂，204 树脂是叔丁基树脂，根据轮胎厂反映，这两种树脂的增粘效果都很好。



A-邻-仲丁基酚醛；B-对-仲丁基酚醛；C-对-叔丁基酚醛；

D-对-叔戊基酚醛；E-对-叔辛基酚醛；F-对-壬基酚醛

图 1-10 不同树脂结构对胶料粘着性的影响

Fig.1-10 Effect of structure of resin on tackiness

1.5.3 树脂极性

酚醛类树脂的增粘能力高于石油树脂，从化学结构上分析，重要的是酚羟基的极性作用^[36]。White^[49]用氢键作用描述了对烷基酚醛树脂的内缩聚结构，如图 1-11 所示。混炼时，当温度升高到相当于树脂软化点，树脂的内缩聚结构被破坏而熔化。树脂熔化后，塑化了的橡胶就作为一种流动载体，将增粘剂分子均一分布于胶料并带至其表面。当两个这样的橡胶表面接触后，在其界面通过相互穿插的氢键形成桥接，使两个胶片粘贴在一起^{[29][51]}。

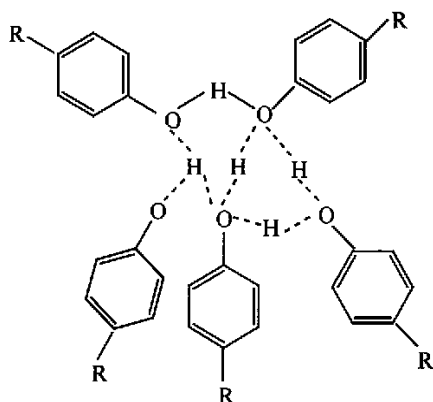


图 1-11 对烷基酚醛树脂增粘剂的内缩聚结构

Fig.1-11 Structure of para-alkyl phenolic resin

1.5.4 树脂用量

在树脂增粘橡胶的文献中^{[10][36][51]}，均提出随着树脂在橡胶中用量的增加，胶料自粘强度都出现峰值。C. K. Rhee^[36]将 0-2 份树脂加入橡胶中，发现当树脂量达到 0.75 份时胶料自粘强度才开始增加，达到 2 份时出现自粘性最佳值。这说明存在一个获得可观测粘性的临界配合量和一个获取最佳粘性的最佳配合量。按照树脂增粘是由于胶料界面层树脂分子所形成的氢键作用产生的，那么在胶料中必须要有一定配合量的树脂才足以形成有效的氢键网络。如图 1-12 所示，如果胶料中树脂增粘剂用量不足，胶料界面不能形成有效的氢键网络，缺乏粘性[图 1-12a]；如果配以足够量的增粘剂，在胶料界面才能形成有效的氢键网络，此时则能达到最佳粘性[图 1-12b]。

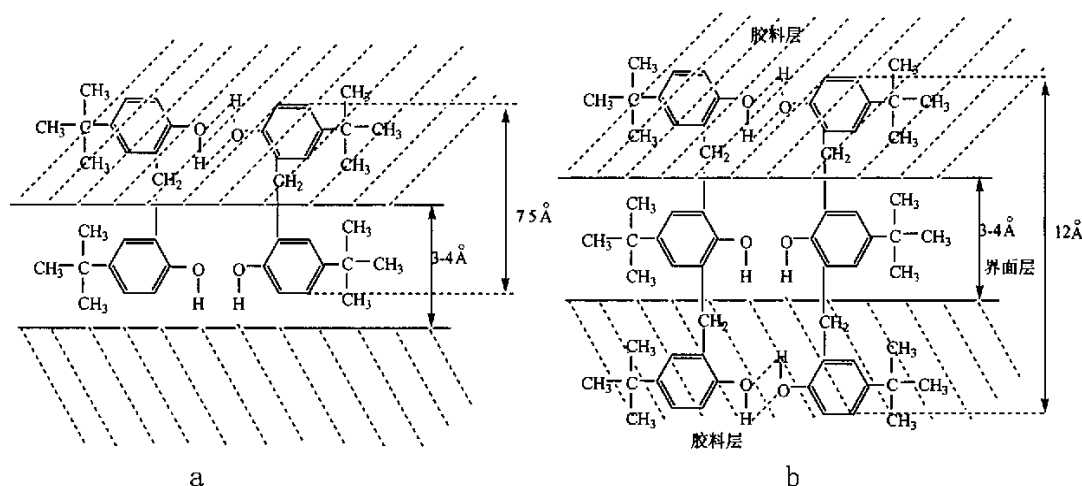


图 1-11 对烷基酚醛树脂氢键网络结构

Fig1-11. Hydrogen bond network of para-alkyl phenolic resin

1.5.5 老化

橡胶在一定环境中老化后会失去自粘性，结果导致轮胎加工缺陷。NR 和 SBR 在不同老化温度和湿度下自粘强度变化情况不一样。橡胶表面吸水以后会降低界面分子结合能力，SBR 中含有酸性盐，比 NR 更具有吸水性，所以 SBR 在高湿度下老化后自粘强度下降比 NR 快^[36]。

F. L. MAGNUS 用 FT-IR/ATR 分析了加入对叔辛基酚醛增粘树脂的 IR 橡胶表面在老化前后情况^[24]。研究发现，在 45%RH，23℃下老化 24 小时后比未加入增粘树脂的空白样（只包含 IR 和炭黑）2963 和 2922 处峰强比率（该比率与 IR 中顺/反结构比例相关）显著下降，说明老化后橡胶邻近表面区域反式结构增加。Shelton 和同事^[9]提出自动氧化过程中反/顺异构化理论，由于反式结构表面区域相对较硬，因此老化后粘性下降。另一方面，包含对叔辛基酚醛树脂的样品在老化前几个小时该比率有所下降，粘性降低，但在更长时间老化后粘性增加。这是因为对叔辛基酚醛树脂有活泼的酚羟基，它可能作为过氧基团增长的链增长阻聚剂，因此减缓反/顺异构化和氧化。含有增粘树脂的样品老化后在 3300 区域（酚羟基吸收峰）有增强，这说明老化后橡胶表面区域树脂含量有增加。有可能是表面的 IR 发生了某种氧化，而对极性的树脂有了较高的吸收，因此使表面树脂量增多，从而进一步抑止氧化，维持粘性。

1.5.6 门尼粘度

测定胶料的自粘性包括两个过程：一是形成过程，其决定因素是表面分子是否能有效接触及分子接触所达到的程度，它与橡胶分子柔性的大小及分子链粘性流动的难易有关；二是断裂过程，即实际测量时的剥离过程，是分子链的大变形破坏过程，其断裂能与胶料的强度和粘滞阻力有关。对于不同胶料，不同混炼工艺下，其门尼粘度不同，自粘性也不同。表 1-2 列出了不同混炼胶的门尼粘度和自粘性^[10]。

表 1-2 混炼胶的门尼粘度与自粘性

Table 1-2 Mooney point and tackiness of rubber compounds

项目	NR		SBR		BR	
混炼工艺	80℃开炼	150℃密炼	80℃开炼	150℃密炼	80℃开炼	150℃密炼
门尼粘度 (ML(1+4) 100℃)	36	53	78	74	57	70
粘合强度 (KN/m ⁻¹)						
初始	1.04	1.20	0.54	0.81	0.28	0.30
暴气 8h 后	0.36	0.43	0.28	0.38	0.12	0.16

从表中可以看出，不同混炼工艺制得的胶料，门尼粘度不同，自粘性也不同。对于 SBR，低门尼粘度有利于增进其自粘性，因此可以认为，分子的流动性和扩

散能力的提高是自粘强度增大的重要方法。而对于 NR 和 BR, 门尼粘度提高的时候, 自粘性增加不明显, 即是说, NR 和 BR 分子流动和扩散能力不会明显影响分子的界面接触, 所以分子流动和扩散只是 NR 和 BR 自粘性形成的一个必要条件。

不同树脂对胶料门尼值影响不同。增粘树脂对胶料加工性能的影响顺序为: 烷基酚醛树脂>烷基酚胺树脂>二甲苯改性树脂>脂肪族类树脂>萜烯树脂。烷基酚醛树脂中对叔丁基酚醛树脂(C4 树脂)对门尼粘度的影响比对叔辛基酚醛树脂(C8 树脂)更大^[50]。Beckwith^[37]认为胶料自粘强度的最大值出现在 50 到 60 个门尼值附近, 这在 C. K. Rhee^[36]的试验中得到证实。但目前尚无相关理论解释。

1.6 Koresin 树脂增粘机理

由于 Koresin 树脂在长效增粘方面有不可超越的优势, 因此自它问世以来一直有科学家在不断研究其结构及增粘机理。

C.S.MARVEL 的研究小组^[17]用对叔丁基酚和乙醛进行反应得到对丁基酚—乙醛树脂, 该树脂具有和 Koresin 相似的结构式, 但其增粘效果却不及 Koresin。根据红外分析发现, Koresin 在 10.1μ 和 11.0μ 有吸收, 说明 Koresin 可能在端基上含有乙烯基 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 而在对叔丁基—乙醛树脂中是没有的。

用对叔丁基酚和乙炔在 KOH 催化下也可制得如上结构式的树脂, 而这种树脂却不具增粘作用。对比其与 Koresin 的红外光谱图后发现, 它们的光谱几乎一样, 不同之处在于 Koresin 在 2.9μ 处有强烈吸收峰, 说明 Koresin 的增粘作用中—OH 起着重要作用。

从上述两点可以推断出酚羟基和酚环端基上的乙烯基在 Koresin 对橡胶的增粘中起重要作用。

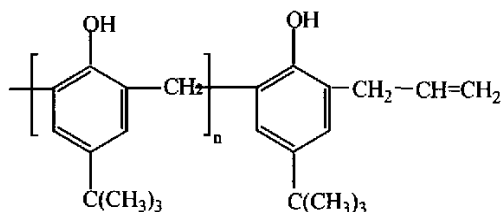
1.7 本课题构思与研究意义

在轮胎制造中, 未硫化胶表面都必须具有一定粘性或初始黏附力, 才能将轮胎的各个部件胶料通过粘贴使半成品结合为一体。因此在轮胎工业中增粘剂的使用是必需的, 而且用量也很大。目前市面上通用的增粘剂有天然树脂, 石油树脂和烷基酚醛树脂, 牌号众多, 但是关于这些树脂在胶料中的增粘机理却少有文章论述。

根据现有文献介绍^{[4][5][10][15][16][17]}, 烷基酚醛树脂分子结构对胶料自粘性能的影响表现在如下几个方面:

1. 酚羟基具有一定极性, 羟基上的氢具有形成氢键的能力, 在混炼过程中, 它们在界面上形成氢键互穿网络结构, 因而增加胶料自粘性。
2. 酚环对位的烷基为非极性基团, 柔顺性好, 与非极性的橡胶分子间相容性好。当烷基具有一定支化度时, 容易锚合在橡胶中, 树脂向外迁移速度慢, 具有长效增粘能力。

综合以上分析，同时为了提高树脂与二烯类橡胶的相容性，我们拟在对叔丁基酚醛树脂中引入烯丙基双键，合成邻烯丙基对叔丁基酚醛树脂。结构式如下：



本论文的主要研究内容如下：

- (1) 合成对叔丁基酚醛树脂(简称 BF 树脂)、烯丙基对叔丁基苯基醚甲醛树脂(简称 MF 树脂)和邻烯丙基对叔丁基酚醛树脂(XF 树脂)，采用近代测试技术对其结构进行表征。
- (2) 采用 T 型剥离法测试树脂对胶料的增粘能力。分析烯丙基、酚羟基对树脂增粘能力的影响；树脂在暴气和老化(常规老化，湿热老化)后的粘性保持能力；树脂用量对增粘能力的影响。
- (3) 分析树脂对胶料硫化性能、加工性能及物理机械性能的影响。测试树脂对胶料门尼粘度的影响，评价树脂对加工性能的影响；测试不同树脂对胶料硫化特性的影响；测试树脂对硫化胶物理机械性能的影响。

1.8 本论文创新之处

1. 合成了两个系列新的增粘树脂——烯丙基对叔丁基苯基醚甲醛树脂(MF 树脂)和邻烯丙基对叔丁基酚醛树脂(XF 树脂)。树脂中不仅含有极性酚羟基，而且与未改性对叔丁基酚醛树脂(BF 树脂)相比，树脂结构中还含有烯丙基双键。由于烯丙基双键与二烯类橡胶极性相近，与橡胶相容性好，因此 MF 和 XF 树脂增粘性比 BF 树脂好。实验证明，MF 和 XF 树脂能提供给胶料较高的初始自粘强度，并具有长效增粘能力。
2. 由于 MF 和 XF 树脂中含有活性烯丙基双键，能与二烯类橡胶中的双键发生交联反应。因此与未改性对叔丁基酚醛树脂(BF 树脂)相比，MF 和 XF 树脂使硫化胶交联密度提高、物理机械性能提高。

第二章 改性酚醛增粘树脂的合成与表征

2.1 前言

酚在碱性条件下与卤代烃在水、乙醇或其它有机溶剂中发生威廉森(Williamson)合成反应^[64],如图2-1。

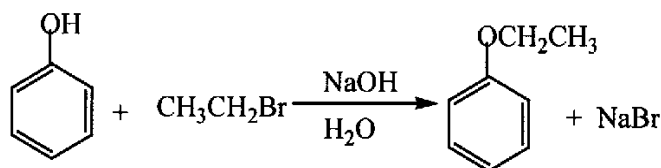


图 2-1 威廉森合成反应

Fig2-1. Williamson reaction

苯酚与烯丙基氯在极性溶剂中反应可制得烯丙基苯基醚^{[21][42][66][67]}。由于酚盐负离子的负电荷可离域到苯环上,故可使原酚羟基的邻、对位上带有负电荷,因此在进行这一反应时,也能发生碳烃基化反应,即烃基进入酚羟基的邻位或对位。但是由于氧烃基化反应比碳烃基化快得多,因此后者发生的几率很小^{[13][59][60]},苯酚与烯丙基氯反应机理如图2-2。

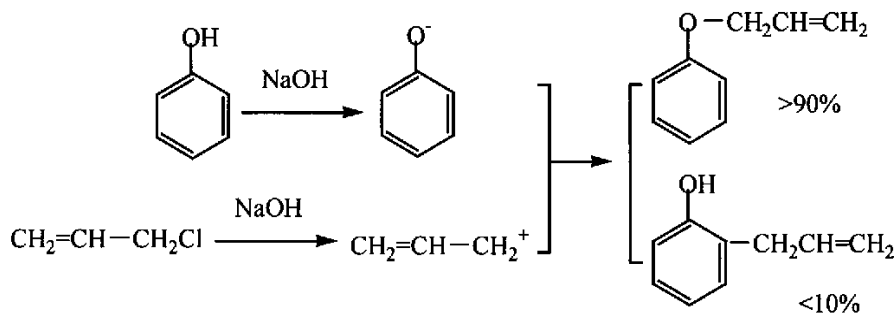


图 2-2 苯酚与烯丙基氯反应机理

Fig2-2. Reaction of phenol and allyl chlorine

烷基苯基醚在高温下很稳定,但克莱森(Claissen)^[62]发现,烯丙基苯基醚于高温时发生重排,生成烯丙基取代的酚。重排时烯丙基进入酚羟基邻位,邻位有取代基时,则进入对位,邻、对位都有取代基的时候则不发生重排。反应历程见图2-3。

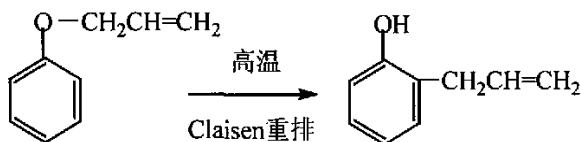


图 2-3 Claisen 重排反应

Fig2-3.Claisen rearrangements

对叔丁基酚醛树脂在碱性条件下也可与烯丙基氯反应生成对叔丁基烯丙基苯基醚甲醛树脂^[71]，由于酚醛树脂中包含多个酚羟基，每个酚羟基都有可能被烯丙基醚化，反应历程见图 2-4。处于树脂分子中间部分的酚羟基受到较大的位阻效应，因此这部分的羟基难以被醚化。

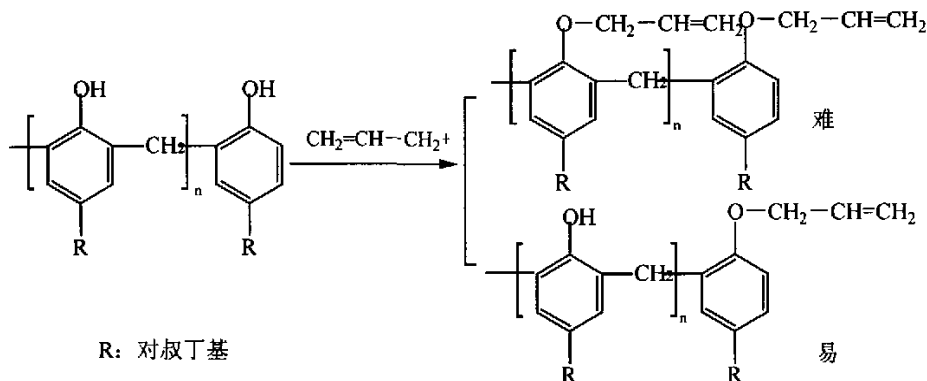


图 2-4 对叔丁基酚醛与烯丙基氯的反应

Fig2-4.Reaction of para-t-butyl phenolic resin and allyl chloride

对叔丁基烯丙基苯基醚甲醛树脂通过 Claisen 重排得到邻烯丙基对叔丁基酚醛树脂，产率高于 95%^[70]。

本论文向对叔丁基酚醛树脂（本文简称 BF 树脂）中按不同比例加入烯丙基氯，合成对叔丁基烯丙基苯基醚甲醛树脂（本文简称 MF 树脂），并使这类树脂进行 Claisen 重排，生成邻烯丙基对叔丁基酚醛树脂（本文简称 XF 树脂）。

本章将分析 MF 和 XF 树脂的结构，定量分析各树脂中烯丙基含量。

2.2 实验部分

2.2.1 原材料

对叔丁基酚：日本产；

盐酸：分析纯，北京化工厂；

甲苯：分析纯，天津市武清区福林化工工贸有限公司；

无水乙醇：分析纯，广州试剂厂；

氢氧化钾：分析纯，汕头市光华化学厂；

烯丙基氯：分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

2.2.2 树脂的合成

2.2.2.1 合成对叔丁基酚醛树脂（BF 树脂）

称取 0.5mol 的对叔丁基酚，加入三颈瓶中，升温到 100℃ 使完全溶解，再加入等当量甲醛。约 5 分钟后加入盐酸，沸腾。至沸腾平稳后开始搅拌，视沸腾情况再分几次补加盐酸，保证体系平稳沸腾。4 小时后结束反应，用甲苯溶解产物，加入热水洗涤，分液至下层水层 PH=7。最后将甲苯蒸出，得到红棕色透明脆性树脂。

2.2.2.2 合成对叔丁基烯丙基苯基醚甲醛树脂（MF 树脂）

将上步得到的树脂用乙醇溶解，加入三颈瓶中，再加入烯丙基氯和氢氧化钾，加热反应。反应结束后体系为红棕色浑浊液体，将液体倒入 1000ml 烧杯中，加入一定量甲苯，振荡放置。向烧杯中加入 0.5M 盐酸洗涤，体系分层，下层为白色沉淀，倾倒出上层液体，下层沉淀弃之。重复，至下层不出现白色沉淀。上层液体装入分液漏斗，用蒸馏水洗涤至下层水液 PH=7。减压蒸馏，得到红棕色透明脆性树脂。

2.2.2.3 合成邻烯丙基对叔丁基酚醛树脂（XF 树脂）

将上步得到的 MF 树脂放入圆底烧瓶中，在 N₂ 保护下高温加热反应，得到红棕色透明脆性树脂。

2.2.3 测试与表征

2.2.3.1 红外光谱（FT-IR）分析

采用美国 PE 公司的 SPECTRUM-2000 傅立叶变换红外光谱仪进行分析。样品制备：溴化钾压片。

2.2.3.2 凝胶液相色谱（GPC）分析

美国 Waters 公司 ALC/GPC-244 型液相色谱仪；柱子：Waters styragel HT6(wt 200,000 ~ 1x10⁷)/HT4(wt 5,000~600,000)/HT3 (wt 500 ~ 30,000) 三根 7.8×300mm 色谱柱串连，柱填料为苯乙烯-二乙烯基苯共聚交联物凝胶粒子，平均粒径 10 μm。检测器：RI；柱温：35℃；标样：单分散 PS，分子量为：1000，2350，3600，6200，10300，15000，43900，110000。流动相：THF,1.0ml/min；

2.2.3.3 ¹H-NMR 核磁共振光谱分析

美国 VARIAN 公司 Mercury-Plus 300 型核磁共振波谱仪测试。氘代氯仿 CDCl₃ 做溶剂，TMS 做内标，常温测定。

2.2.3.4 紫外分光光度计分析

美国惠普上分 6010 型紫外-可见分光光度计测试。准确称取样品（精确至

0.0001 克), 用无水乙醇溶解, 转移至 50ml 容量瓶, 用无水乙醇定容, 摇匀, 待用。扫描速度: 快, 间隔 0.2nm, 波长范围 210-400nm。

2.2.3.5 软化点

采用上海精密仪器厂 SGWX-4 熔点仪测试。用镊子夹取少量树脂放在两块玻璃板间, 将玻璃板放在加热仪上加热。显微镜观察树脂状态, 至树脂开始熔化, 出现液珠时记下温度。

2.3 结果与讨论

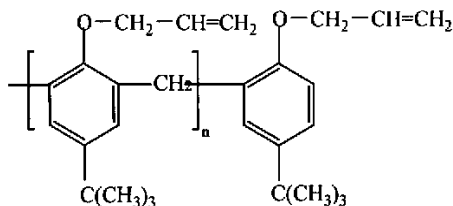
BF 树脂与烯丙基氯按不同比例合成得到 MF 树脂, MF 树脂经过 Claisen 重排后得到 XF 树脂。各系列树脂型号与反应物比例的对应关系见表 2-1。

表 2-1 MF/XF 系列各型号树脂与反应物比例的对应关系

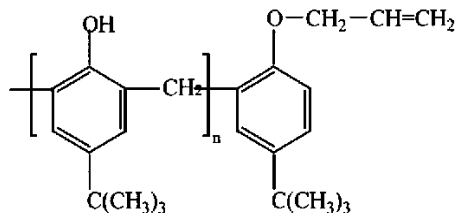
Table2-1 MF/XF type dependence of proportion of reagent

酚羟基: 烯丙基氯 (mol: mol)	5: 1	3: 1	2.3: 1	1: 1	1: 2
MF 系列	MF-1	MF-2	MF-3	MF-4	MF-5
XF 系列	XF-1	XF-2	XF-3	XF-4	XF-5

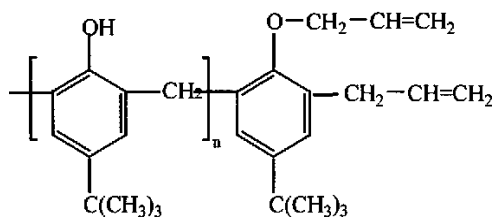
对叔丁基酚醛树脂在有机溶剂中, 碱催化下与烯丙基氯反应, 酚羟基被醚化, 生成烯丙基酚醚树脂。由于位于分子中部的酚羟基受的位阻效应较大, 因此这部分酚羟基有可能不能被醚化, MF 系列的结构式存在如图 2-5 中 I 和 II 两种方式。由于烯丙基氯有可能与 BF 树脂末端苯环邻位空位发生亲电取代反应, 因此 MF 树脂也有可能具有如图 2-5 中 III 的结构。具有结构式 I 的树脂经过 Claisen 重排后生成如图 2-6 中结构式 V 的树脂, 具有结构式 II 的树脂则生成如结构式 IV 的树脂。



结构式I



结构式II



结构式III

图 2-5 MF 树脂分子可能存在的三种结构式

Fig2-5.Two possible structures of MF resin

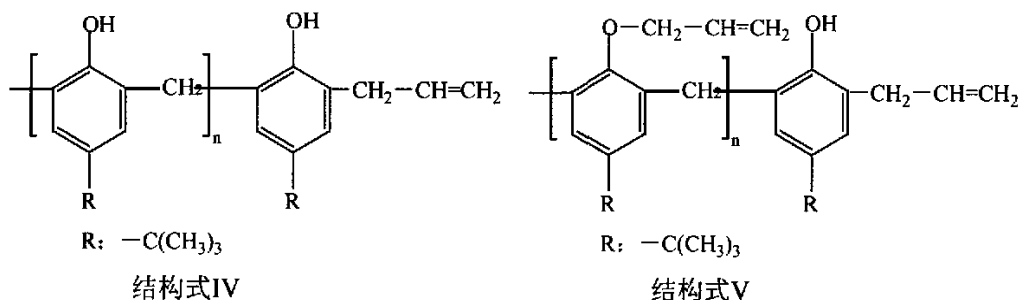


图 2-6 XF 分子可能存在的两种结构式

Fig2-6.Two possible structures of XF resin

树脂中加入烯丙基氯量不同, 反应得到 MF 系列树脂结构中酚醚基团和烯丙基团的含量不同, 重排后得到的 XF 系列中烯丙基团含量不同。

2.3.1 FT-IR 分析

BF、MF-4 和 XF-4 的红外光谱如图 2-7 所示。 2867 cm^{-1} 处代表了一 CH_3 对称伸缩振动峰, 该峰稳定可靠, 因此以该峰为基准比较谱图中各吸收峰的变化情况。与对叔丁基酚醛相比, MF-4 在 3080 cm^{-1} , XF-4 在 3077 cm^{-1} 处分别出现双键 C-H 伸缩振动峰; $1643\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}=\text{C}-\text{C}$ 的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰^[44], MF-4 和 XF-4 分别在该处出现了中等强度的吸收峰。烯丙基中 $=\text{C}-\text{H}$ 和 $=\text{CH}_2$ 面外弯曲振动峰分别出现在 998 和 910 cm^{-1} ^[58] 处, MF-4 和 XF-4 在这两处均出现吸收峰增强。因此可以判断 MF-4 和 XF-4 中均引入了烯丙基团。

1505 cm^{-1} 处为苯环 $\text{C}=\text{C}$ 面外弯曲^[70]振动峰, XF-4 在这个位置的吸收峰消失, 819 cm^{-1} 处为苯环三取代 C-H 面外弯曲振动峰, XF-4 在该处吸收峰减小; 877 cm^{-1} 处为苯环四取代 C-H 面外弯曲振动峰, MF-4 在该处峰强不变, XF 在该处峰强增大; 由此可以判断 XF-4 在苯环发生了取代反应。

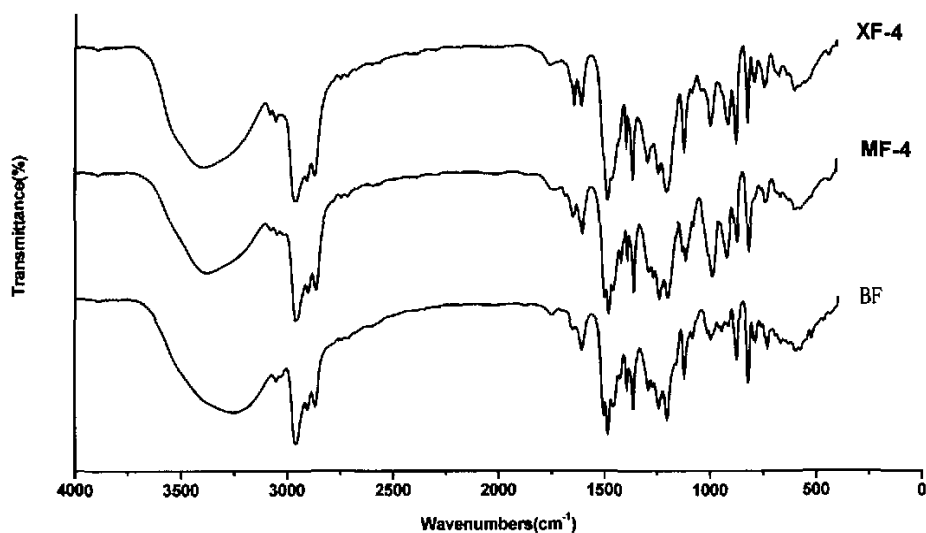


图 2-7 BF、MF-4、XF-4 的红外光谱

Fig2-7.FTIR spectra of BF,MF-4 and XF-4

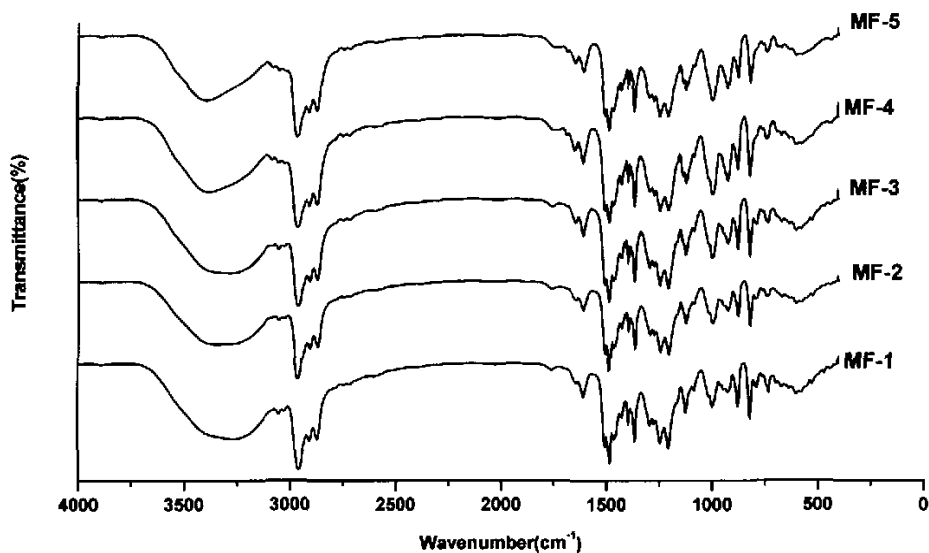


图 2-8 MF 系列树脂红外光谱图

Fig2-8.FTIR spectra of MF resins

图 2-8 为 MF-1~MF-5 的红外光谱图；图 2-9 为 XF-1~XF-5 的红外光谱图。图 2-8 中 3080 cm^{-1} 处烯丙基双键的 C-H 伸缩振动峰， 991 cm^{-1} 和 921 cm^{-1} 处烯丙基双键 C-H 面外弯曲振动峰， 1647 cm^{-1} 处烯丙基双键的 C-C 伸缩振动峰，从 MF-1

到 MF-5 呈增强趋势，与试验中烯丙基氯加入量增加的事实相符。图 2-9 中 3077 cm^{-1} 处烯丙基 $=\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰， 996 cm^{-1} 和 912 cm^{-1} 处烯丙基 $=\text{C}-\text{H}$ 和 $=\text{CH}_2$ 面外弯曲振动峰， 1639 cm^{-1} 处烯丙基 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰，从 XF-1 到 XF-5 均呈增强趋势，说明树脂中烯丙基含量增加。

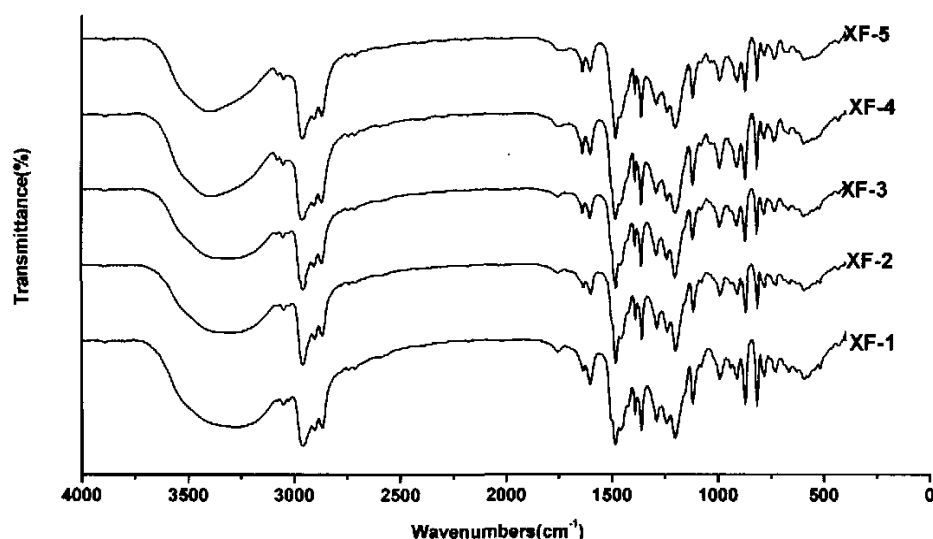


图 2-9 XF 系列树脂红外光谱图

Fig2-9. FTIR spectra of XF resins

2.3.2 ^1H -NMR 分析

MF 树脂和 XF 树脂中氢核分类如图 2-10。

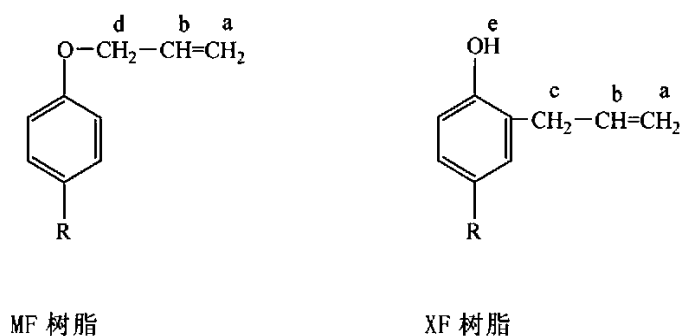


图 2-10 树脂中氢核分类

Fig2-10. Lable of H in the resins

核磁共振分析数据如表 2-2 所示：

表 2-2 MF 和 XF 树脂中 ^1H -NMR 谱分析数据Table2-2 ^1H -NMR spectra data of MF and XF resins

氢核	Ha	Hb	Hc	Hd	He	芳氢
化学位移 (ppm)	4.87~4.92	5.96~6.01	3.37~3.40	4.49~4.52	5.06~5.23	6.63~6.96

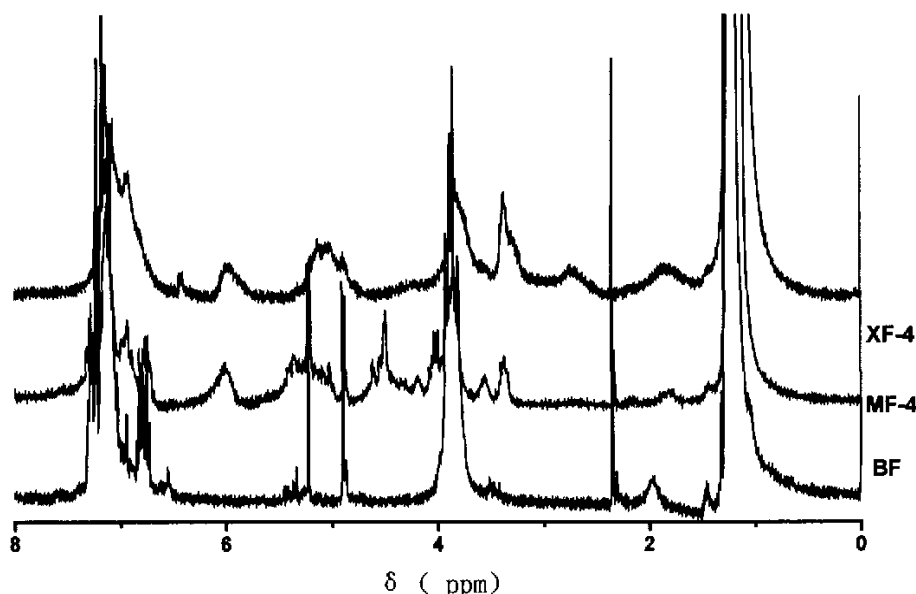
图 2-11 BF、MF-4 和 XF-4 的 ^1H -NMR 图Fig2-11 ^1H -NMR spectra of para-butyl phenolic resin, MF-4 and XF-4

图 2-11 是 BF 树脂、MF-4 树脂和 XF-4 树脂的 ^1H -NMR 波谱。由图可见，与 BF 相比，MF-4 和 XF-4 谱图在 5.9~6.0 处有信号峰出现，该峰归属于烯丙基中 $=\text{CH}^{[59]}$ 上的 H；MF-4 在 5.00 处出现的信号峰和 XF-4 在 5.01 处出现的峰同归于烯丙基中的 $=\text{CH}_2$ 上的 $\text{H}^{[68]}$ ；MF-4 和 XF-4 在 3.37 处出现较强信号峰，该峰归属与苯环邻位相连的烯丙基中 CH_2 —上的 H，但 XF-4 在该处信号峰比 MF-4 强；MF-4 在 4.50 处出现较强信号峰，该峰归属于与—O 相连的烯丙基中 CH_2 —上的 H；从以上核磁信号峰的位置，及结合红外谱图可推断，MF 树脂中含有烯丙基酚醚结构；XF 和 MF 树脂中端基苯环在 2-位发生了烯丙基取代反应。由此可以推测 MF 树脂结构符合图 2-5 中结构式 III。

由于 XF-4 是 MF-4 在 210℃ 下加热 2 小时得到的，根据文献资料其重排产率可达到 99%，因此 MF-4 中树脂两端酚醚能完全重排到树脂端 2—位上。如果 MF-4 在树脂中间酚环上有烯丙基酚醚结构，则会因为酚环中邻位被占位而无法重排，这样 XF-4 中就还会有酚醚基团存在。从 XF-4 的谱图中可以看到，在 4.50 处没有出现与—O—相连的烯丙基中 CH_2 —上的 H，因此可以判断 XF-4 中不含有烯丙基

酚醚, XF 应具有如图 2-6 中结构式 IV 的结构。

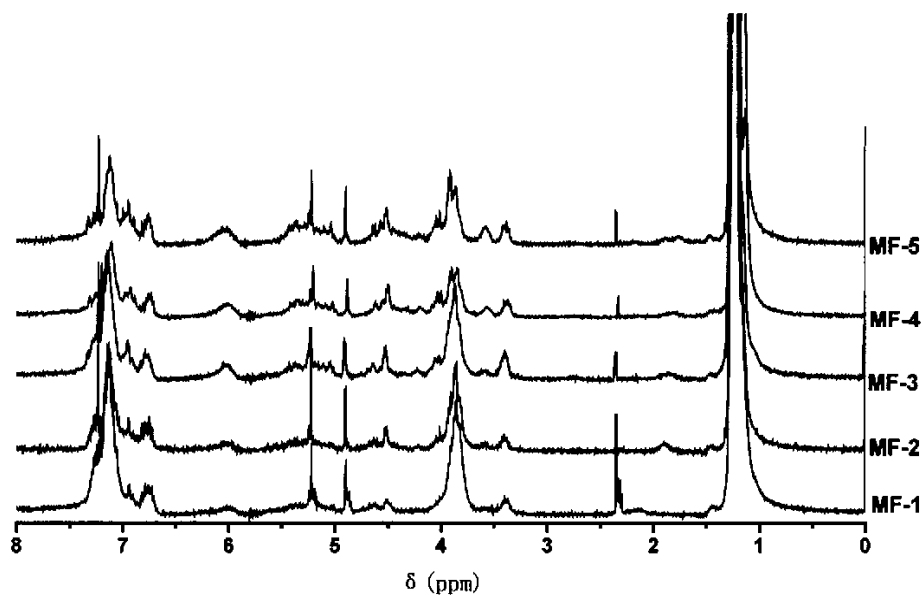


图 2-12 MF 系列树脂的 ^1H -NMR 图

Fig2-12 ^1H -NMR spectra of MF resin

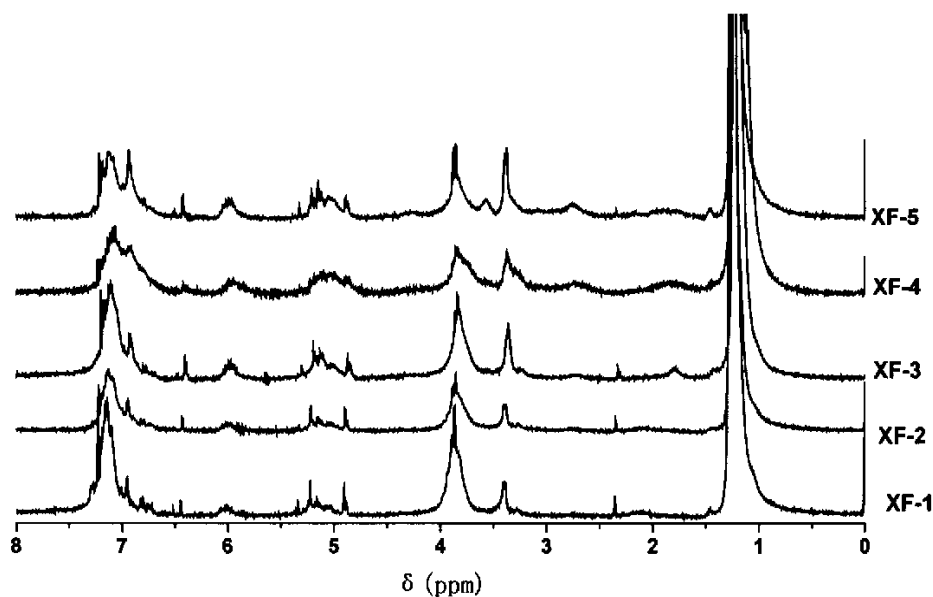


图 2-13 XF 系列树脂的 ^1H -NMR 图

Fig2-13 ^1H -NMR spectra of XF resin

图 2-12、2-13 分别是 MF 系列树脂和 XF 系列树脂的 $^1\text{H-NMR}$ 图, 从图中可见从 M(X)F-1 到 M(X)F-5, 树脂中 Ha, b, c, d 的峰强均有变化。为了定量得到树脂中烯丙基含量, 我们对谱图中各峰进行积分。位于 1.20ppm 处的对叔丁基团中的 CH_3 没有信号干扰, 因此本文中它以它作为基准对其它峰进行积分。从图 2-10 中可见, Ha,b,c,d 均可用于计算烯丙基含量, 但是从谱图上看, 只有 Hb 的信号峰是孤立的, 不受到干扰^[69], 所以我们采用对 Hb 积分来计算树脂中烯丙基含量。表 2-3 列出了 MF 系列树脂中 Hb 的积分面积数据。表 2-4 列出了 XF 系列树脂中 Hb 的积分面积数据。

表 2-3 MF 系列树脂中 Hb 的相对积分面积

Table2-3 Integral proportion of Hb in MF resin

	MF-1	MF-2	MF-3	MF-4	MF-5
相对积分面积	0.01811	0.02698	0.03230	0.05609	0.06200

注: 以 1.20 ppm 处的对叔丁基团中的 CH_3 为基准。

表 2-4 XF 系列树脂中 Hb 的相对积分面积

Table2-4 Integral proportion of Hb in XF resin

	XF-1	XF-2	XF-3	XF-4	XF-5
相对积分面积	0.01927	0.02517	0.03188	0.05076	0.05232

注: 以 1.20 ppm 处的对叔丁基团中的 CH_3 为基准。

从表 2-3 和表 2-4 的数据可以看出, M(X)F-1 到 M(X)F-5, 树脂中 Hb 的积分面积增加, 说明树脂中烯丙基含量是增加的。

2.3.3 紫外光谱

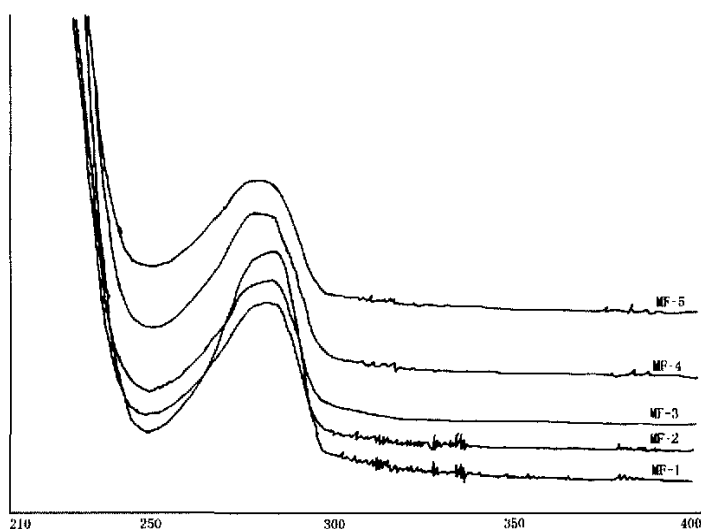


图 1-14 MF 系列树脂的紫外光谱

Fig1-14.Ultraviolet spectra of MF resin

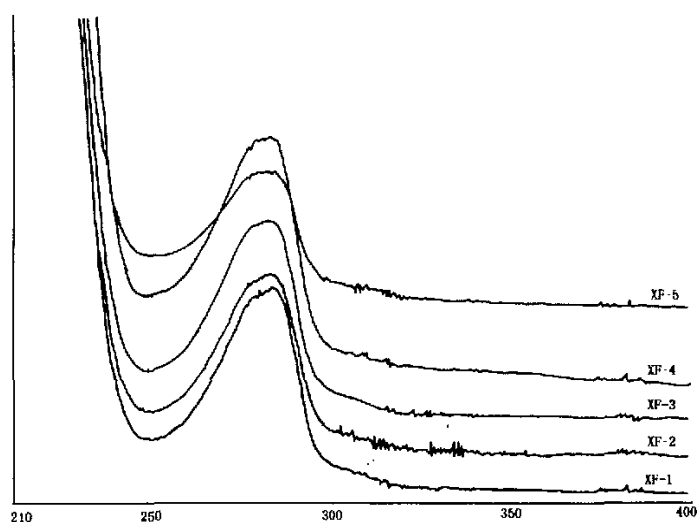


图 1-15 XF 系列树脂的紫外光谱

Fig1-15.Ultraviolet spectra of XF resin

图 1-14 是 MF 系列树脂的紫外光谱，图 1-15 是 XF 系列树脂的紫外光谱。通过光谱分析表明，对叔丁基酚的最大吸收峰在 276nm 处，由于生成树脂后苯环邻位被取代，吸收峰将产生深色移动^{[73][74]}，MF 系列树脂在 282nm 处左右呈现较强的苯环吸收峰，XF 系列在 284nm 处出现最大吸收峰。XF 系列树脂由于在端 2 一位引入了烯丙基团，使吸收峰红移效果比 MF 系列更大，因此 XF 的最大吸收峰也比 MF 大。

2.3.4 GPC 分析

为了探讨烯丙基引入及重排后对酚醛树脂分子量及分子量分布的影响，采用 GPC 对 BF，MF-2 树脂和 XF-2 树脂进行分析。表 2-2 是这三种树脂的 GPC 结果。

表 2-5 对叔丁基酚醛、MF-2、XF-2 的 GPC 数据

Table 2-5 GPC data of para-t-butyl phenolic,MF-2 and XF-2

	保留时间(s)	Mn	Mw	Mw/Mn
BF	29.31	536	1580	2.948
MF-2	29.41	440	1359	3.090
XF-2	29.01	676	3207	4.451

从表中可见，BF，MF-2 和 XF-2 的保留时间都差不多。MF-2 的 Mn 值小于未改性酚醛，这可能是因为 MF-2 中极性酚羟基含量较小，非极性烯丙基含量较大，对

非极性的聚苯乙烯色谱柱产生吸附效应造成的。对叔丁基树脂反应生成 MF-2 后 M_w 没有明显变化, 因此本文中认为在这过程中树脂没有发生缩聚反应或断链行为。

XF-2 的重均分子量 M_w 和分子量分布指数比未改性酚醛明显增大, 因此可以认为在高温重排的同时, 部分树脂发生了缩合反应。

2.3.5 软化点

MF 系列树脂软化点见表 2-6, XF 系列树脂软化点见表 2-7。

表 2-6 MF 系列树脂软化点

Table2-6. Softening point of MF resin

BF	MF-1	MF-2	MF-3	MF-4	MF-5
120	110	101	92	77	76

注: 表中各软化点单位均为℃

从表 2-6 中可见, MF 系列树脂软化点均比对叔丁基酚醛低。这是因为 MF 系列树脂是在对叔丁基酚醛的酚羟基上引入烯丙基后得到的, 是烯丙基酚醚树脂。由于酚羟基被醚化, 树脂的内聚能降低, 软化点也就随之降低。从 MF-1 到 MF-5, 由于加入树脂中的烯丙基氯比例增大, 树脂中含有的烯丙基酚醚增多, 而酚羟基减少, 使得树脂软化点降低。

表 2-7 XF 系列树脂软化点

Table2-7. Softening point of XF resin

BF	XF-1	XF-2	XF-3	XF-4	XF-5
120	136	137	121	104	100

注: 表中各软化点单位均为℃

从表 2-7 可见, XF 系列的软化点普遍高于 MF 系列树脂, XF-1、XF-2 和 XF-3 的软化点甚至高于叔丁基酚醛树脂。因为 XF 树脂是 MF 树脂在高温下反应得到的, 按照 Claisen 重排规则, MF 树脂的烯丙基酚醚基团将重排到树脂端基酚的邻位, 生成 2-烯丙基酚醛树脂。重排后树脂中酚羟基含量增加, 内聚能增加, 因此 XF 树脂软化点高于 MF 树脂。

2.4 本章结论

1. 对叔丁基酚醛树脂在碱性条件、极性溶剂中可与烯丙基氯反应生成烯丙基对叔丁基苯基醚甲醛树脂, 反应只发生在树脂端羟基上。烯丙基对叔丁基苯基醚甲醛树脂经 Claisen 重排生成邻烯丙基对叔丁基酚醛树脂。

2. GPC 数据表明对叔丁基酚醛树脂进行烯丙基改性, 生成 MF 树脂时没有分子自聚或裂解反应; MF 重排生成 XF 树脂时发生部分缩合反应。
3. MF 系列树脂软化点低于未改性酚醛树脂, 而且从 MF-1 到 MF-5, 软化点逐渐降低, 这是因为 MF 系列中酚羟基含量减少, 树脂内聚能降低。XF 系列树脂软化点高于未改性酚醛树脂, 这是由于树脂中双键含量增多, 内聚能增加引起的。

第三章 树脂结构对胶料自粘性的影响

3.1 前言

在全钢子午胎产品设计中,胎圈部位、带束层边部等多处都使用粘性较好的薄胶片(0.8~2.5mm,宽度30~150mm)。其主要作用是:(1)使半成品部件在成型时保持良好的粘合;(2)使轮胎各部件界面有良好的刚性过渡;(3)防止裸露的钢丝帘线裁断端头在停放过程中吸湿而影响橡胶与金属粘合力。如果薄胶片出现不粘问题,则会导致胎坯成型时窝藏空气,影响成品质量。为了保证胶片具有足够的粘性,必须在胶料中加入具有长效增粘能力的树脂。

Koresin 树脂具有长效增粘能力,据分析主要是因为其结构中带有端基双键和强极性的酚羟基^[17]。MF 系列树脂是用烯丙基氯与对叔丁基酚醛树脂反应得到的烯丙基对叔丁基苯醚甲醛树脂,XF 系列树脂是 MF 树脂经过 Claisen 重排后得到的端 2-位上带有烯丙基的邻烯丙基对叔丁基酚醛树脂。两类树脂中酚羟基含量不同,但是对应树脂的烯丙基含量相同。各系列中不同型号的树脂烯丙基含量不同。究竟酚羟基和双键在树脂的增粘中起的作用如何,在本章中将通过比较 MF 系列和 XF 系列,及各系列内各型号树脂的增粘能力来说明。

由于半成品橡胶在进行下一步加工前都会放置一段时间,因此增粘树脂不仅要提供胶料高的初始自粘强度,还要求长效增粘,并且在湿热老化条件下持续增粘。本章中将对 MF 系列、XF 系列树脂分别在不同暴气条件,不同老化条件下进行粘性测试,以判断其增粘能力能否达到轮胎使用要求。

增粘效果通常采用测试粘合强度来判断。橡胶加工中测定胶料自粘性的方法有皮卡普法、布西法和 T-型剥离法,皮卡普法适用于生产管理中,布西法适用于实验室内使用,我国普遍采用 T-型剥离法(见图 3-1),本实验即使用这种方法。

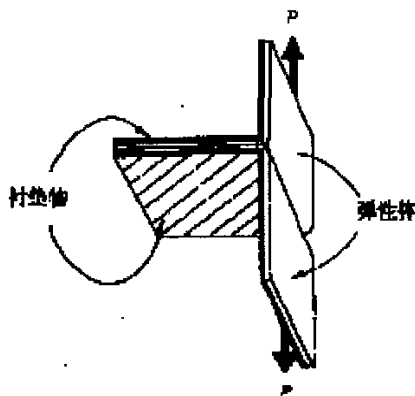


图 3-1 测定自粘性的 T-型剥离法示意图

Fig.3-1T-peel method to mensurate tackiness of compounds

本章试验胶料配方为轮胎厂提供模拟轮胎配方。

3.2 实验部分

3.2.1 原材料及基本配方

3.2.1.1 原材料

天然橡胶：马来西亚产, 牌号 SMR10。

丁苯橡胶：兰州石化公司合成橡胶厂，牌号 1502。

高耐磨炉法炭黑：上海炭黑厂，牌号 N330。

203 树脂：山西太原有机化工厂生产。

204 树脂，山西太原有机化工厂生产。

Koresin 树脂：德国 BASF 公司生产。

XF 系列树脂：自制。

MF 树脂：自制。

3.2.1.2 基本配方

天然橡胶 30 ； 丁苯橡胶 70 ； 炭黑 50 ； 树脂 变量。

3.2.2 试样制备

3.2.2.1 混炼

按照基本配方将天然橡胶、丁苯橡胶和 N-330 在密炼机中混炼至均匀。

3.2.2.2 热炼

将上步得到的炭黑混炼胶在 XK-160 开炼机(广东湛江机械厂产)上薄通 2 遍，然后放宽辊距到适当位置，加入树脂，打三角包，再薄通 2 遍；到热炼机上于 150℃ 热炼至树脂完全混入橡胶中；再到开炼机上薄通 2 遍；再热炼；再到开炼机上出片。

3.2.2.3 出片

调整开炼机辊距，出片，胶片厚度调至 2mm 左右。将胶片晾挂，注意保持贴辊面干净。待胶片完全冷却，将贴辊面贴在一块干净的聚酯薄膜上，在胶片另一面贴上医用胶布。

3.2.2.4 制样

将上步制得的胶片剪成 180mm×25mm×2mm 的试片，每组配方取 5 个平行样。

3.2.3 分析测试

3.2.3.1 自粘性能测试

测试在日本岛津 AG-1 型电子拉力机上进行, 采用 T 型剥离法, 拉伸速度为 100mm/min, 取最大拉伸强度作为胶料的粘合强度值, 单位: $\text{KN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

3.2.3.2 暴气试验

轻轻揭去试片表面聚酯薄膜, 留下约 30mm 用于夹持。将试片放在相对湿度为 42%, 温度为 22℃ 的干净环境下, 分别暴气 1 天, 3 天和 7 天后, 按 3.2.3.1 的方法测定试样粘合强度。

3.2.3.3 湿热老化试验

将揭去聚酯薄膜的试片放在相对湿度为 90%, 温度为 27℃ 的环境下, 停放 72 小时后, 按照 3.2.3.1 的方法测定试样粘合强度。

3.2.3.4 热老化试验

将揭去聚酯薄膜的试片置于 80℃ 的老化箱内 2 小时, 取出, 待完全冷却后按 3.2.3.1 的方法测定试样粘合强度。

3.3 结果与讨论

3.3.1 烯丙基含量对增粘的影响

从第二章可知各型号的 MF 系列树脂和 XF 系列树脂烯丙基含量不同。我们将 MF 系列树脂和 XF 系列树脂分别按 3 份加入到橡胶中按上述办法制备混炼胶并测自粘强度, 结果分别见图 3-2 和图 3-3。

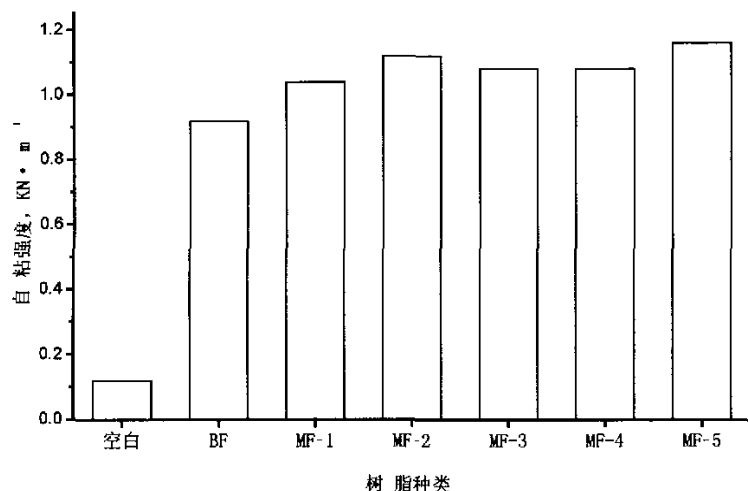


图 3-2 MF 树脂中烯丙基含量与胶料初始自粘强度的关系

Fig3-2. Tackiness dependence of allyl content in NR/SBR/XF resin compounds

从图中可见, NR/SBR/MF 体系和 NR/SBR/XF 体系的自粘强度均远高于

NR/SBR/BF 体系。根据扩散理论^[33], 橡胶自粘主要是因为胶料表面的聚合物链段扩散进入另一与之贴合的胶料中, 在两胶料界面间形成了交联网络。由于 MF 和 XF 树脂都含有烯丙基团, 和胶料相容性好, 扩散进入对方胶料的能力比较好, 因此增粘能力比未改性的 BF 树脂强。另外, 由图中可见, 从 M(X)F-1 到 M(X)F-5, 胶料自粘强度上升, 这是因为树脂中烯丙基含量增加, 树脂对橡胶的增粘作用增强。

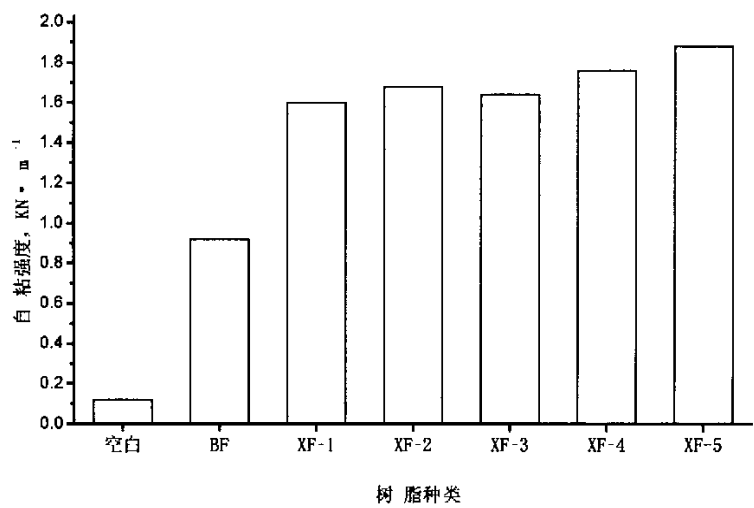


图 3-3 XF 树脂中烯丙基含量与胶料初始自粘强度的关系

Fig3-3.Tackiness dependence of allyl content in NR/SBR/XF resin compounds

3.3.2 酚羟基含量对增粘能力的影响

表 3-2 MF 系列树脂增粘橡胶体系的初始自粘强度

Table3-2 Original tackiness of NR/SBR/MF resin compounds

	空白	BF	MF-1	MF-2	MF-3	MF-4	MF-5
自粘强度,KN·m ⁻¹	0.12	0.92	1.04	1.12	1.08	1.08	1.16

表 3-3 XF 系列树脂增粘橡胶体系的初始自粘强度

Table3-3 Original tackiness of NR/SBR/XF resin compounds

	空白	BF	XF-1	XF-2	XF-3	XF-4	XF-5
自粘强度,KN·m ⁻¹	0.12	0.92	1.6	1.68	1.64	1.76	1.88

表 3-2 和表 3-3 分别是 MF 系列和 XF 系列树脂增粘橡胶体系的初始自粘强

度。从表中可以看出, XF 系列树脂的增粘能力高于相应 MF 系列树脂。根据吸附理论^[30], 增粘剂中极性酚羟基增多将会使吸附能增强, 提高自粘强度。XF 系列是端 2-位带有烯丙基团的对叔丁基酚醛树脂, 是 MF 系列经过 Claisen 重排后得到的, 因此所含酚羟基数量比 MF 系列多, 增粘能力增强。同时, XF 系列中烯丙基含量与 MF 树脂相比并不减少, 因此与橡胶的相容性也很好。所以 XF 树脂的增粘能力比较高。

3.3.3 树脂用量对增粘的影响

为了探讨本课题中 XF 系列树脂对橡胶的最佳加入量, 选择 XF-4 树脂按不同比例(分别为 1 份, 3 份, 5 份, 7 份)加入橡胶中混炼, 制样, 测试橡胶自粘性能。图 3-4 为暴气一天后橡胶自粘强度与树脂加入量的关系。

树脂对橡胶的增粘行为归因于橡胶表面层间锚合的树脂分子所形成的氢键网络, 如果橡胶中增粘树脂含量太低, 则不能形成有效氢键网络。根据文献可知, 这个最低量是 0.75 份^[36]。本实验中最低加入量为 1 份。酚醛树脂因为氢键作用自身具有内聚结构, 但热炼过程中温度超过树脂软化点, 树脂内聚结构被破坏而熔化。待树脂熔化后, 塑化了的橡胶就作为一种流动载体将增粘剂分子均一分布于胶料中, 并部分带出表面。当胶片相互接触时, 在界面处形成氢键网络, 使胶片粘合在一起。因此随着树脂加入量的增加, 橡胶自粘强度会增加。但是存在一个最佳份量, 超过这个分量树脂的增粘效果将会下降。按照吸附-扩散理论^[26], 为了达到最大自粘强度, 需要一个最佳的橡胶表面极性, 因此存在一个最佳树脂加入量。从图 3-4 可以看出, 对于本实验橡胶体系的最佳树脂加入量为 5 份。

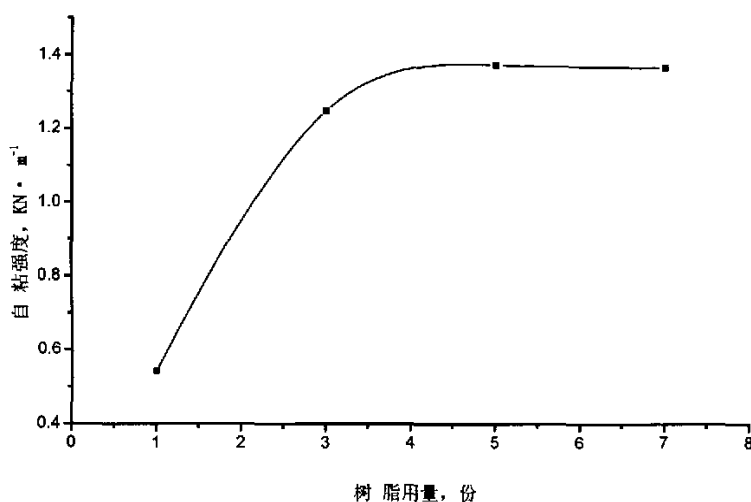


图 3-4 树脂用量与自粘强度的关系

Fig3-4. Tackiness dependence of resin content in NR/SBR/XF resin compounds

由于树脂为热塑性树脂，且分子中烷基的支化程度高，与橡胶相容性好，对橡胶有增塑作用，因此在橡胶中加入过多的树脂会造成橡胶在混炼时粘辊，给加工带来不便。所以橡胶中树脂的加入量以 5 份最佳。

3.3.4 暴气时间对增粘的影响

在轮胎生产中，混炼胶出片后一般会存放一段时间再进入下一步工序，这就需要胶料在暴气一段时间后仍具有较好的自粘能力。

树脂在胶料中并非完全相容，在胶料暴气过程中树脂会逐渐向表面迁移，试样表面聚集的树脂增多。图 3-5 表现了不同用量的 XF-4 树脂加入橡胶后，暴气时间对自粘强度的影响。从图中可见，暴气 3 天和 7 天的树脂自粘强度均高于暴气 1 天的试样，同时暴气 7 天后的试样自粘强度低于暴气 3 天的试样。一方面，这可能是因为长时间暴露在空气中使胶料表面吸水增多，降低界面分子结合能力；另一方面，暴露在空气中树脂表面的增粘树脂会被氧化，酚羟基被氧化成醌基，参与形成氢键网络的羟基减少，胶料自粘强度降低。

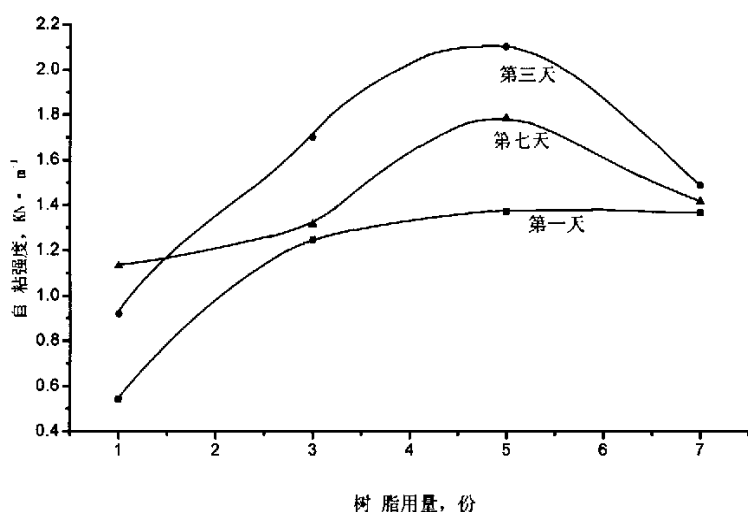


图 3-5 不同暴气条件下树脂用量对橡胶自粘强度的影响

Fig3-5. Tackiness dependence of resin content in NR/SBR/XF resin compounds in different weather condition

从图中可以看到，暴气 3 天和 7 天的胶料在树脂加入量为 7 份的时候自粘强度明显低于 5 份。这是因为树脂加入橡胶中并不能完全相容，从前面分析可知，加入 5 份树脂时，树脂在橡胶中的相容性最好，橡胶表面达到最佳极性，此时增粘效果最好。当加入 7 份时，不相容的树脂迁出至橡胶表面，由于树脂大量聚集，在暴气过程中树脂间相互形成氢键网络而结团，当两胶料表面相互接触时用于增

粘的氢键就减少了，因此自粘强度下降。

3.3.5 老化对增粘的影响

3.3.5.1 各种树脂在不同老化条件下的增粘强度

为了评价各种树脂在不同老化条件下的增粘强度，我们选用 XF 系列和 MF 系列树脂及其它市售增粘树脂按 3 份加入橡胶中，分别在 100℃ 下热氧老化 2 小时，90% 相对湿度下湿热老化 72 小时，得到数据列于表 3-3。

表 3-3 不同树脂增粘的橡胶在不同老化条件下的自粘强度

Table3-3 Tackiness of NR/SBR/tackifiers compounds in different aging condition

树脂	初始自粘强度 $\text{KN} \cdot \text{m}^{-1}$	热老化后自粘强度 $\text{KN} \cdot \text{m}^{-1}$	湿热老化后自粘强度 $\text{KN} \cdot \text{m}^{-1}$
空白	0.12	3.52	0
BF 树脂	0.92	4.2	0.36
203 树脂	1.12	拉不开	0.52
204 树脂	1.56	4.48	0.8
Koresin	1.76	拉不开	0.96
MF-1	1.04	4.44	0.6
MF-2	1.12	5.32	0.52
MF-3	1.08	5.2	0.76
MF-4	1.08	4.4	0.84
MF-5	1.16	拉不开	0.64
XF-1	1.8	拉不开	0.84
XF-2	1.68	拉不开	0.96
XF-3	1.64	拉不开	0.88
XF-4	1.76	拉不开	1.04
XF-5	1.88	拉不开	1.2

从表中可以看到热氧老化后所有胶料的自粘强度均提高。XF 系列树脂, 203 树脂和 Koresin 增粘的橡胶试片甚至出现拉不开的现象（粘合强度超过试样本身的强度）。在测试自粘强度的剥离实验中我们发现，试片表面仅有部分区域遭到破坏，可见两试片表面只有部分接触，这在文献中也有详细论述^[57]。在实验中我们发现经过热氧老化后的胶片当冷却到室温时比未老化试样软，表面变得更粘，这是因为热氧老化过程中树脂因扩散作用在橡胶中的分散程度提高，使胶料变得更软；另一方面，在热作用下，橡胶分子松弛速度加快，使胶片表面更加平整光滑，在相同条件下制样时，两个胶片间贴合面积增多，能够产生自粘氢键网络的区域增大，自粘强度增强。

湿热老化后所有胶料自粘强度大大降低，均低于初始粘性，这是因为丁苯橡

胶中含有酸性盐,在高湿度下橡胶表面会吸水,从而会降低界面间分子结合能力,导致胶料自粘强度降低。湿热老化后,没有加入增粘树脂的胶料完全失去自粘能力。加入未改性酚醛树脂的胶料自粘强度显著下降,只有 $0.009 \text{ KN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。其它各种树脂增粘的橡胶自粘强度也有较大下降,但 XF 系列增粘的橡胶自粘强度保持较好,与以耐湿热老化著称的 Koresin 树脂相当。说明 XF 系列树脂具有耐湿热增粘能力。

综合看来,无论哪种老化条件,XF 型增粘树脂的增粘能力都很出色,可与 Koresin 树脂媲美。

3.3.5.2 不同老化条件下树脂用量对增粘的影响

图 3-6 是 XF-4 按不同用量加入橡胶后,在热氧和湿热老化下橡胶的自粘强度。由图中可见,随着树脂用量增加,湿热老化后胶料自粘强度上升,到树脂用量为 5 份时,强度上升到最大值,然后自粘值又有所下降。这是因为树脂在胶料中形成增粘氢键网络时存在一个最佳胶料表面极性^[36],根据 3.3.3 的分析,树脂用量为 5 份时,胶料表面达到这个最佳表面极性。热氧老化后,随着树脂用量增加,胶料自粘强度一直上升。热氧老化后,树脂与橡胶的相容性更好,橡胶变得更软,试样发生粘合的面积增多。由于经过热氧老化,分布于橡胶表面的树脂重新溶入橡胶中,因此这时产生最大粘合强度的树脂用量向高用量方向发展。

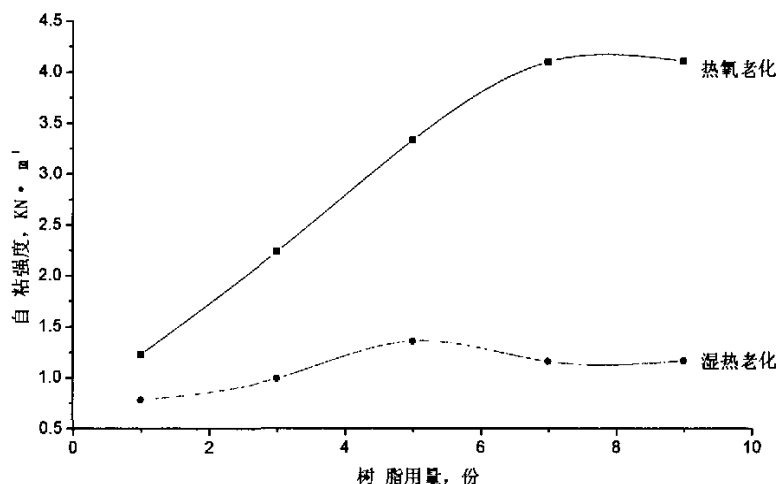


图 3-6 不同老化条件下树脂用量与自粘强度的关系

Fig3-6. Tackiness dependence of resin content in NR/SBR/XF resin compounds in different aging condition

3.4 本章结论

1. 研究了烯丙基含量和酚羟基含量对树脂增粘的影响。结果表明,树脂中随着烯

丙基含量增加，树脂与橡胶的相容性增强，因此增粘作用增强。酚羟基的极性能明显增加树脂的增粘能力。XF 树脂中由于酚羟基和烯丙基含量都比较高，因此树脂的增粘能力比较强，特别是烯丙基含量高的 XF-5 树脂，初始增粘能力是 BF 树脂的 2 倍以上。

2. 树脂使橡胶增粘存在一个最佳用量，对于本实验胶料体系，MF 系列树脂和 XF 系列树脂的最佳用量都为 5 份，超过 5 份，胶料自粘强度下降。

3. 研究了暴气条件对增粘的影响。随着暴气时间的增长，迁移到胶料表面的树脂增多，橡胶表面极性增加，暴气 3 天的胶料自粘强度高于暴气 1 天的胶料。暴气 7 天后胶料的自粘强度低于暴气 3 天的胶料，主要由于长时间暴气使胶料表面的酚羟基被氧化，同时胶料表面吸水量增大，不利于形成氢键网络。

4. 热老化 ($80^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}$) 后，胶料自粘强度均有上升，这是热氧老化过程中扩散作用使树脂在橡胶中的分散程度提高，胶料变得更软；另一方面，在热作用下，橡胶分子松弛速度加快，使胶片表面更加平整光滑，在相同条件下制样时，两个胶片间贴合面积增多，能够产生自粘氢键网络的区域增强，自粘强度增强。湿热老化后胶料自粘强度降低，主要是由于胶料表面吸水后使界面分子结合能力降低。综合看来，无论哪种老化条件，XF 型增粘树脂的增粘能力都很出色。

第四章 树脂对橡胶加工性能 及物理机械性能的影响

4.1 前言

使用增粘树脂不仅能提高混炼胶自粘性和成型粘性，而且在混炼操作中起软化剂作用，在压延操作中起增塑剂作用，在硫化过程中使胶料具有良好的流动性。增粘树脂能降低胶料门尼粘度，使胶料中填料混合更均匀，更容易加工。本章将讨论树脂种类和用量对胶料门尼粘度的影响。

好的增粘树脂不仅要有强的粘着性及增粘持久性，而且不能影响胶料硫化及硫化胶物理性能。酚醛树脂中的酚羟基呈弱酸性，可与硫或硫化促进剂作用，降低硫化速度，使交联网络密度下降。本章将探讨对叔丁基酚醛树脂（BF 树脂）、对叔丁基烯丙基苯基醚甲醛树脂（MF 树脂）和邻烯丙基对叔丁基酚醛树脂（XF 树脂）对胶料硫化参数、表观交联密度和物理机械性能的影响，同时也将评价树脂用量对以上各种性能的影响。

4.2 实验部分

4.2.1 原材料

天然橡胶：马来西亚产，牌号 SMR10。

丁苯橡胶：兰州石化公司合成橡胶厂，牌号 1502

高耐磨炉法炭黑：上海炭黑厂，牌号 N330。

对叔丁基酚醛树脂（BF 树脂）：自制

对叔丁基烯丙基苯基醚甲醛树脂（MF 树脂）：自制

邻烯丙基对叔丁基酚醛树脂（XF 树脂）：自制

其它配合剂均为国产橡胶工业使用常用原材料。

4.2.2 实验配方

天然橡胶 30；丁苯橡胶 70；高耐磨炭黑 50；氧化锌 5；硬脂酸 1.5；硫黄 2.0；促进剂 CZ 1.2；防老剂 4020 1.5；树脂为变量。

4.2.3 试样制备

4.2.3.1 密炼

按照基本配方将天然橡胶，丁苯橡胶，高耐磨炭黑在密炼机中混炼至均匀。

4.2.3.2 热炼

将上步得到的炭黑混炼胶在开炼机(广东湛江机械厂产)上薄通 2 遍，然后放

宽辊距到适当位置,加入树脂,打三角包,再薄通 2 遍;到热炼机上于 150℃ 热炼至树脂完全混入橡胶中;再到开炼机上薄通 2 遍;再热炼;再到开炼机上出片。

4.2.3.3 混炼

将 4.2.3.2 中得到的混炼胶在 XK-160 开炼机(广东湛江机械厂产)上薄通 2 遍,然后放宽辊距到适当位置,按顺序加入配合剂,打三角包,再薄通 2 遍,放宽辊距,出片。

4.2.3.4 硫化

2±0.2mm 的硫化胶片在 25 吨电热平板硫化机(上海第一橡胶机械厂)上模压制成。硫化条件:150℃。硫化时间:由美国 ALPHA TECHNOLOGIES 公司 RPA2000 橡胶加工分析仪测得。

4.2.4 测试与表征

4.2.4.1 物理机械性能测试

硫化胶试片的力学性能测试在日本岛津(SHIMADZU)公司 AG-1 型电子万能试验机上进行,横梁速度为 500mm/min,按 GB/T528-1999 测定硫化胶试片的定伸应力,拉伸强度,扯断伸长率,扯断永久变形和应力-应变曲线;按 GB/T529-1999 测定撕裂强度;采用国产 HS-74A 型橡胶硬度计,按 GB/T531-1999 测定邵尔 A 型硬度。

4.2.4.2 耐热空气老化性能测定

按 GB/T3512-2001 执行,采用 GT-7017-M 型电热恒温老化箱(广东东莞高铁检测仪器有限公司),老化条件为 100℃×24 小时。

4.2.4.3 表观交联密度测定

采用平衡溶胀法,将已知质量(m_a)的试样在室温下置于环己烷中溶胀至平衡后,取出试样并快速用滤纸擦拭干试样表面的溶剂,立即称量溶胀后试样的质量(m_b)。按式 4-1 计算硫化胶的表观交联密度(V_r)。

$$V_r = \frac{1}{1 + (m_b/m_a - 1) \frac{\rho_r}{\alpha \rho_s}} \quad (\text{式 4-1})$$

式中, ρ_r 为生胶的密度; ρ_s 为溶剂的密度; α 为生胶的质量分数; m_a 为溶胀前试样的质量; m_b 为溶胀后试样的质量。

4.2.4.4 RPA 分析

采用美国 ALPHA TECHNOLOGIES 公司 RPA2000 橡胶加工分析仪对混炼胶进行硫化参数测定。温度 150℃, 频率 100cpm, 应变振幅 0.5deg, 时间 20min。

4.2.4.5 门尼粘度测试

未硫化橡胶门尼粘度用高铁 GT-7080-52 型门尼粘度仪测定,按照 GB/T1232-92

执行，转子类型：38.10mm 大转子；试验温度：100℃，预热时间：1min；转子转动时间：4min。

橡胶胶料初期硫化特性测定在高铁 GT-7080-52 型门尼粘度仪上进行，按照 GB/T1233-92 执行，转子类型：38.10mm 大转子；测试温度：130℃，预热时间：1min。

4.3 树脂对橡胶加工性能的影响

4.3.1 树脂种类对橡胶门尼粘度的影响

混炼胶门尼粘度过高，橡胶大分子扩散能力差，填料在橡胶中分散不均匀，同时压出的胶片表面容易出现麻面、烂洞现象^[57]。由于增粘树脂都是热塑性树脂，加入橡胶中还起增塑剂作用，因此加入增粘树脂的橡胶门尼粘度下降。对于 SBR，低门尼粘度有利于增进自粘性^[10]。表 4-1 和 4-2 分别列出了 NR/SBR/空白、NR/SBR/BF、NR/SBR/MF 和 NR/SBR/XF 胶料的门尼粘度值。从表中可见，加入 BF 树脂后，NR/SBR 并用胶的门尼粘度显著下降。这是因为 BF 是低分子量的树脂（Mn=536），且为热塑性树脂，因此在胶料加工过程中起增塑的作用，使胶料门尼值降低。NR/SBR/MF 和 NR/SBR/XF 胶料门尼值比 NR/SBR/BF 低，这是因为，MF 和 XF 树脂中引入了烯丙基，树脂与二烯类橡胶相容性增强，增塑能力更好。

表 4-1 NR/SBR/空白、NR/SBR/BF 和 NR/SBR/MF 胶料的门尼粘度

Table4-1 Mooney point of NR/SBR/blank、NR/SBR/BF and NR/SBR/MF compounds

	空白	BF	MF-1	MF-2	MF-3	MF-4	MF-5
ML (1+4) 100℃	64.7	58.2	53.2	55.7	56.7	57.6	57.8

注：树脂用量均为 3 份

表 4-2 NR/SBR/空白、NR/SBR/BF 和 NR/SBR/XF 胶料的门尼粘度

Table4-2 Mooney point of NR/SBR/blank、NR/SBR/BF and NR/SBR/XF resin compounds

	空白	BF	XF-1	XF-2	XF-3	XF-4	XF-5
ML (1+4) 100℃	64.7	58.2	52.2	52.9	52.9	54.4	54.7

注：树脂用量均为 3 份

4.3.2 树脂用量对胶料门尼粘度的影响

为了探讨树脂加入量对胶料门尼粘度的影响，我们将 XF-4 树脂分别按 1 份，3 份，5 份，7 份和 9 份加入胶料中，测试各胶料的门尼粘度，结果见表 4-3。

表 4-3 树脂加入量对胶料门尼粘度的影响

Table 4-3 Effect of resin content on NR/SBR/resin compounds

	空白	1 份	3 份	5 份	7 份	9 份
ML (1+4) 100℃	64.7	55.6	51.6	46.6	43.4	41.4

由于树脂加入胶料中增加了橡胶分子流动和扩散能力，因此增加树脂的加入量会降低门尼值。从表 4-3 可见，随着树脂加入量增加，胶料门尼粘度明显下降。但是门尼值过低，混炼时胶料容易粘辊，在子午胎薄胶片的生产中造成胶片拉伸变形，尺寸不稳定，影响产品质量。因此胶料门尼值不宜过低。

4.3.3 树脂种类对硫化特性的影响

酚醛树脂加入橡胶中，主要会发生三种反应：1. 树脂与硫黄反应，发生自聚。对位烷基酚醛树脂与硫反应生成硫代二聚体，反应如图 4-2。由于体系中的硫与树脂发生反应而消耗，因此会使硫化速度减慢，交联网络密度降低。2. 树脂在橡胶分子上接枝。酚醛树脂通过硫接枝在橡胶分子上，这种情况下，体系中的硫也被消耗，同样体系中的硫黄交联网络密度下降。3. 与橡胶交联，提高交联密度。

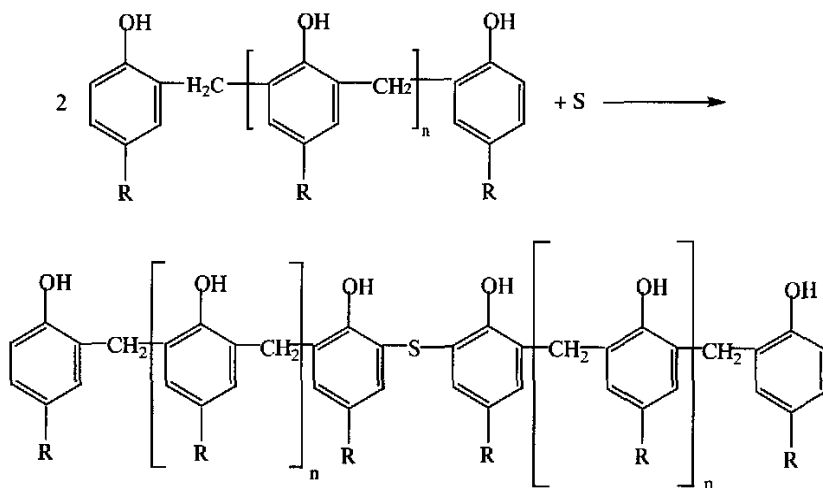


图 4-1 酚醛树脂与硫的反应

Fig.4-1 Reaction between phenol resin and sulfur

为了评价树脂和树脂用量对胶料硫化性能的影响，我们采用门尼粘度计法测定胶料焦烧时间 T_5 ，最低门尼值和硫化速度 Δt_{30} ，同时采用 RPA 测定最小弹性转矩 $\text{Min } S'$ ，最大弹性转矩 $\text{Max } S'$ ，焦烧时间 T_{10} 和正硫化时间 T_{90} 。

4.3.3.1 BF 树脂对胶料硫化特性的影响

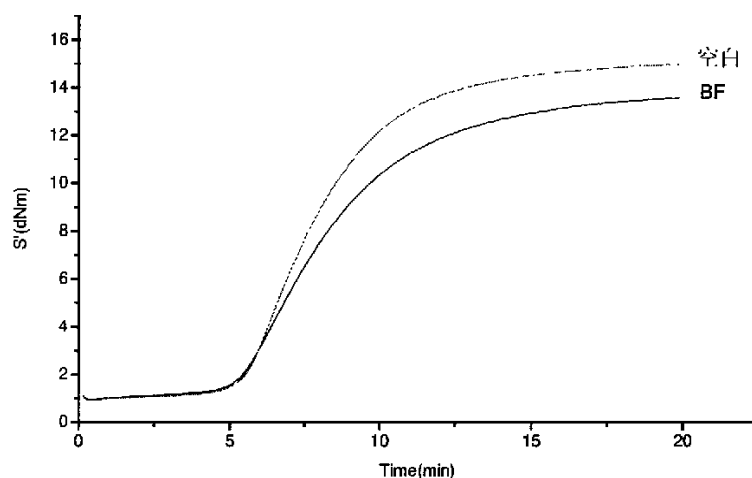


图 4-2 150℃时 NR/SBR/BF 和 NR/SBR/空白胶料的硫化曲线

Fig.4-2 Rheometry curves of NR/SBR/BF compounds and NR/SBR/blank compounds at 150℃

表 4-4 NR/SBR/BF 和 NR/SBR/空白胶料的硫化特性参数

Table4-4 Curing characteristic parameters of NR/SBR/BF compounds and NR/SBR/blank compounds

	门尼焦烧		硫化参数				
	T ₅ /min	Δt ₃₀ /min	MinS' /dNm	MaxS' /dNm	T ₁₀ /min	T ₉₀ /min	T ₉₀ -T ₁₀ /min
空白	22:54	3:58	0.91	14.97	5.70	11.81	6.11
BF	20:14	3:21	0.93	12.58	5.56	12.95	7.39

注：①BF 树脂用量为 3 份；②门尼焦烧在 130℃下测得，硫化仪参数在 150℃下测得。

图 4-2 是 NR/SBR/BF 树脂胶料和 NR/SBR/空白胶料在 150℃下的硫化曲线。表 4-4 是 NR/SBR/BF 树脂胶料和 NR/SBR/空白胶料在 150℃下的硫化特性参数。从图和表中可见，加入 BF 树脂后，胶料的最大转矩 MaxS' 减小、正硫化时间 T₉₀ 增加，硫化速度 (T₉₀-T₁₀) 变慢。这是因为 BF 树脂中含有大量酚羟基，能与少量的硫或硫化促进剂发生化学反应或物理吸附作用，降低交联网络密度。因此，BF 树脂对胶料的加工安全性不利。

4.3.3.2 MF 树脂对胶料硫化特性的影响

图 4-4 和表 4-5 分别为 150℃时 NR/SBR/MF 体系的硫化曲线和硫化特性参数。从表 4-5 中数据可见，NR/SBR/MF 体系与 NR/SBR/BF 体系相比，最大转矩 MaxS' 增加，正硫化时间 T₉₀ 缩短。NR/SBR/MF-5 体系正硫化时间比 NF/SBR/BF 体系提高了 1 分钟，几乎接近 NR/SBR/空白胶料，这在实际生产中是非常重要的。

与 BF 相比，MF 分子结构中引入烯丙基，同时酚羟基含量减少。由于树脂中酚羟基含量减少，对硫和硫化促进剂的消耗减少。另外由于烯丙基具有活性，硫化过程中，烯丙基双键能与硫发生反应，提高胶料交联密度^[63]。反应历程可能为：首先硫黄在高温下，硫的八环会发生均裂从而产生大量的自由基，硫黄自由基与烯丙基双键作用进行自由基加成反应，最终参与硫化交联网络，如图 4-3。

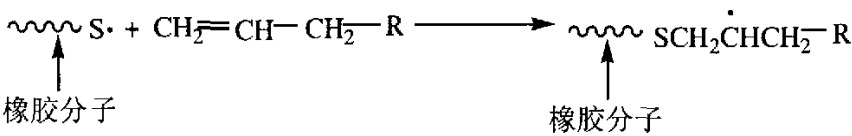


图 4-3 烯丙基对含硫橡胶体系的反应示意图

Fig.4-3 Mechanism of the vulcanization of rubber with allyl

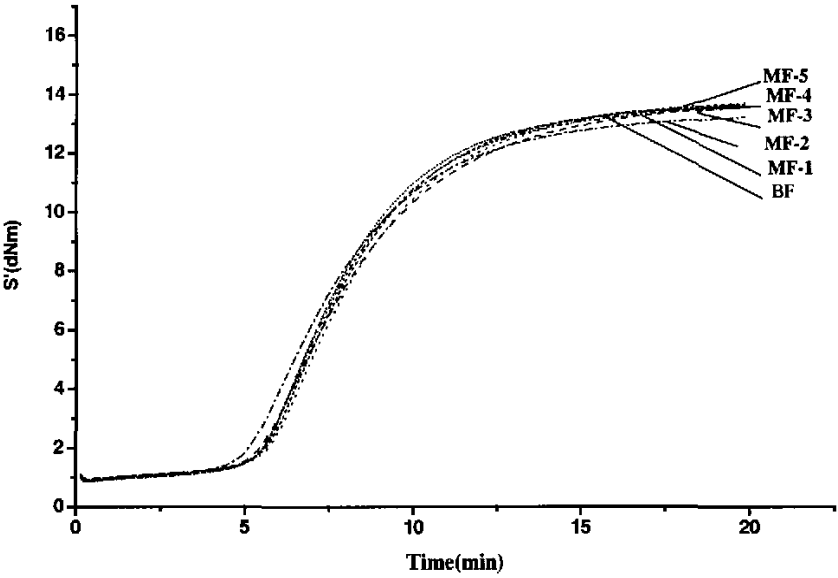


图 4-4 150℃时 NR/SBR/BF 和 NR/SBR/MF 树脂胶料的硫化曲线

Fig.4-4 Rheometry curves of NR/SBR/BF and NR/SBR/MF compounds at 150℃

表 4-5 NR/SBR/BF 和 NR/SBR/MF 胶料的硫化特性参数

Table4-5 Curing characteristic parameters of NR/SBR/BF and NR/SBR/MF compounds

	门尼焦烧				硫化仪参数		
	T_5 /min	Δt_{30} /min	MinS' /dNm	MaxS' /dNm	T_{10} /min	T_{90} /min	$T_{90}-T_{10}$ /min
BF	20:14	3:21	0.93	12.58	5.56	12.95	7.39
MF-1	19:34	3:29	0.92	13.11	5.22	12.74	7.52
MF-2	16:34	3:39	0.89	13.22	5.29	12.10	6.81
MF-3	19:59	3:20	0.86	13.58	5.61	12.22	6.61
MF-4	20:34	3:08	0.92	13.67	5.73	12.32	6.59
MF-5	21:13	3:19	0.85	13.59	5.62	11.93	6.31

注：①树脂用量均为 3 份；②门尼焦烧在 130℃ 下测得，硫化仪参数在 150℃ 下测得。

4.3.3.3 XF 树脂对硫化性能的影响

表 4-6 和图 4-5 分别为 150℃ 时 NR/SBR/XF 和 NR/SBR/BF 橡胶体系的硫化曲线和硫化特性参数。由图和表可见，与 NR/SBR/BF 体系相比，NR/SBR/XF 硫化胶料的最大弹性转矩 MaxS' 增加，硫化速度 ($T_{90}-T_{10}$) 加快，正硫化时间 T_{90} 减小。酚醛树脂加入橡胶中，由于树脂能与硫反应(如图 4-1)，消耗体系中的硫，造成橡胶体系交联程度不够。而 XF 系列通过 Claisen 重排后使树脂的端 2-一位上接入了烯丙基，由于树脂中邻位空位减少，消耗硫的机会减少，树脂对硫化的影响减小。另外，由于烯丙基具有活性，在硫黄和促进剂作用下可参与形成橡胶交联网络，提高交联网络密度。

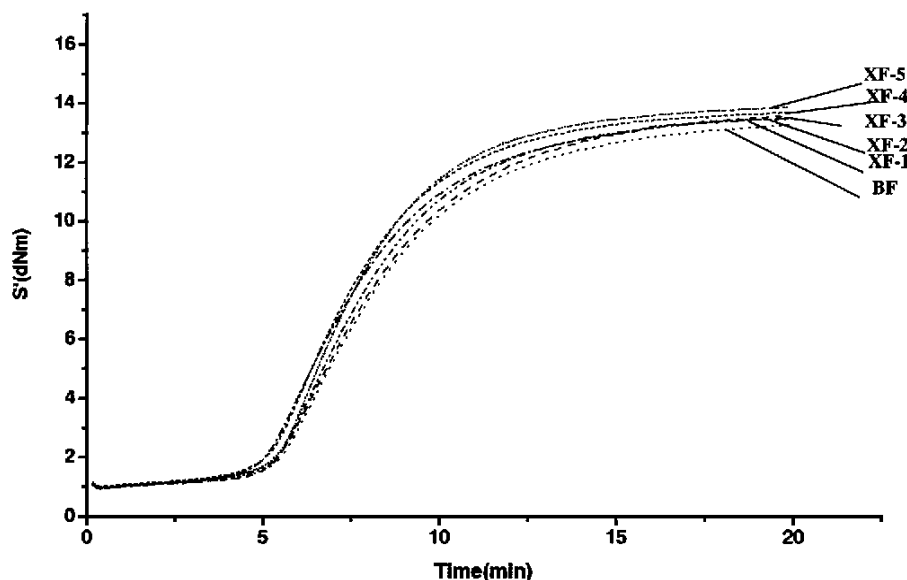


图 4-5 150℃ 时 NR/SBR/BF 和 NR/SBR/XF 胶料的硫化曲线

Fig.4-5 Rheometry curves of NR/SBR/BF and NR/SBR/XF compounds at 150℃

表 4-6 NR/SBR/BF 和 NR/SBR/XF 胶料的硫化特性参数

Table4-6 Curing characteristic parameters of NR/SBR/BF and
NR/SBR/XF compounds

	门尼焦烧				硫化仪参数				
	T5 /min	Δt_{30} /min	MinS' /dNm	MaxS' /dNm	T10 /min	T90 /min	T90-T10 /min	TS1 /min	TS2 /min
BF	20:14	3:21	0.93	12.58	5.56	12.95	7.39	5.39	5.93
XF-1	22:37	3:36	0.92	13.27	5.62	12.84	7.22	5.45	6.00
XF-2	17:09	4:09	0.95	13.48	5.19	12.22	7.03	5.02	5.56
XF-3	18:58	6:09	0.95	13.49	5.55	12.32	6.77	5.38	5.91
XF-4	17:05	3:40	1.01	13.68	5.30	11.70	6.4	5.10	5.66
XF-5	19:03	3:54	0.94	13.86	5.52	11.66	6.14	5.30	5.85

注：①树脂用量均为 3 份；②门尼焦烧在 130℃下测得，硫化仪参数在 150℃下测得。

XF 和 MF 树脂中特征基团为酚羟基和烯丙基，两者均对橡胶硫化交联网络的形成有一定影响。比较表 4-5 和表 4-6 中数据发现，MF 和 XF 中对应型号的树脂增粘橡胶体系最大转矩、正硫化时间和硫化速度都很接近。对应型号的树脂结构中 MF 比 XF 酚羟基含量少，烯丙基含量基本相同。因此可以认为烯丙基对橡胶交联网络的影响占主要地位。

XF 中如果烯丙基引入量少，只在树脂的一端引入了烯丙基双键，结果树脂只能在橡胶中接枝，而不能交联，只有当双键引入量达到一定程度，能够在树脂两端都有双键后，才能在橡胶中发生共交联，提高橡胶交联网络密度。因此从 XF-1 到 XF-5，树脂端基接上烯丙基数量增加，树脂与硫的自聚反应减少(图 4-1)，参与形成橡胶交联网络的分子增多，交联网络密度增加。

4.3.4 树脂用量对硫化特性的影响

表 4-7 NR/SBR/XF-4 树脂（变量）胶料的硫化特性参数

Table4-7 Curing characteristic parameters of
NR/SBR/XF resin(different content) compounds

树脂用量，份	焦烧门尼				硫化仪参数		
	T5/min	Δt_{30} /min	MinS'/dNm	MaxS'/dNm	T ₁₀ /min	T ₉₀ /min	T ₉₀ -T ₁₀
1	18:54	4:12	1.04	14.08	5.51	11.73	6.22
3	18:06	4:51	1.00	12.93	5.54	12.20	6.66
5	17:56	4:04	0.96	11.15	5.02	11.97	6.95
7	17:09	4:39	0.85	10.54	4.94	11.85	6.91
9	15:25	4:49	0.76	9.55	4.60	11.72	7.12

注：门尼焦烧在 130℃下测得，硫化仪参数在 150℃下测得。

表 4-7 是不同用量的 XF-4 树脂加入橡胶后对橡胶硫化特性参数的影响。从表可见,随着树脂加入量增加,胶料的门尼焦烧时间 T_0 缩短,最大弹性转矩 MaxS' 减小,正硫化时间 T_{90} 变化不大。由于树脂对胶料有增塑作用,随着树脂用量增大,对胶料增塑能力提高,因此胶料最大转矩减小。因为树脂中烯丙基具有活性,能与橡胶分子发生交联反应,随着树脂用量增加,体系中活性烯丙基增多,门尼焦烧时间缩短。

4.3.5 树脂对硫化橡胶表观交联密度的影响

采用平衡溶胀法可以测定硫化胶交联密度。测试时,溶剂渗至硫化胶中使之溶胀,溶胀程度随时间延长不断增大,直至交联网络中已延伸分子链的回缩力与溶胀力平衡为止。硫化胶交联密度与 V_r 相关,通常可以用 V_r 表征硫化胶的交联密度,称之为表观交联密度,计算公式如式 4-1 所示。

4.3.5.1 树脂种类对硫化橡胶表观交联密度的影响

表 4-8 和表 4-9 分别列出了 NR/SBR/空白、NR/SBR/BF、NR/SBR/MF 和 NR/SBR/XF 硫化胶的交联密度数据。从表中可见,NR/SBR/BF 硫化胶的交联密度比 NR/SBR/空白低。从前面的分析可知,由于 BF 树脂的酚羟基具有弱酸性,对硫化有影响,导致体系交联密度降低。

表 4-8 NR/SBR/空白、NR/SBR/BF 和 NR/SBR/MF 硫化胶的表观交联密度

Table 4-8 Apparent crosslinking density of NR/SBR/blank, NR/SBR/BF and NR/SBR/MF vulcaniztes

表观交联 密度	空白	BF	MF-1	MF-2	MF-3	MF-4	MF-5
V_r	0.2561	0.2423	0.2434	0.2439	0.2470	0.2472	0.2480

表 4-9 NR/SBR/空白、NR/SBR/BF 和 NR/SBR/XF 硫化胶的表观交联密度

Table 4-9 Apparent crosslinking density of NR/SBR/blank, NR/SBR/BF and NR/SBR/XF vulcaniztes

表观交联 密度	空白	BF	XF-1	XF-2	XF-3	XF-4	XF-5
V_r	0.2561	0.2423	0.2428	0.2431	0.2462	0.2475	0.2500

图 4-6 描述了 NR/SBR/BF 和 NR/SBR/XF 硫化胶的交联密度。XF 系列树脂是在 BF 树脂末位苯环的邻位上引入烯丙基团得到的,其酚羟基含量和 BF 树脂一样。XF 树脂中由于引入了烯丙基,能参与硫化并形成交联键,使胶料交联密度增加。图中从 XF-1 到 XF-5,硫化胶的表观交联密度上升也说明了这一点。表 4-9 中数据表明,XF-1 和 XF-2 增粘的橡胶体系表观交联密度与 BF 增粘体系相比差别不大,

这是因为 XF-1 和 XF-2 中引入烯丙基量较少，它们在橡胶中主要与橡胶分子发生接枝，可能对橡胶交联网络增加不大；而 XF-4 和 XF-5 增粘的橡胶体系交联密度则增加较大，因为它们分子结构中烯丙基含量较多，能较多参与形成橡胶交联网络。

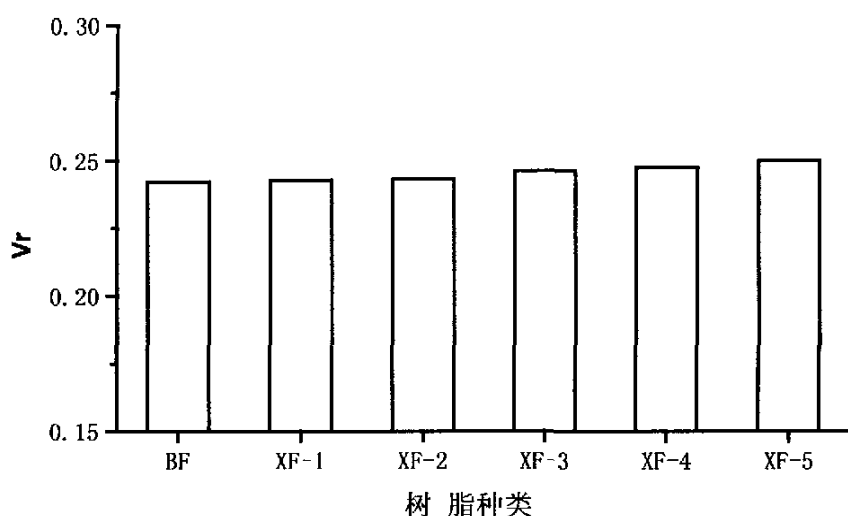


图 4-6 NR/SBR/BF 和 NR/SBR/XF 硫化胶的表观交联密度

Fig.4-6 Apparent crosslinking density of NR/SBR/BF and NR/SBR/XF vulcanizates

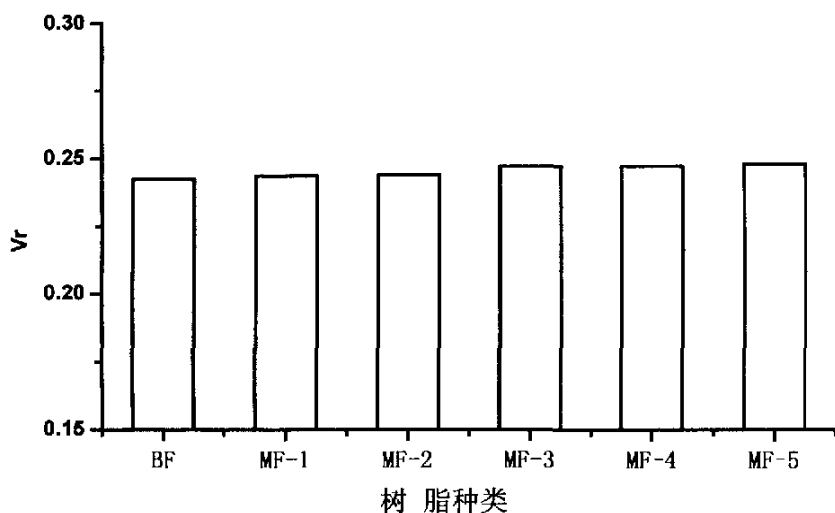


图 4-7 NR/SBR/MF 树脂硫化胶的表观交联密度

Fig.4-7 Apparent crosslinking density of NR/SBR/BF and NR/SBR/MF vulcanizates

MF 系列树脂增粘硫化胶的交联密度见图 4-7。从图中可见, MF 系列树脂硫化胶体系表观交联密度比 BF 高。同时, 从 MF-1 到 MF-5, 由于树脂中影响硫化的酚羟基减少, 活性烯丙基增多, 硫化胶的表观交联密度增加。

4.3.5.2 树脂用量对橡胶表观交联密度的影响

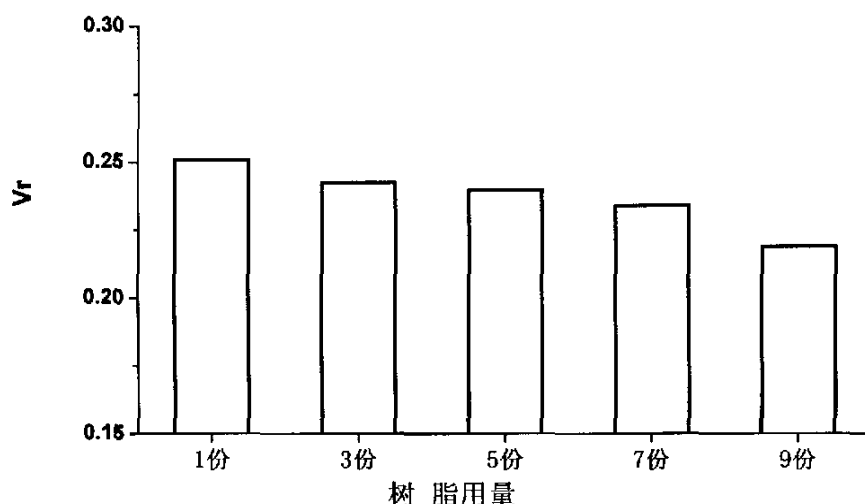


图 4-8 NR/SBR/XF-4 树脂 (变量) 硫化胶的表观交联密度

Fig.4-8 Apparent crosslinking density of NR/SBR/XF resin(different content) vulcanizates

图 4-8 是加入不同量 MF-4 树脂的硫化胶的表观交联密度。由图可见, 随着树脂加入量的增加, 胶料交联密度下降。这是因为随树脂含量的增加, 体系中的酚羟基含量增加, 对硫黄和硫化促进剂的消耗增加, 从而使胶料交联密度降低。

4.4 树脂对硫化胶物理机械性能的影响

4.4.1 树脂种类的影响

NR/SBR/树脂硫化胶力学性能见表 4-10。从表中可见, NR/SBR/BF 硫化胶比 NR/SBR/空白硫化胶扯断伸长率增加, 100%和 300%定伸应力降低, 这是因为 BF 树脂对胶料硫化有一定不利影响, 使硫化胶交联密度降低。

与 NR/SBR/BF 硫化胶相比, NR/SBR/MF 和 NR/SBR/XF 硫化胶扯断伸长率降低, 100%和 300%定伸应力提高。进一步证实了 MF 树脂和 XF 树脂对胶料中交联网络有一定的增强作用。烯丙基含量较高的 MF 和 XF 树脂的 100%和 300%定伸应力甚至比空白试样更高。

表 4-10 NR/SBR/树脂硫化胶的力学性能

Table4-10 Mechanical properties of NR/SBR/resin vulcanizates

	邵 A	拉伸强度 MPa	扯断伸长率 %	100%定伸强 度		300%定伸强 度		撕裂强度 KN/m
				P	a	P	a	
空白	62	16.11	351.30	2.43		13.20		44.48
BF	61	15.05	415.10	2.33		12.10		42.59
MF-1	61	17.60	385.41	2.40		12.09		41.49
MF-2	61	16.38	374.71	2.41		12.11		44.26
MF-3	61	16.38	373.44	2.43		12.27		41.75
MF-4	61	15.83	371.81	2.55		12.71		42.40
MF-5	61	16.99	364.38	2.58		13.60		44.34
XF-1	61	15.70	398.47	2.38		11.62		43.69
XF-2	61	16.81	376.59	2.40		12.91		42.72
XF-3	61	17.40	377.31	2.41		13.31		44.46
XF-4	61	15.70	373.81	2.49		13.18		43.03
XF-5	61	17.52	362.00	2.51		13.90		43.59

注：树脂用量均为 3 份。

4.4.2 树脂用量的影响

图 4-9、图 4-10、图 4-11 和图 4-12 分别表示了不同用量 XF-4 树脂对胶料 100%定伸应力、300%定伸应力、拉伸强度和扯断伸长率的影响。从图 4-8 可以看出，随着树脂加入量的增加，胶料扯断伸长率增加、拉伸强度增加、300%定伸应力和 100%定伸应力降低。

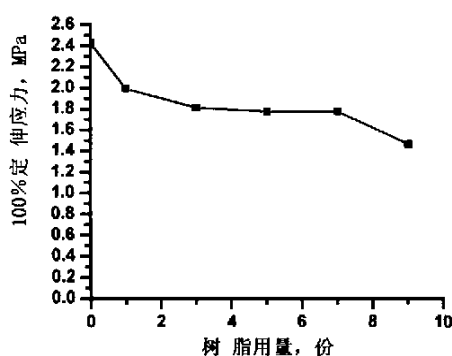


图 4-9 树脂用量对 100%定伸应力的影响

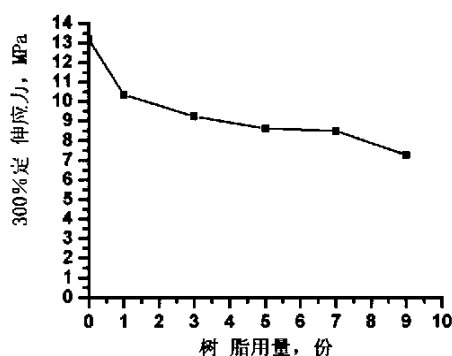


图 4-10 树脂用量对 300%定伸应力的影响

Fig.4-9 Effect of resin content on modulus at 100% of vulcanizates

Fig.4-10 Effect of resin content on modulus at 300% of vulcanizates

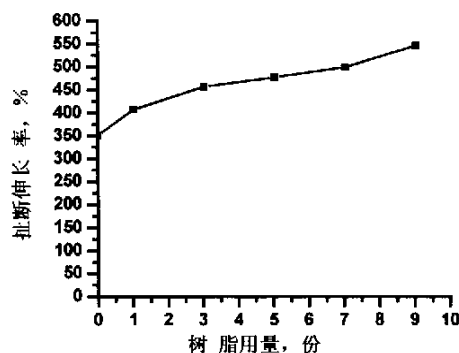


图 4-11 树脂用量对硫化胶拉伸强度的影响

Fig.4-11 Effect of resin content on
tensile strength of vulcanizates

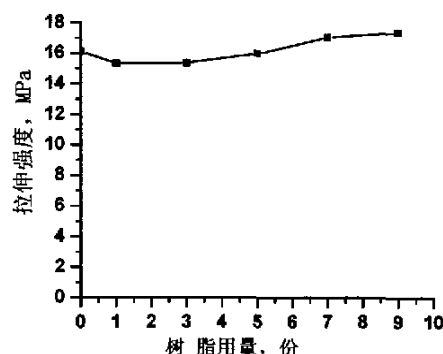


图 4-12 树脂用量对硫化胶扯断伸长率的影响

Fig.4-12 Effect of resin content on
elongation at break of vulcanizates

增加树脂用量，体系中酚羟基含量增加，对胶料硫化不利，橡胶交联网络密度降低。

4. 4. 3 树脂种类对硫化胶老化性能的影响

表 4-11 NR/SBR/树脂硫化胶的耐热氧老化性能 (100℃×24h)

Table4-11 Hot air aging resistanceof NR/SBR/resin vulcanizates (100℃×24h)

	硬度 邵 A	扯断强度 MPa	扯断伸长率 %	100%定伸强度 MPa	300%定伸强度 MPa
空白	65	13.69	239.22	3.75	— —
BF	68	13.15	243.78	3.70	— —
MF-1	66	13.64	232.63	4.02	— —
MF-2	66	13.53	222.59	4.05	— —
MF-3	67	13.29	236.22	4.07	— —
MF-4	66	13.39	230.75	4.24	— —
MF-5	67	13.91	220.63	4.50	— —
XF-1	68	13.88	218.50	4.24	— —
XF-2	67	13.48	208.59	4.45	— —
XF-3	67	13.20	218.45	4.41	— —
XF-4	65	13.41	202.09	4.44	— —
XF-5	66	13.06	205.34	4.36	— —

表 4-11 是 BF、MF 和 XF 树脂增粘的硫化胶在 100℃老化 24 小时后的力学性能。从表中可见，与未老化前情况一样，BF 增粘的胶料比空白试样扯断伸长率提高，100%定伸应力下降；NR/SBR/MF 和 NR/SBR/XF 硫化胶的 100%定伸应力比 NR/SBR/BF 硫化胶提高，扯断伸长率下降。

NR/SBR/MF 和 NR/SBR/XF 硫化胶的扯断强度与 NR/SBR/空白硫化胶相比变化很

小,同时 100%定伸强度有较大提高。这说明 XF 和 MF 树脂对胶料有一定抗老化作用。

4.4.4 树脂用量对硫化胶老化性能的影响

表 4-12 是 MF-4 树脂用量对硫化胶 100℃×24 小时热空气老化后物理机械性能的影响。与表观交联密度变化趋势一致,随着树脂用量增加,硫化胶扯断伸长率增加,100%定伸强度下降。

表 4-12 树脂用量对 NR/SBR/MF-4 硫化胶耐热空气老化性能的影响(100℃×24h)

Table4-11 Effect of resin content on hot air aging resistance of NR/SBR/MF-4 vulcanizates
(100℃×24h)

	硬度 邵 A	扯断强度 MPa	扯断伸长率 %	100%定伸强度 MPa	300%定伸强度 MPa
1 份	64	13.86	268.78	3.49	—
3 份	64	12.73	282.72	3.40	—
5 份	64	13.64	320.78	2.95	13.40
7 份	64	15.54	299.97	2.70	—
9 份	64	14.38	373.06	2.32	10.11

4.5 本章结论

1. 研究了树脂对橡胶门尼粘度的影响。结果表明, MF 和 XF 树脂均使胶料门尼值降低。这是因为这两种树脂对橡胶有增塑作用, 而且树脂中的烯丙基使树脂与胶料相容性好。由于树脂加入胶料中增加了橡胶分子流动和扩散能力, 因此增加树脂的加入量会降低门尼值。
2. 评价了树脂对硫化特性的影响。与未改性对叔丁基酚醛树脂 BF 相比, MF 树脂结构中酚羟基含量减少, 且引入了活性烯丙基, 使橡胶交联网络密度增加。MF 树脂增粘的胶料体系最大弹性转矩 MaxS'增大, 正硫化时间 T_{90} 缩短。MF 和 XF 中对应型号的树脂增粘橡胶体系最大转矩、正硫化时间和硫化速度都很接近。由于对应型号的树脂结构中 MF 比 XF 酚羟基含量少, 烯丙基含量基本相同, 因此可以认为烯丙基对橡胶交联网络的影响占主要地位。随着树脂加入量增加, 胶料的门尼焦烧时间 T_0 缩短, 最大弹性转矩 MaxS'减小, 正硫化时间 T_{90} 变化不大。
3. 比较了 BF、MF 和 XF 对硫化胶交联密度的影响。结果表明, NR/SBR/MF 和 NR/SBR/XF 硫化胶交联密度比 NR/SBR/BF 高。MF 和 XF 树脂中引入了活性烯丙基团, 能参与硫化并形成交联键, 因此硫化胶交联密度增加。树脂用量增加, 胶料交联密度下降。
4. NR/SBR/MF 和 NR/SBR/XF 硫化胶的 100%定伸应力和 300%定伸应力比 NR/SBR/BF 硫化胶高, 扯断伸长率则比较低。进一步说明 MF 和 XF 树脂对橡胶

交联网络有增强作用。树脂用量增加，胶料扯断伸长率增加，拉伸强度增加，300%定伸应力和100%定伸应力降低。

5. XF 和 MF 树脂对胶料有一定抗老化作用。100℃×24 小时老化后，NR/SBR/MF 和 NR/SBR/XF 硫化胶的扯断强度与 NR/SBR/空白硫化胶相比变化很小，同时扯断伸长率减小、100%定伸强度增加。树脂用量增加，硫化胶扯断伸长率增加，100%定伸强度下降。

结 论

本文通过威廉森 (Williamson) 反应和克莱森 (Claisen) 重排反应, 合成了一系列烯丙基含量不同的烯丙基对叔丁基苯醚甲醛树脂 (MF 树脂) 和邻烯丙基对叔丁基酚醛树脂 (XF 树脂)。从树脂中的特征基团烯丙基和酚羟基出发, 分析了树脂对橡胶的增粘机理, 评价了树脂对胶料的长效增粘能力。本文还探讨了树脂对胶料加工和硫化胶物理机械性能的影响。主要得出结论如下:

1. 对叔丁基酚醛树脂 (BF 树脂) 在酸性条件、极性溶剂中可与烯丙基氯反应生成烯丙基对叔丁基苯基醚甲醛树脂 (MF 树脂), 反应发生在树脂末端苯环羟基上。MF 树脂经 Claisen 重排生成邻烯丙基对叔丁基酚醛树脂 (XF 树脂)。MF 重排生成 XF 树脂时可能发生部分缩合反应。
2. 随着烯丙基含量增加, 树脂与橡胶的相容性提高, 增粘能力增强。同时, 由于极性酚羟基易于形成氢键网络, 树脂中酚羟基含量增加, 增粘能力提高。XF-5 树脂中酚羟基和烯丙基含量较高, 初始增粘能力超过 BF 树脂 (对叔丁基酚醛树脂) 的 2 倍。
3. 树脂增粘橡胶有最佳用量, 对于本实验胶料体系, MF 树脂和 XF 树脂的最佳用量都为 5 份, 超过 5 份, 胶料自粘强度下降。
4. 在长时间暴气、热氧老化和湿热老化条件下, NR/SBR/XF 和 NR/SBR/MF 胶料自粘强度都比 NR/SBR/BF 胶料强。
5. MF 和 XF 树脂都使胶料门尼值降低。相同树脂用量下, 与 NR/SBR/BF 相比, NR/SBR/MF 和 NR/SBR/XF 胶料的正硫化时间缩短, 最大转矩提高。树脂用量增多, 胶料的门尼焦烧时间 T_0 缩短, 最大弹性转矩 MaxS' 减小, 正硫化时间 T_{90} 变化不大。
6. 由于烯丙基具有活性, 能与橡胶共交联, 提高硫化胶交联密度。实验表明, NR/SBR/MF 和 NR/SBR/XF 硫化胶的交联密度、100% 定伸应力和 300% 定伸应力比 NR/SBR/BF 硫化胶高, 扯断伸长率则比较低。树脂用量增加, 胶料扯断伸长率增加, 拉伸强度增加, 交联密度、100% 和 300% 定伸应力降低。
7. 由于 XF 和 MF 树脂含有酚羟基, 对胶料有一定抗老化作用。100℃ × 24 小时老化后, NR/SBR/MF 和 NR/SBR/XF 硫化胶的扯断强度与 NR/SBR/空白硫化胶相比变化很小, 同时扯断伸长率减小、100% 定伸强度增加。树脂用量增加, 硫化胶扯断伸长率增加, 100% 定伸强度下降。

参 考 文 献

- [1] 黄发荣, 焦杨声, 酚醛树脂及其应用, 北京: 化学工业出版社, 2003
- [2] 村山新一, 酚醛树脂, 台北: 台北复文书局, 1988
- [3] 殷荣忠, 酚醛树脂及其应用, 北京: 化学工业出版社, 1990
- [4] Valin R1 酚醛树脂 —— 橡胶用补强剂[J] 1 窦新霞译 1 橡胶参考资料, 1982(12):261
- [5] 张巧玲, 李永祥, 子午线轮胎用增粘树脂和补强树脂现状与发展, 河南化工, 2002, 5: 7-8
- [6] Duin MV, Souphanthong A. The Chemistry of Phenol-formaldehyde Resin Vulcanization of EPDM: Part I. Evidence for Methylene Crosslinks. Rubber Chemistry and Technology. 1995, 68(5): 717-727
- [7] Choi SS, Cho G. Resole-Cured NR Vulcanizates with Thermally Reacted p-t-Octylphenol Formaldehyde Resole. Journal of Applied Polymer Science. 1998, 68(11): 1811-1819
- [8] 王梦蛟等, 橡胶工业手册——第二分册, 北京: 化学工业出版社, 1989
- [9] J.R.Shelton, Rubber Chemistry and Technology, 1983, 56(3), 71
- [10] 李花婷, 胶料自粘性影响因素的研究, 轮胎工业, 1998, 18(12):731-735
- [11] 吕守茂, 王园朝, 由烯丙基碲盐合成芳基烯丙基醚的新方法, 咸宁师专学报 (自然科学版), 1995, 15(3):59-60
- [12] Belerossava A G, Faberov M I and Eposhtein AG. Collid, 1956, 18:139
- [13] Seung Wook Kim and Gae Ho Lee, Analysis of t-Butylphol Acetylene Condensed Resin with Methyl-Methine Linkages in Vulcanized Rubber by Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry, Rapid Commun. Mass Spectrom, 1993, 13:1855-1860
- [14] Aubry.D.W., Rubber Chemistry and Technology, 1991, 64:65
- [15] 林向阳等, 增粘树脂 Koresin 的应用研究, 轮胎工业, 2002, 20(1):25-27
- [16] 林向阳等, 几种增粘树脂在全钢载重子午线轮胎胶料中的应用, 轮胎工业, 2000, 20(7):403-406
- [17] C.S.MARVEL, TOBERT J.GANDER, Koresin and related resins, Journal of Polymer Science, 1949, IV:689-702
- [18] Smith, Ambelang and Gottshalk, Ind. Eng. Chem., 1946, 38:1166
- [19] Hagen, Harro, India Rubber World, 1943, 108:45

- [20] U.S.Patent 2,246,314
- [21] U.S.Patent 2,195,539
- [22] G.E.P.Smith, JR., J.C.Ambelang, Structure of Alkylphenol Resin Tackifiers for GR-S, Industrial and Engineering Chemistry, 1946, 38(11): 1166-1170
- [23] Rosen, T., Ibid., 1941, 246(2):321
- [24] Magnus, F.L. and Hamed, G.R, Role of phenolic tackifiers in Polyisoprene rubber. Rubber Chemistry and Technology, 1991, 64(65):65-73
- [25] Wetzel, F.H., Rubber Age, 1957, 82:291
- [26] Burhans, A.S. and Soldatos, A.C. Rubber Age, 1963, 92:745
- [27] Sheriff, M., R nibbs, R. W. and Longley, P. G., J. Appl. Polym. Sci, 1973, 17:3423
- [28] Aubrey, D. W. and Sheriff, M., J. Polymer. Science. Chemical. Edition, 1978, 16:2631
- [29] Belerossova, A. G., Faberou, M. I. and Epshtein, V. G. J. Colloid, 1956, 18:139
- [30] S. Bostrom, Kautschuk Gummi 1951, 4:207
- [31] M D Banoroh, Applied Colloid Chemistry, McGraw Hill, New York, 1926:81
- [32] B. V. Dervagin, Vestnik Akad. Nauk USSR 1954, 10(7)
- [33] S. S. Voyutskii and V. L. Vokula, Journal of Applied Polymer Science, 1963, 7:475,
- [34] J. D. Skwis, Rubber Chemistry and Technology. 1966, 39:217
- [35] S. E. Bresler, G. M. Zakharov, and G. V. Kirilov, Vysokomol. Soed, 1961, 3:1072
- [36] C. K. Rhee and J. C. Andries, Factors which influence autohesion of elastomers, Rubber Chemistry and Technology. 1980, 54:101-114
- [37] R. K. Beckwith, L. M. Welch, J. F Nelson, A. I. Chaney, and E. A. McCracken, Ind. Eng. Chem, 1949, 41:2217
- [38] S. S. Voyutskii, Autohesion and Adhesion of High Polymers, Interscience, New York, 1963, Chapter VI
- [39] J. N. Anand et al., J. Adhesion 1, 16.24.31, 1969; 2, 46.23.1970; 5, 265, 1973
- [40] A. X. Schmich and C. A. Marlies, Prince of High Polymer Theory and Practice, McGraw Hill, 1948:32
- [41] U. S. Patent 3,198,842
- [42] Jubaraj B. Baruah Copper Promoted Allylation of Phenols Tetrahedron Letters, 1995, 36(46):8509-8512
- [43] YE HAI YAN, XIANMING SHI, Thermosetting Resin System Based on Novolak and Bismaleimide for Resin-Transfer Molding, Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83:1651-1657
- [44] 彭进, 张琳琪, 邹文俊, 双马来酰亚胺改性酚醛树脂的合成研究, 金刚石与磨料磨具工程, 2003, 134(2):45-47

- [45] Wolny F F and Lamb J J.Kautschuk Gammi Kanst,1984,37(12):601
- [46] Duin MV. The Chemistry of Phenol-formaldehyde Resin Crosslinking of EPDM as Studied with Low-molecular-weight Models: Part II .Formation of Inert Species, Crosslink Precursors and Crosslinks. Rubber Chemistry and Technology. 2000, 73(4): 706-719
- [47] 什瓦尔茨 AG, 金兹布尔格 BH 著. 橡胶与塑料及合成树脂的并用. 江伟译. 北京: 化学工业出版社. 1981: 161-162, 175
- [48] 王宇翔, 李花婷, 朱嘉等. 橡胶补强用 PFM 系列酚醛树脂. 橡胶工业. 2001, 48(1): 25-28
- [49] White.J T.Rubber World.1984;190(2):41
- [50] 山西化工研究所, 塑料橡胶加工助剂, 北京: 化学工业出版社, 1993
- [51] 蒲启君, TKO 增粘树脂分子结构对胶料加工性能和增粘作用的影响, 橡胶工业, 1994, 41(10):592-597
- [52] 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, 橡胶工业, 1994, 41(6):338-342
- [53] 蒲启君, 现代橡胶助剂的开发, 橡胶工业, 1999, 46:104-110
- [54] 朱红, 充气轮胎配方设计第 7 讲—轮胎胶料的增粘, 轮胎工业, 1995, 15(7):426-436
- [55] 陈耀庭, 橡胶加工工艺, 北京: 化学工业出版社, 1980
- [56] 黄忠, 胡奎, 提高全刚子午胎薄胶片粘性的措施, 中国橡胶, 2000, 380(20): 16-17
- [57] R. F. BAUER, Investigation into the mechanism of Tack of Rubbers, Journal of Polymer Science:Part A-2, 1972, 10:541-548
- [58] 洪山海, 光谱解析法在有机化学中的应用, 北京: 科学出版社, 1980
- [59] R. L. Bindu, C. P. Reghunadhan Nair, Addition-Cure-Type Phenolic Resin Based on Alderene Reaction:Synthesis and Laminate Composite Properties, Journal of Applied Polymer Science, 2001, 80: 737-749
- [60] 杨瑞芹, 张大洋, 赵鸣玉等, 利用 3-氯丙烯合成双酚-P, 沈阳化工学院学报, 1997, 11(3):167-171
- [61] P. T. Huang, J. L. Lee, Modification of Nylon6 by phenol-Containing Polymers, Journal of Applied Science, 1999, 73:195-300
- [62] 徐寿昌, 有机化学, 北京: 高等教育出版社, 1993
- [63] 张军营, 黄海江, 刘玲, 含烯丙基环氧树脂/ 硫体系的固化特性研究, 北京化工大学学报, 2004, 31(3):59-61
- [64] 王葆仁, 有机合成反应, 北京: 科学出版社, 1981

- [65] Wiley, Organic reactions, v22, New York
- [66] Wen-Yun Chiang, Dong-Meau Chang, Mechanical and dynamic properties of graft polyurethane/allyl novolac resin simulataneous interpenetrating network, Polymer international, 1996, 39:55-60
- [67] P. T. Huang, J. L. Lee, S. C. chiu, T. K. Kwei, E. M. Pearce, Modification of Nylon 6 by phenol-containing polymers, Journal of Applied Polymer Science, 1999, 73:295-300
- [68] 景峭壁, 顾文鑫, 别平彦, 任新锋, 潘鑫复, 两种新木脂素(±)-Ensiderin E 和(±)-Ensiderin F 的全合成研究, 高等化学学报, 2001, 1(22): 63-66
- [69] 杨瑞芹, 张大洋, 吕学成, 肖林久, 赵鸣玉, 苯酚与邻烯丙基苯酚烷基化反应的研究, 辽宁化工, 1998, 2(27): 87-89
- [70] 林惠珊, 夏远安, 强敏, 热塑性酚醛树脂的化学改性研究——酚羟基醚化, 耐火材料, 1994, 1(28): 9-11
- [71] K. M. HUI, L. C. YIP, Polymerization of allyl phenol ether, Journal of polymer science-Polymer Chemistry Edition, 1976, 11(14): 2689-2694
- [72] 周学良, 橡塑助剂, 北京: 化学工业出版社精细化工出版中心, 2002
- [73] 黄量, 于德泉, 紫外光谱在有机化学中的应用(上册), 北京: 科学出版社, 1988
- [74] 高桥浩, 波谱有机化学, 北京: 化学工业出版社, 1982

攻读硕士学位期间发表的论文

- [1] 秦霞,李志伟,陈朝晖,王迪珍, 酸受体对氯醚橡胶性能的影响,合成橡胶工业。
(已收录)
- [2] 秦霞,陈朝晖,王迪珍, 活性助剂在超细滑石粉填充三元乙丙橡胶中的应用研究, 合成材料老化与应用, 2005, 33(1):16~18。
- [3] 陈朝晖, 秦霞, 王迪珍, 羟甲基化木素和胺甲基化木素在 XIIR 中的应用, 广州市橡胶学会 2003 年度会议论文。
- [4] 陈朝晖, 秦霞, 王迪珍, 木素对 XIIR 补强特性的研究, 广州市橡胶学会 2003 年度会议论文。
- [5] CHEN zhao-hui , QIN xia , WANG di-zhen , The crosslinking activity and the reinforcement of hydroxymethylated lignin and aminomethylated lignin for XIIR, Symposium of international rubber conference 2004, Sep.21-25, Beijing, China (Volume B): 507~514。
- [6] CHEN zhao-hui , QIN xia , WANG di-zhen , The reinforcement of kraft lignin for XIIR, Symposium of international rubber conference 2004, Sep.21-25, Beijing, China (Volume B): Volume B: 522-528。

致 谢

本论文是在王迪珍教授和陈朝晖老师的精心指导和亲切关怀下完成。王老师渊博的知识、实事求是和严谨的治学态度、深远的学术眼光和敏捷的创新思维，对我影响深远。在攻读硕士学位期间，王老师在学习和生活上都给予我很大的帮助和无微不至的关怀。在此，谨向恩师王迪珍教授致以崇高的敬意！本课题大部分实验得到了陈朝晖老师的亲自指导，陈老师对本论文的构思和实验提出了大量宝贵意见，并在树脂合成和炼胶过程给予了具体而细致的知道，对本论文的完成起到非常重要的作用。罗东山教授在炼胶方面给予我精心的指导，在此对二位老师表示衷心的感谢！

本论文还得到蒋智杰老师、刘运春老师、王磊老师、朱亚明老师，何汉林师傅、莫绍华师傅等的帮助；本校测试中心、中山大学测试中心对本论文测试工作的帮助；广东工业大学陈福林教授为本实验提供了胶料；广州金昌盛有限公司的孙仙平先生为本论文的实验提供了部分原材料。在此一并向他们表示感谢。

感谢硕士生刘清亭、硕士生王丹萍、本科生徐慧、本科生韦岳杉对我的帮助，在此深表谢意。

最后特别感谢我的父母和亲人多年来对我的关心和鼓励！