

# 非热反应型烷基酚醛树脂 TKO 和 TKB 对橡胶的增粘作用

李花婷 蒲启君

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

**摘要** 对用非热反应型烷基酚醛树脂 TKO 和 TKB 的天然橡胶、丁苯橡胶和顺丁橡胶胶料的自粘性进行研究。结果表明,TKO 和 TKB 用量为 2~6 份时,对 3 种通用型橡胶胶料的增粘效果明显;对这 3 种胶料在存放之后的自粘性,均有一定的保持作用,且对丁苯橡胶胶料自粘性的保持效果最为明显。TKO 和 TKB 是这 3 种胶料的优良增粘剂。

**关键词** 天然橡胶,丁苯橡胶,顺丁橡胶,烷基酚醛树脂,增粘剂,剥离试验

橡胶的粘性对于多层橡胶制品的加工工艺具有重要的作用。这是因为:一方面要求胶料有适当的粘性,且粘性又不能过大,否则炼胶时易产生粘辊现象,过小,则在成型时易造成胶料的粘合界面脱开;另一方面是在使用合成橡胶(如高配合量的丁苯橡胶或顺丁橡胶胶料)时,因其粘性一般都比天然橡胶差,故必须加入增粘剂以改善胶料的粘性。本文研究了两种非热反应型烷基酚醛增粘树脂 TKO 和 TKB 对 3 种通用型橡胶,即天然橡胶(NR)、丁苯橡胶(SBR)和顺丁橡胶(BR)的增粘作用。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

天然橡胶,1 号烟片;丁苯橡胶,SBR-1500(兰州化学公司产品);顺丁橡胶,BR-9000(北京燕山石油化学公司产品);炭黑 N330(天津炭黑厂产品);操作油,白油(北京燕山石油化学公司产品);增粘剂 TKO-80,学名为 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚甲醛树脂,俗名为对-叔辛基苯酚甲醛树脂,用环球法测得其软化点为 88℃,为上海橡胶助剂厂生产;增粘剂 TKB-140,学名为 4-(1,1-二甲基乙基)苯酚甲醛树脂,俗名为对-叔丁基苯

酚甲醛树脂,用环球法测得其软化点为 147℃,为青岛助剂厂生产。

### 1.2 胶料配合

本文旨在研究增粘剂对橡胶的增粘作用。考虑到实用胶料多组分配合之间的交互作用会影响对增粘剂性能的评价,为此省去了胶料配合中的促进剂、活化剂、防老剂等一些功能性质的添加剂。基本试验配方为:橡胶 100;炭黑 50;操作油 6;增粘剂 变量。

### 1.3 胶料粘性的测定

用开炼机混炼:含增粘剂 TKO 胶料在  $\Phi 152\text{mm}$  开炼机上进行混炼,辊筒温度控制在 80℃ 以上。加料顺序为:橡胶→增粘剂→炭黑→操作油→薄通 6 次,下片。

用密炼机混炼:含增粘剂 TKB 胶料在国产 1.7L 密炼机中混炼,要求排胶温度在 140~160℃。加料顺序为:橡胶和增粘剂→炭黑和操作油→排胶下片。

试片制备:用氧化锌胶布贴于试片(规格为 250mm×25mm×2mm)的一侧表面上,作为加强层;将玻璃纸贴于试片的另一侧表面上,以保护试验时所需的新鲜表面。将这种试片在平板机上施以 100kPa 的压力,使试片在受压之下产生塑性流动,达到待测表面平

整光滑,以避免因表面粗糙度不同而引起的试验误差。

剥离试验操作:试验条件为温度( $23 \pm 3$ ) $^{\circ}\text{C}$ ;湿度 77%。操作如图 1 所示。

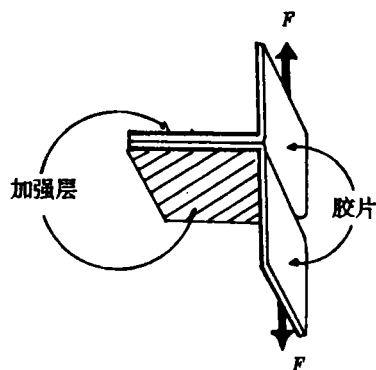


图1 T型剥离试片示意图

## 2 结果与讨论

### 2.1 增粘树脂用量对混炼胶自粘性的影响

据文献报道<sup>[1]</sup>,除 NR 外,对多数合成橡胶来说,在提高胶料自粘性的同时,其粘附性也会一起增加,即会产生粘辊现象。因此,在轮胎胶料配方中,烷基酚醛树脂作为加工助剂,一般用量为 1~10 份,但在胶粘剂配方中,其用量可达 10 份以上。

#### 2.1.1 增粘树脂 TKO 用量对 NR, SBR, BR 混炼胶自粘性的影响

将 NR, SBR, BR 3 种橡胶按基本配方在相同条件下分别进行混炼,并在同一条件下测定其剥离力,结果如图 2 所示。从图中可以看出 TKO 树脂对 3 种橡胶均有明显的增粘作用。由于 BR 胶料本身的自粘性较低(在 TKO 为零份时),当加入 TKO 后,其增粘幅度也相对较小,并且当 TKO 用量增大到 2~4 份时,该胶料的平均剥离力已达到最大值。对于 SBR 胶料而言,TKO 树脂对其增粘的效果最为明显,用量自 2 份起胶料的自粘性增加得最快,达 6 份时约增加 130%,在此用量之后,自粘性趋近峰值。对 NR 胶料而言,

加入 TKO 树脂可提高其自粘性达 80%。另外,从图 2 中还可以看出,以 3 种橡胶本身的自粘性来看(TKO 为零份),尽管 NR 优于 SBR,但通过添加 2 份 TKO,可使 SBR 的自粘性提高到 NR 的水平,当 TKO 用量增到 4~6 份时, SBR 的自粘性可提高一倍以上,并可高于不含 TKO 的 NR 自粘性。

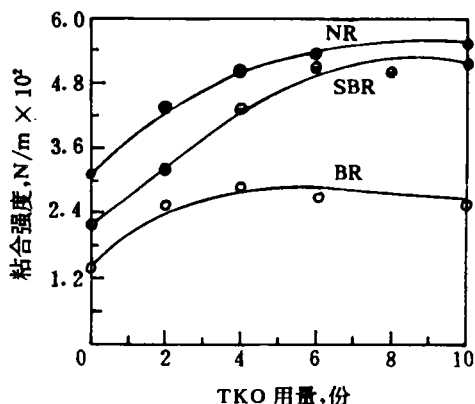


图2 TKO 用量对 3 种胶料自粘性的影响

#### 2.1.2 增粘树脂 TKB 用量对 NR, SBR, BR 混炼胶自粘性的影响

TKB 的增粘作用如图 3 所示,可以看出 TKB 对 3 种胶料均有增粘作用。对于 NR 和 SBR 胶料而言,当 TKB 用量为 6~8 份时,它们的自粘性都达到最大值;对于 SBR 胶料而言,当 TKB 用量为 2~6 份时,其自粘性增加得最快,明显地高出 TKB 用量相同的 NR

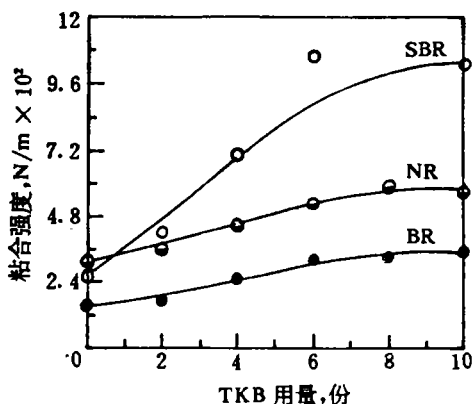


图3 TKB 用量对 3 种胶料自粘性的影响

胶料,达到8份时,SBR胶料的自粘性达到峰值,比不含TKB者约增加300%。另外,还可看出在峰值处,SBR胶料的自粘性的绝对值约高出NR胶料的80%。

总之,对于干胶胶料(指本研究配方中省去用促进剂、活化剂、防老剂等而言)来说,TKO,TKB的用量对3种胶料自粘性的影响趋势有一共同特点,即当增粘剂用量达到某一值后,3种胶料的自粘性都有个峰值,这表明当两种树脂配合量向高含量变化时,它们在胶料表面的对范德华力有贡献的键已达到了饱和,因而对胶料的自粘性影响就不大了。据此可以认为,对于各种橡胶,每种增粘剂的配合都存在着一个最佳的适用量,当超过此用量时,不但胶料的自粘性提高得非常缓慢,而且还可能导致胶料的粘附性的增加而造成粘辊现象。因此,在选用增粘剂TKO或TKB时,它们的配用量以1~6份最为适宜。

## 2.2 存放时间对混炼胶自粘性的影响

在橡胶制品的生产过程中,胶料都有一定的存放时间,而胶料在存放的环境条件的作用下会降低其自粘性,给成型工艺带来一定的困难,特别是对于非自动化连续性生产工艺,更应考虑到胶料的存放时间给自粘性带来的不利影响。

### 2.2.1 增粘剂TKO对胶料存放自粘性的影响

如图4~6所示,TKO用量对NR胶料的初始自粘性(存放时间为零)影响不大,而随着存放时间的延长,TKO用量对NR胶料自粘性的影响就越明显。未加入TKO的NR胶料存放144h之后,自粘性下降约82%;而加6份TKO后,自粘性仅下降57%,明显高于不加TKO者。对于SBR胶料,加TKO的胶料初始自粘性明显高于未加者,但当存放144h之后,未加TKO的胶料自粘性下降非常显著(约下降92%);而加6份TKO的胶料,其自粘性仅下降57%,即加TKO胶料

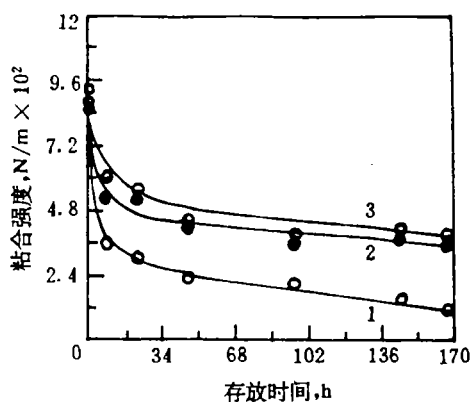


图4 存放时间对NR胶料自粘性的影响

TKO 用量:1—0份;2—6份;3—10份

(图5~6图注相同)

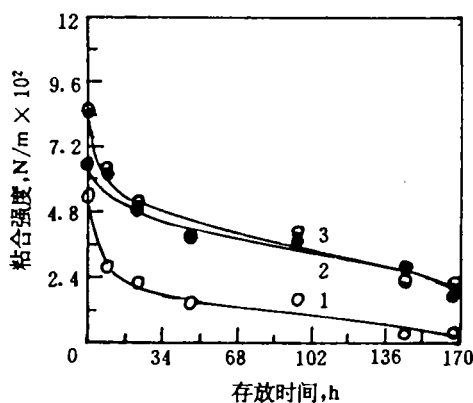


图5 存放时间对SBR胶料自粘性的影响

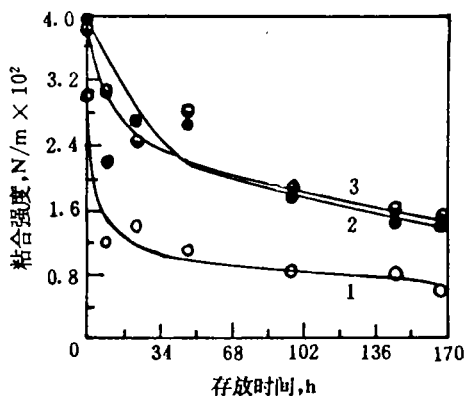


图6 存放时间对BR胶料自粘性的影响

的自粘性保持得较好。对于 BR 胶料, 未加 TKO 者存放 144h 之后, 自粘性下降 71%; 而加有 6 份 TKO 者的自粘性仅下降 60%。由此可以看出, TKO 对 3 种胶料存放自粘性均有较好的保持性, 对 SBR 胶料则尤为明显。

### 2.2.2 增粘剂 TKB 对胶料存放自粘性的影响

图 7~9 示出了 TKB 用量对 3 种胶料存放后自粘性的影响。与 TKO 的影响相似, 不

144h 之后, 其自粘性下降约 84%; 而加 6 份

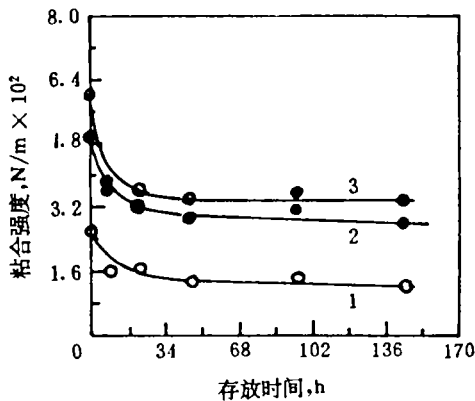


图 9 存放时间对 BR 胶料自粘性的影响

TKB 者, 其自粘性仅下降 42%, 并且其自粘性值最高, 保持性明显的好。对于 BR 胶料, 不加 TKB 者存放 144h 之后的自粘性下降约 57%, 而加 6 份 TKB 者, 自粘性下降 43%。另外, 从图 7~9 中还可以看出, 无论是否添加 TKB, 在 3 种胶料存放的初期, 它们的自粘性下降均较快, 8h 之后的自粘性下降均趋于平缓。这说明了新鲜的表面对胶料自粘性的重要性, 而加入 TKO 和 TKB 之后, 胶料自粘性的绝对值远高于不加入者, 这就说明了 TKO 和 TKB 对 3 种胶料都能起到增粘的作用。

对于胶料在存放过程中自粘性下降的现象, 许多作者认为<sup>[2,3]</sup>, 环境因素可使橡胶大分子的结构发生变化, 致使大分子活性降低; 再者, 空气中的尘埃也会使橡胶大分子失去活性, 使得胶料的自粘性降低。而像 TKO 和 TKB 这样的烷基酚醛树脂, 可以阻止橡胶大分子结构变化, 并且它们不会产生喷霜现象, 因而对存放后胶料的自粘性起到明显的保持作用。

### 3 结论

本研究表明, 非热反应型烷基酚醛树脂 TKO 和 TKB 对 NR, SBR, BR 3 种胶料均有增粘效果, 并且当其用量为 2~6 份时, 对胶料的增粘效果较为明显, 在干胶中的最佳配

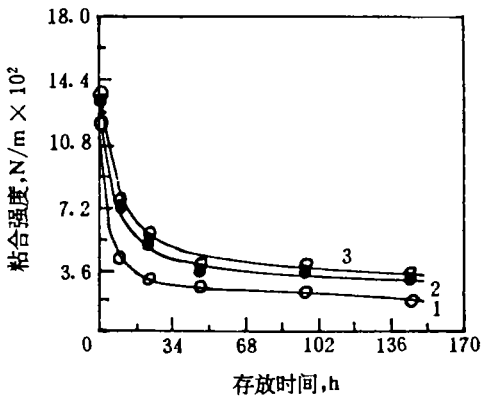


图 7 存放时间对 NR 胶料自粘性的影响)  
TKB 用量: 1—0 份; 2—6 份; 3—10 份  
(8~9 图注相同)

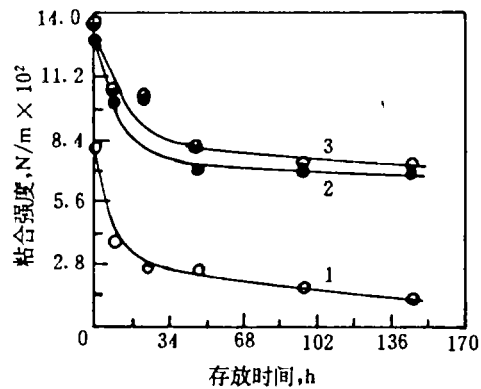


图 8 存放时间对 SBR 胶料自粘性的影响  
加 TKB 的 NR 胶料存放 144h 之后, 其自粘性下降约 84%; 而加 6 份 TKB 者, 其自粘性下降为 77%。不加 TKB 的 SBR 胶料存放

用量为 1~6 份。

通过添加 2 份以上的 TKO 和 TKB,可使 SBR 胶料的自粘性达到或优于 NR 胶料自粘性的水平。

TKO 和 TKB 对 NR, SBR, BR3 种胶料存放后的自粘性有良好的保持性,且对于 SBR 胶料尤为明显。因此,TKO 和 TKB 是改善 3 种通用型橡胶胶料自粘性的优良增粘剂。

### 参考文献

- 1 Frederick, r. Eirich, Sci. and Technol. of Rubber, P367, A Subsidiary of harcourt Brace Jovanovich Publishers, London, 1978.
- 2 Shewis, J. D., P 75, 124th meet, Rubber Div., Am. Chem. Soc., Texas, October(1983).
- 3 Magnus, F. L. and Hamed, G. R., Rubber Chem. and Technol., 64[1], 65(1991).

收稿日期 1993-12-17

### 皮列里将在中国建厂

美国《轮胎商业》1993 年 11 月 29 日 21 页报道:

皮列里已签署了在华建一载重车和轿车子午线轮胎合资厂的意向书。

皮列里将获得合资厂的大部分股权,与其在华代理商香港胡金森中国贸易控股公司一起将投资 3000 多万美元来建位于北京的这一合资轮胎厂。皮列里在华技术伙伴北京轮胎厂也将拥有该合资厂的一部分股份。该厂总投资将超过 6100 万美元,年产轿车、轻型和重型载重车、公共汽车轮胎的能力为 140 万条。

最后合同预计将于 1994 年上半年敲定,工厂于 1995 年末或 1996 年初投产。皮列里说,在本世纪的最后几年中,中国轿车和轻型载重车子午线轮胎市场每年都将翻一番,到 2000 年将达到 1800 万条。

(涂学忠译)

### 横滨橡胶公司制订环保计划

美国《轮胎商业》1993 年 11 月 29 日 2 页报道:

横滨橡胶公司制订了一个环保计划,规定了该公司要达到的具体目标。

该计划的主要目标包括不再使用特指的氯氟碳,将二氧化碳排放量减少 20%。横滨

公司环保部成立于 1992 年 7 月,它在制订该计划中起主要作用。该公司说,其环保活动将遵循下列原则:

- 支持全球环保活动,改善居住区生活条件;
- 开发和制造有利于环境的制品;
- 充分考虑自然资源的保护;
- 确保公司雇员及公司所在地居民的健康和安全。

在产品开发方面,该公司将致力于开发可改善燃油效率的更轻、更有利于环保的轮胎。

(涂学忠译)

### Titan 公司在韩国建造轮胎回收利用装置

美国《橡胶和塑料新闻》1993 年 12 月 6 日 4 页报道:

Titan 技术公司在韩国建造了两套轮胎回收利用装置,由韩国 Dong Kook 钢铁公司经营。每套装置的投资额约为 350 万美元,日处理废胎能力为 100t,可回收 250 桶油、22680kg 炭黑和 15t 钢。

该装置利用低温起活催化剂分解废轮胎,以回收其中的油、炭黑和钢,生产利润高,成本效益高,无污染。

(涂学忠摘译)