

胶料自粘性的测定方法及增粘树脂 TKM 系列的性能评价

朱 嘉, 李花婷, 王宇翔, 蒲启君
(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

摘要: 简要介绍了增粘剂的种类、烷基增粘树脂的增粘机理, 推荐一种胶料自粘性的测定方法, 并将改性多元烷基酚醛树脂 TKM 系列与现在通行的几种增粘树脂进行近理性粘性、实用胶料物理性能与粘性的试验对比。结果表明, 增粘树脂 TKM 系列产品可显著提高胶料的粘性, 增粘效果与粘性保持性能与对叔丁基苯酚-乙炔树脂相当, 优于对叔丁基苯酚-甲醛树脂和对特辛基苯酚-甲醛树脂, 具有长效、耐湿、高增粘特性。

关键词: 胶料; 增粘剂; 增粘树脂; 自粘性; 增粘性; 耐湿性

中图分类号: T Q330.38⁺7 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2000)12-0734-04

在橡胶制品生产过程中, 常采用贴合法进行成型。未硫化胶料的自粘性是橡胶制品成型工艺的重要指标, 对于子午线轮胎来说, 胶料的成型粘性就显得更为重要。

胶料中添加增粘剂可赋予胶料扩散能力, 促使接触面相互作用, 提高胶料的自粘性及某些粘合性能较差的合成橡胶的配用比例。

增粘剂可以广泛用于 NR, SBR, BR, EPDM 或这些橡胶的并用胶料, 制造高性能轮胎、输送带、V 带、胶管、胶辊、胶板、橡胶衬里、电线电缆、胶粘剂和翻胎材料, 以及各种要求未硫化胶成型粘性较高的橡胶制品。

1 实验

1.1 原材料

TKM 系列, 常州常京化学有限公司产品; 对叔丁基苯酚-乙炔树脂, 德国巴斯夫公司提供; 其它原材料均为橡胶工业常用材料。

1.2 试验配方

近理性粘性试验配方: NR 30; SBR 70; 高耐磨炭黑 50; 操作油 6; 增粘剂 4。

实用胶料粘性试验配方: NR 30; SBR

70; 硬脂酸 2.0; 防老剂 RD 1.0; 防老剂 4010NA 2.0; 氧化锌 3.0; 高耐磨炭黑 N330 50; 芳烃油 4.0; 促进剂 CZ 1.5; 不溶性硫黄 IS-6033 3.0; 增粘剂 变量(0, 2.0, 4.0, 6.0)。

1.3 试验设备与仪器

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 型硫化仪, 北京环峰化工机械实验厂产品; FF-50 型拉力试验机, 德国产; SH-02N 型恒温恒湿箱, 重庆四达实验仪器厂产品。

1.4 试样制备与测定

本试验推荐的方法如下:

(1) 胶料混炼后, 在开炼机上压成厚度为 2.0 mm 的胶片, 胶片表面应光滑平整。

(2) 下片后立即将胶片的一面用玻璃纸或塑料薄膜贴敷, 以保护新鲜表面, 另一面用医用胶布或挂胶帘布贴衬, 作为加强层以防止剥离时胶片变形过大。

(3) 停放 3~4 h。

(4) 沿压延方向将胶片裁成 250 mm×30 mm 的长条形试样。

(5) 试样按照粘性试验方案确定的条件分别进行处理。一般试验条件包括室温暴气停

放、热老化和湿热老化。

(6)测定时将两个试样的粘面对贴,端部保留部分隔离物以便夹具夹持,两粘合面中间夹一开有 150 mm×20 mm 长方形空隙的玻璃纸或塑料薄膜。对贴合在一起的两试样施加一定的滚动压力,均匀往复滚压 3 次,然后施加 2 kg 的负荷,保持 2 min。

(7)用强力试验机以 $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度测剥离强度,作为粘性表征。每个试样做 3 个平行试验,取算术平均值。

1.5 性能测试

胶料的物理性能按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 增粘剂的增粘机理

增粘剂的品种繁多,分为天然和合成两大类,其中包括松香树脂、妥尔油、石油树脂、苯乙烯-茛树脂、古马隆树脂、非热反应型烷基苯酚-甲醛树脂和改性烷基酚醛树脂等。

在各类增粘剂中,合成类的增粘性比天然类高;在合成增粘剂中,非热反应型烷基苯酚-甲醛树脂的初始粘性是石油树脂类增粘剂的 2~3 倍,而烷基苯酚-乙炔树脂和改性烷基酚醛树脂都属于长效、耐湿、高增粘的超级增粘剂。

用作增粘剂的烷基酚醛树脂在化学结构上有 3 个特点:一是烷基处于酚羟基的对位,而树脂分子用对位烷基封端,这就决定了这种烷基酚醛树脂具有非热反应性质,即在硫化温度下不会发生化学反应;二是烷基上存在叔碳原子,使烷基成支化结构,而且叔碳越多,支化度越高,树脂与橡胶的相容性也就越好;三是树脂中存在酚羟基强极性结构,具有形成氢键的能力。在混炼过程中,温度升高到树脂的软化点温度,树脂的内缩聚结构被破坏而熔化,塑化了的橡胶作为一个流动载体,将增粘剂树脂分子均一分布于胶料并带至表面,当两个这样的胶片产生接触,通过酚羟基的极性力在胶料界面部位形成一个氢键网络结构,使两个胶片粘贴成一体。

2.2 自粘性的测定方法

自粘性的测定是评价增粘树脂性能的重要手段。自粘性,又称成型粘性,是指两个同质胶片在小负荷、短时间压合后将其剥离开所需的力或所做的功。

自粘性的测定方法有两种:一是对接粘性试验法,即测定恒定负荷下试样完全分离的时间或恒定伸长率下试样完全分离时的最高应力,对接粘性试验机有粘着计、粘性计、改良粘着计;二是剥离粘性试验法,即测定恒定负荷下试样剥离一定长度所需的时间或恒定伸长率下试样剥离面上单位面积耗用的能量,测试仪器为普通拉力试验机,剥离粘性试验根据剥离角度不同,分为 90° 和 180° 两种。

目前国内对混炼胶粘性的测定方法还没有形成统一的标准,也缺少专用粘性测试仪器,基本都是采用 180° 剥离法,对定宽、定长的两试样均匀施加一定的负荷,一定时间在恒定剥离速度下测定剥离强度或在恒定负荷下测定剥离时间^[1]。

温度、粘贴压力和时间、拉伸速度等对粘性结果都有影响。但在确定试验条件后的实际试验过程中,边际效应、胶片变形、混炼的均匀度及表面的粗糙程度是影响试验数据重现性的主要因素。

2.3 增粘树脂 TKM 系列性能对比

增粘树脂 TKM 系列是北京橡胶工业研究设计院“九五”开发出的特征醚型物改性的非热反应型热塑性多元烷基苯酚-甲醛树脂。除作为增粘剂外,兼具软化剂和增塑剂的作用。本试验将 TKM 系列的 TKM-H, TKM-M 和 TKM-T 与现行的对叔丁基苯酚-甲醛树脂、对特辛基苯酚-甲醛树脂及对叔丁基苯酚-乙炔树脂进行性能对比。

2.3.1 近理性粘性

采用一种近理性的胶料配方,只包括橡胶和待评价的增粘剂与提高强度的炭黑及提高塑性的脂肪烃操作油,由于消除了其它带极性官能基添加剂的影响,测定出常规的胶-胶剥离力,可以更准确表征增粘剂的增粘特性,即增粘剂分子化学结构对橡胶表面粘性的作用。

混炼工艺为:密炼:生胶—增粘树脂—
炭黑—操作油—排胶。密炼机预热温度为
90℃,转子转速为80 r·min⁻¹,排胶温度为130
~140℃。在开炼机上将混炼胶压成厚度为
2.0 mm的表面光滑胶片。

待测定的TKM-H,TKM-M和TKM-T与
参比样对叔丁基酚醛树脂、对特辛基酚醛树脂
及对叔丁基苯酚-乙炔树脂的粘性-存放时间关
系曲线如图1所示。从图1可以看出,TKM系
列产品的长效、高增粘特性具有与对叔丁基苯
酚-乙炔树脂相同的水平。

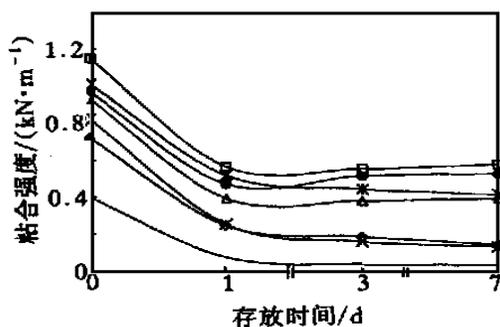


图1 粘性-存放时间关系曲线

□—TKM-H; ●—TKM-M; △—TKM-T;
×—对特辛基酚醛树脂; ◇—对叔
丁基酚醛树脂; *—对叔丁基
苯酚-乙炔树脂; —空白

2.3.2 实用胶料的物理性能与粘性

胶料的混炼工艺为:密炼:生胶—增粘树
脂和小料—炭黑—芳烃油—排胶。密炼
机预热温度为90℃,转子转速为80 r·min⁻¹,
排胶温度为130~140℃。

在开炼机上加入促进剂和硫黄,薄通3~4
次,压成厚度为2.0 mm的表面光滑胶片。

2.3.2.1 物理性能

添加4份增粘剂胶料的硫化特性和硫化胶
物理性能数据示于表1。

从表1可以看出,TKM系列与现在通行
的各种增粘剂具有可比性,加入TKM系列产
品后胶料的门尼焦烧时间延长,这有利于胶料
的加工安全性,门尼粘度有所降低,可以改善胶
料的流动性;添加增粘树脂后,胶料的300%定
伸应力都略有下降,扯断永久变形和扯断伸长
率略有增大,拉伸强度及老化性能良好,其中以
TKM-H,TKM-M和对叔丁基苯酚-乙炔树脂
的综合物理性能最好。

2.3.2.2 粘性性能

(1) 初始粘性

初始粘性-增粘剂用量关系曲线如图2所
示。从图2可以看出,TKM系列具有优异的

表1 胶料硫化特性和硫化胶物理性能

项 目	空白	TKM-H	TKM-M	TKM-T	对特辛基酚 醛树脂	对叔丁基酚 醛树脂	对叔丁基苯酚- 乙炔树脂
门尼粘度 ML(1+4)100℃	65	63	62	60	64	65	65
门尼焦烧 t ₅ (120℃)/min	18	20	19	18	16	16	18
硫化仪数据(138℃)							
M _L /(dN·m)	8.57	8.50	8.48	8.38	8.16	8.28	8.51
M _H /(dN·m)	32.47	31.56	31.49	31.19	31.11	31.13	31.51
t ₁₀ /min	8.60	9.40	9.15	8.77	8.05	7.92	9.15
t ₉₀ /min	18.97	21.02	20.07	19.27	21.05	21.25	21.13
138℃×30 min 硫化胶性能							
邵尔A型硬度/度	67	67	68	68	68	67	67
拉伸强度/MPa	26.3	27.5	27.0	26.9	26.4	27.0	27.2
扯断伸长率/%	476	517	505	524	524	556	518
300%定伸应力/MPa	14.4	13.8	13.7	12.8	12.4	12.5	13.8
扯断永久变形/%	18	19	19	18	18	20	18
100℃×48 h 老化后							
拉伸强度/MPa	21.9	22.5	22.4	22.3	21.8	22.0	22.4
扯断伸长率/%	273	326	320	327	329	338	329

初始粘性, 与对叔丁基苯酚-乙炔树脂相差无几, 比普通的对叔丁基酚醛树脂和对特辛基酚醛树脂要略胜一筹。

(2) 存放粘性

添加 4 份增粘剂胶料的粘性-存放时间关系曲线如图 3 所示。从图 3 可以看出, TKM 系列产品与普通对特辛基酚醛树脂和对叔丁基酚醛树脂相比, 具有优异的存放粘性, 与对叔丁基苯酚-乙炔树脂同属长效增粘剂。

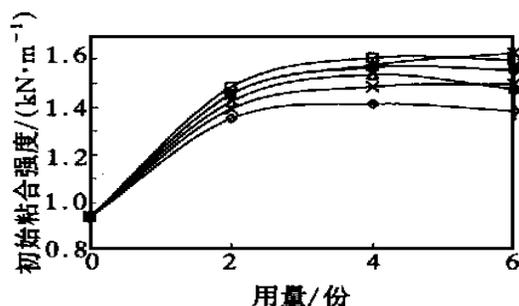


图 2 初始粘性-增粘剂用量关系曲线

□—TKM-H; ●—TKM-M; △—TKM-T;
×—对特辛基酚醛树脂; ◇—对叔
丁基酚醛树脂; *—对叔丁
基苯酚-乙炔树脂

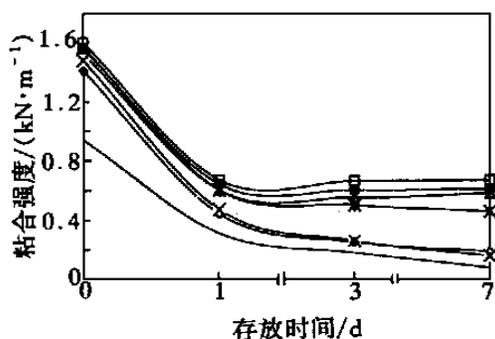


图 3 粘性-存放时间的关系曲线

注同图 1

(3) 湿热粘性

胶料湿热粘性-增粘剂用量关系曲线如图 4 所示。从图 4 可以看出, 含不同用量增粘剂的胶料经 60 °C、湿度为 90%、2 h 的湿热处理后, 增粘树脂 TKM 系列具有极佳的湿热粘性, 是普通对叔丁基酚醛树脂和对特辛基酚醛树脂无法比拟的, 与对叔丁基苯酚-乙炔树脂水平相当, 具有耐湿热性。

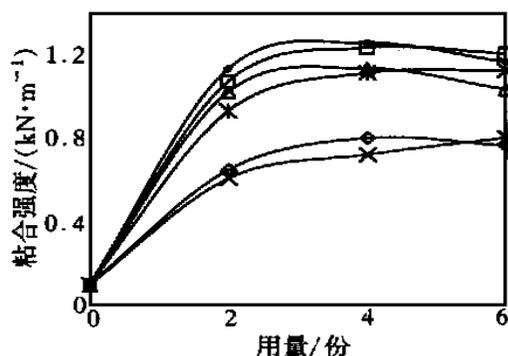


图 4 湿热粘性-增粘剂用量的关系曲线

注同图 2

3 结论

未硫化胶料的自粘性对橡胶制品成型工艺非常重要。改性烷基酚醛树脂 TKM 系列可显著提高胶料的粘性, 增粘效果及粘性保持性能优异, 与对叔丁基苯酚-乙炔树脂相当, 优于普通的对叔丁基苯酚-甲醛树脂和对特辛基苯酚-甲醛树脂, 具有长效、耐湿、高增粘特性。

参考文献:

- [1] 杨 煜 刘 立, 钟 萍. 改性增粘树脂 TKM 系列在子午线轮胎中的应用[J]. 轮胎工业, 2000, 20(4): 210-212.

收稿日期: 2000-09-11

辽河油田橡胶填充油投入工业应用

中图分类号: TQ330.38⁺4 文献标识码: D

近日, 辽河油田石化总厂生产的 SBS 填充油被成功地应用于茂名乙烯公司的橡胶生产中, 所生产的 SBS 充油胶各项理化指标全部达到了优级品标准。这标志着辽河油田石化总厂

生产的橡胶填充油系列产品在多家合成橡胶生产厂一系列试验终于成功地用于橡胶工业化生产, 开始取得良好的应用实绩。据悉, 目前辽河油田石化总厂已形成年产橡胶填充油 10 万 t 的规模, 可满足国内大部分合成橡胶厂的需求。

(摘自《中国化工报》, 2000-09-16)