

橡胶增粘剂 TKO 系列的基本性质 及其增粘作用

蒲启君 齐玉娥 李花婷 许春华 薛仕媛

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

赵忠礼 严信康 程伟祥 方绍丰 汪 昱

(上海橡胶助剂厂 200072)

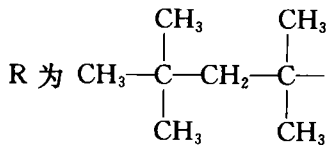
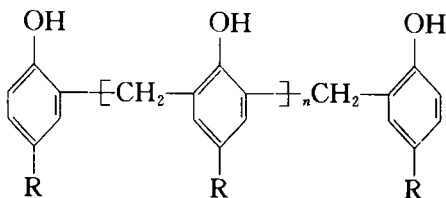
摘要 通过展示橡胶增粘剂非热反应型对叔辛基苯酚甲醛树脂 TKO 系列的红外光谱特征及其溶解度、粘度、比热容、导热系数等热力学性质,研究其对 NR, SBR, BR 未硫化胶的高效增粘作用和对硫化胶物理性能的影响,以证明 TKO 系列产品与国外先进同类产品的一致性。

关键词 粘性, 增粘剂, 对叔辛基苯酚甲醛树脂

橡胶制品多由两种或多种部件复合而成。如果这些制品半成品表面缺乏粘性(tack), 不仅会给加工带来困难, 而且直接影响成品质量。众所周知, 合成橡胶的自粘性(autohesion)比天然橡胶(NR)差, 导致在轮胎中长期不能高比例并用。如何提高合成橡胶的自粘性和扩大其应用领域, 是 50 年来世界橡胶工业开发的主课题之一。为满足我国子午线轮胎和其它橡胶制品引进技术国产化配套高效增粘剂的需要, 化工部北京橡胶工业研究设计院同上海橡胶助剂厂合作, 承担了这项列入“八五”国家重点科技攻关的项目, 开发出了 TKO 系列产品(已通过部级鉴定)。本文重点介绍 TKO 系列产品的基本技术特征、热力学性质及其增粘作用的研究结果。

1 产品制备与构成

TKO 系列产品学名为 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚甲醛树脂, 俗名为非热反应型对叔辛基苯酚甲醛树脂。它是以 2,4,4-三甲基戊烯、苯酚和甲醛为主体原料, 经烷基化、羟甲基化、缩合多步反应合成的。其特征化学结构如下:



TKO 系列产品包括 TKO-70, TKO-80, TKO-90, TKO-100, TKO-110, 其中字母“TK”为 Tackifier 的简写, 表示增粘剂; “O”为“Octyl”的词首字母, 表示叔辛基苯酚甲醛树脂; 数码表示最低软化点, 以区分各产品分子量的差异。

2 质量标准和检验结果

TKO 系列产品质量企业控制项目 and 水平如表 1 所示。

TKO 系列产品质量必须符合提供子午线轮胎技术的公司相应的标准, 即意大利皮列里公司、英国登录普公司和美国费尔斯通公司的标准。皮列里公司检测 TKO-90 的结果如表 2 所示。

表 1 TKO 系列产品标准*

项 目	TKO-70	TKO-80	TKO-90	TKO-100	TKO-110
外观	黄褐色片状	黄褐色片状	黄褐色片状	黄褐色片状	黄褐色片状
软化点(环球法), °C	70~85	80~95	90~105	100~120	110~140
酸值, mg(KOH) · g ⁻¹	20~40	25~42	25~42	35~50	40~60
羟甲基含量, % ≤	1	1	1	1	1
游离苯酚含量, % ≤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
灰分[(550 ± 25) °C]					
% ≤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
加热减量(65 °C), % ≤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
红外光谱(与标准样)	可比	可比	可比	可比	可比

* 上海橡胶助剂厂标准, 标准号为 Q/GHTA12-93。

表 2 皮列里公司检测 TKO-90 的结果

项 目	皮列里公司标准	实 测
外观	标准样品	合格
软化点(环球法), °C	90~104	91
加热减量(65 °C), %	≤ 0.5	0.07
灰分(550 °C), %	≤ 0.5	0.2
游离苯酚含量, %	≤ 0.5	0
红外光谱	标准谱图	合格

3 物理性质

3.1 溶解性

TKO 系列产品溶于芳香烃、脂肪烃、酯、丁酮、氯仿等溶剂。

3.2 粘度

在软化点温度下, TKO 由固体变成熔体, 其动态粘度随温度升高而下降, 如图 1 所示。

3.3 比热容

用 DSC-2C 型功率补偿差示扫描量热法测定 TKO 在 50~170 °C 间的比热容, 结果如图 2 所示。

3.4 导热系数

用国产 KDB-1B 型智能导热系数测定仪测定 TKO 在 85~150 °C 间的导热系数, 结果见表 3。

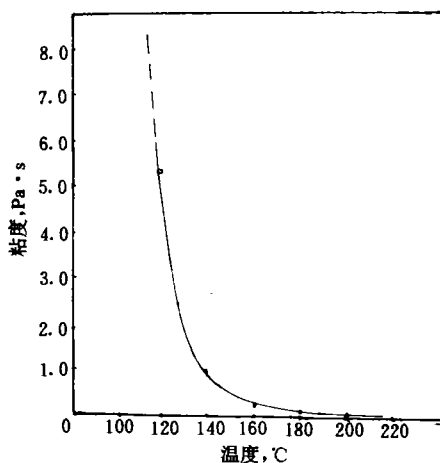


图 1 TKO 的粘度-温度曲线

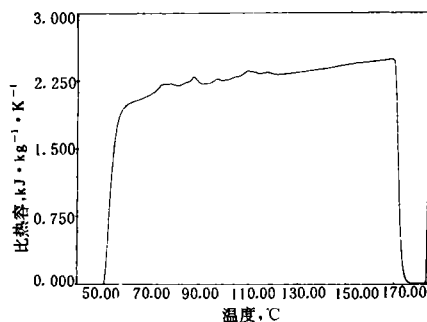


图 2 TKO 在 50~170 °C 间的比热容变化曲线

表3 TKO的导热系数 λ

温度, $^{\circ}\text{C}$	$\lambda, \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$
80	0.101
90	0.103
100	0.103
110	0.103
120	0.104
130	0.105
140	0.106
150	0.108

3.5 红外光谱

TKO系列产品按软化点分为中软化点($70 \sim 105^{\circ}\text{C}$)和高软化点($100 \sim 140^{\circ}\text{C}$ 以上)两类。TKO-80和TKO-90与对应的美国Occidental公司DUREZ19900的红外光谱对比见图3, TKO-100和TKO-110与该公司的DUREZ29845和美国Schenetady公司的SP-1068的红外光谱对比见图4。从图3和4可以看出TKO系列产品的红外光谱特征与相应的国外先进产品的一致性。

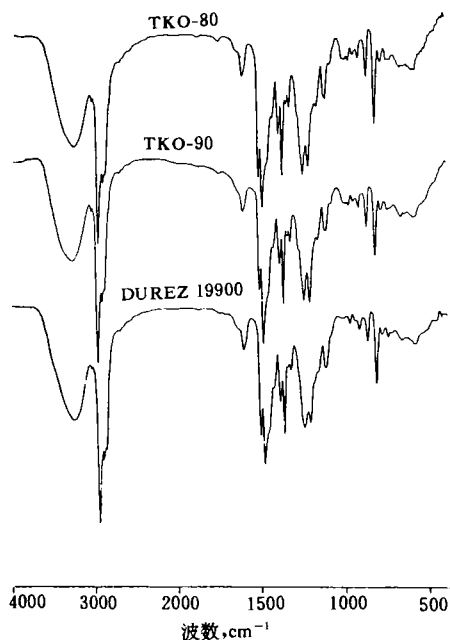


图3 TKO-80和TKO-90与DUREZ19900的红外光谱图对比

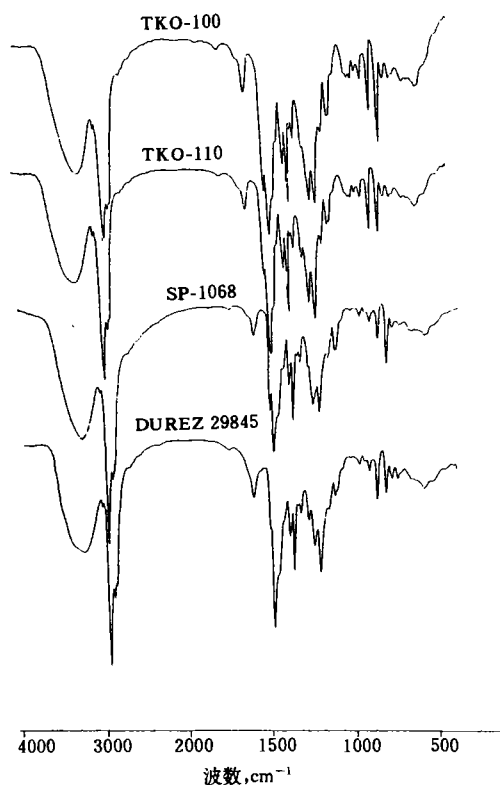


图4 TKO-100和TKO-110与DUREZ29845和SP-1068的红外光谱图对比

4 对未硫化胶的增粘作用

由于TKO系列产品分子中含有酚羟基,具有形成氢键的能力,使其对未硫化胶的增粘作用是任何烃类树脂或天然树脂无法相比的。

4.1 TKO用量对粘性的影响

以TKO-90为例,在NR, SBR, BR三种橡胶的粘性试验配方中,以橡胶100重量份计,分别添加6份白油、50份炭黑和不同量的TKO-90,经开炼机混炼后制成粘性试验用胶料。由于TKO兼有增塑剂和软化剂的作用,因此TKO-90在加炭黑之前投料。粘性试验:用6.7kPa的压力将尺寸为 $230\text{mm} \times 25\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的两个胶片复合接触2min,制成剥离试片,用FF-50型强力试验机在温度 $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ 、湿度77%的条件下测定剥离

力,剥离速度为 $100\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。胶料的粘性用复合试片的剥离力表示。TKO-90 对 3 种橡胶的增粘作用如图 5 所示。可以看出,未加 TKO-90 时, NR 胶料的自粘性明显高于 SBR 和 BR 胶料。随着 TKO-90 用量增加, 3 种胶料的自粘性均随之增高, 特别是加有 2 份 TKO-90 的 SBR 胶料, 其粘性急剧增加, 可以达到未加 TKO-90 的 NR 胶料的水平。而当添加 6 份 TKO-90 时, SBR 胶料的粘性比未加 TKO-90 时高 130%, 且接近添加 6 份 TKO-90 的 NR 胶料的水平。从粘性-用量曲线看, TKO 用量在 6 份以后, 3 种胶料均出现粘性最大值, 即 2~6 份应是 TKO 的最佳用量。当然, 在胶粘剂、胶粘带或橡塑并用制品中, TKO 用量一般在 10 份以上。

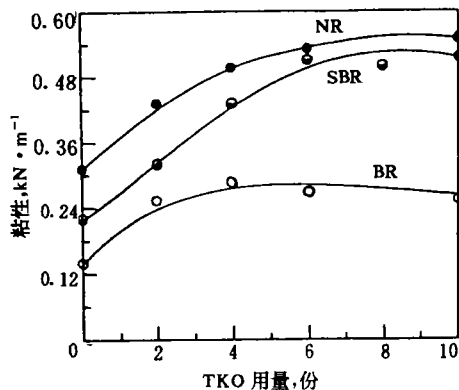


图 5 TKO-90 用量对 NR, SBR 和 BR 的增粘作用

4.2 存放时间对粘性的影响

图 6~8 分别示出了加有 TKO-90 的 NR, SBR, BR 3 种胶料的粘性随存放时间的变化。从图中可以看出, 含与不含 TKO-90 的 3 种胶料存放粘性随存放时间延长而下降, 但曲线上似有一个转折点(可用作切线的方法求出, 见图)。转折点之前可视为存放前期, 曲线特征表现为存放粘性急剧下降; 转折点之后可视为存放后期, 曲线特征表现为存放粘性开始平缓降低。如果将转折点对应的的时间作为最佳存放期, 对应的粘性值作为最佳存放粘性, 那么就可以更为准确地评价胶

料的存放粘性。用图解法得到的最佳存放时间和存放粘性值列于表 4。从中可以看出, 含 4 份和 10 份 TKO-90 的 NR 胶料, 最佳存放时间分别比不含 TKO-90 者延长 0.6 和

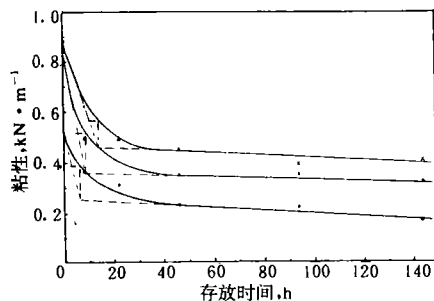


图 6 存放时间对 NR 胶料粘性的影响

×—加 10 份 TKO-90; △—加 4 份 TKO-90;
○—不加 TKO-90

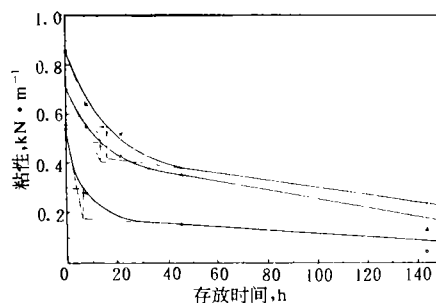


图 7 存放时间对 SBR 胶料粘性的影响

×—加 10 份 TKO-90; △—加 4 份 TKO-90;
○—不加 TKO-90

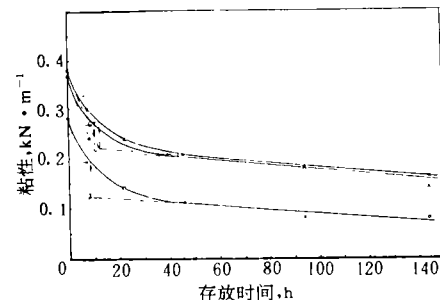


图 8 存放时间对 BR 胶料粘性的影响

×—加 10 份 TKO-90; △—加 4 份 TKO-90;
○—不加 TKO-90

表 4 三种胶料的最佳存放时间和最佳存放粘性(图解法)

项 目	NR			SBR			BR		
TKO-90,份	0	4	10	0	4	10	0	4	10
最佳存放时间,h	5	8	13	6	13	16	7	10	13
最佳存放粘性,kN·m ⁻¹	0.38	0.51	0.56	0.30	0.47	0.54	0.19	0.26	0.27

1.6 倍,最佳存放粘性也有明显提高;含 4 份和 10 份 TKO-90 的 SBR 胶料最佳存放时间分别延长 1.1 和 1.6 倍,最佳存放粘性分别提高 56%和 80%;添加 4 份 TKO-90 的 BR 胶料,其最佳存放时间和最佳存放粘性均有明显改善。总之,加有 TKO 的胶料,最佳存放时间明显延长,最佳存放粘性显著提高,这说明了 TKO 产品增粘作用的有效性。在现代橡胶加工中,最佳存放时间和最佳存放粘性具有实际意义。因为在存放后期,尽管存放曲线看上去开始平缓下降,甚至这种趋势持续很长时间,但是胶料此时的粘性已较低。当然,含 TKO 的胶料粘性始终高于不含 TKO 者,这也证明了 TKO 增粘作用的有效性。

5 对硫化胶物理性能的影响

北京轮胎厂、辽宁轮胎厂、青岛第二橡胶厂、上海大中华橡胶厂、上海正泰橡胶厂、广州轮胎厂、河南轮胎厂、贵州轮胎厂、沈阳第三橡胶厂等单位,将 TKO 系列产品与美国 Occidental(西方)公司的 DUREZ19900, DUREZ29845 和美国 Schenetary 公司的 SP-1068 以及美国 PMC 公司的 Dyphene8318 进行了对比,现列举一些代表性结果。

(1)辽宁轮胎厂试验数据。辽宁轮胎厂以 NR 胶料对 TKO 与现用增粘剂进行了对比,增粘剂用量为 7.4 份。由于该配方含炭黑 66 份,操作油 1.7 份,因此,高量配合增粘树脂可以充分发挥其增塑和软化作用。未硫化胶粘性手感均良好,其它性能如表 5 所示。

(2)河南轮胎厂试验数据。该厂用 NR/SBR/炭黑=80/23.8/38 的胶料对 TKO-80 与美国 PMC 公司的 Dyphene8318 进行了比较,增粘树脂用量均为 1 份,结果见表 6。

表 5 辽宁轮胎厂的 TKO 试验结果*

性 能	现用增粘剂 TKO-80	TKO-90
流变仪试验数据(150℃)		
M _H ,N·m	6.22	6.18
M _L ,N·m	1.36	1.50
焦烧时间,min	5.0	4.9
正硫化时间,min	12.3	12.1
硫化胶性能(150℃×40min)		
邵尔 A 型硬度,度	70	70
拉伸强度,MPa	23.23	23.05
300%定伸应力,MPa	14.0	14.52
扯断伸长率,%	500	504
扯断永久变形,%	20.8	21.2
撕裂强度,kN·m ⁻¹	112.56	113.73
回弹值,%	28	29
200%疲劳次数	5455.8	6093.8

*引自该厂“橡胶增粘树脂 TKO 试验报告”(1993 年 7 月)。

表 6 河南轮胎厂的 TKO 试验结果¹⁾

性 能	TKO-80	Dyphene8318
未硫化胶粘性,kN·m ⁻¹	3.12	2.49
剥离界面状况	粗糙面较大	粗糙面较小
流变仪试验数据(138℃)	无原界面	无原界面
M _H ,N·m	6.9	7.1
M _L ,N·m	64.70	65.07
t ₂ ,min	9.8	10.3
t ₉₀ ,min	22.1	23.1
硫化胶性能(137℃×40min)		
邵尔 A 型硬度,度	57	57
拉伸强度,MPa	23.9	24.8
300%定伸应力,MPa	7.3	7.8
扯断伸长率,%	585	590
扯断永久变形,%	27	25
回弹值,%	47	47
撕裂强度,kN·m ⁻¹	83	89
100℃×24h 老化系数 ²⁾	0.55	0.54
10 万次疲劳系数	0.71	0.45
H 抽出,N		
137℃×60min 硫化	139.26	141.86
100℃×24h 老化后	67.1	62.1

注:1)引自该厂“橡胶增粘剂 TKO-80 试验小结”(1993 年 7 月)。

2)硫化 30min 老化系数。

(3) 上海大中华橡胶厂试验数据。上海大中华橡胶厂在 NR/BR/炭黑 = 50/50/50 的胶料中进行了 TKO 系列产品与美国 Occidental 公司的 DUREZ19900 和进口 C₉ 石油树脂的对比试验。C₉ 石油树脂用量 2 份, 其它均为 1 份, 结果见表 7。

(4) 青岛第二橡胶厂试验数据。青岛第二橡胶厂以特定鉴定配方将 TKO 系列与美国 Occidental 公司的 DUREZ19900 和 Schenetary 公司的 SP-1068 进行了对比, 增粘剂用量均为 4 份, 结果见表 8。

表 7 上海大中华橡胶厂的 TKO 系列试验结果*

性 能	TKO-70	TKO-80	TKO-90	TKO-100	DUREZ19900	C ₉ 石油树脂
未硫化胶粘性, N	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
门尼焦烧(125℃), min	35.1	32.8	32.9	33.3	33.6	33.3
硫化胶性能(145℃×45min)						
邵尔 A 型硬度, 度	60	61	61	61	61	61
拉伸强度, MPa	21.1	21.6	22.0	23.0	22.3	21.6
300%定伸应力, MPa	7.2	7.7	8.4	8.3	8.4	7.9
扯断伸长率, %	636	640	632	645	648	642
扯断永久变形, %	16	15	13	15	15	15
撕裂强度, kN·m ⁻¹	86	87	89	94	85	91

* 引自该厂“橡胶增粘剂 TKO 系列试验报告”(1993 年 4 月)。

表 8 青岛第二橡胶厂的 TKO 系列试验结果*

性 能	TKO-70	TKO-80	TKO-100	DUREZ19900	SP-1068
ML(1+4)100℃	73	74	77	79	71
门尼焦烧(127℃), min	14.2	14.7	10.2	14.9	15.6
硫化胶性能(151℃×30min)					
邵尔 A 型硬度, 度	67	67	68	67	67
拉伸强度, MPa	28.0	27.3	27.6	27.4	26.7
300%定伸应力, MPa	11.6	11.6	11.8	10.6	11.5
扯断伸长率, %	592	572	582	608	570
扯断永久变形, %	24	21	22	21	20
撕裂强度, kN·m ⁻¹	133	142	140	145	126
回弹值, %	34	36	35	34	35
100℃×48h 老化后					
拉伸强度, MPa	25.9	24.5	24.4	25.2	24.1
老化系数	0.81	0.79	0.71	0.76	0.74

* 引自该厂“橡胶增粘剂 TKO 系列试验报告”(1993 年 4 月)。

(下转第 477 页)

二段成型充气时,此眼就成了排气孔,越撑越大,以致劈缝裂口。

10 子口处漏气

胎筒置于二段成型法兰盘上,如果设计有误,导致子口处材料厚度不够或者钢圈直径过大,充气后都可能造成子口处漏气。操作工一时弄不明白,就反复充气膨胀,自然就造成帘线劈缝。

此时如果子口护胶厚度、帘线层数、法兰盘间距都无问题,那就得改变钢圈直径。

11 气压过高

在一段成型中,当第一层帘布贴合,底压辊开始滚压时,若气压过高,轻则帘布顺着滚

压方向规律性地弯曲,使帘线角度有所变化,重则帘布受压后形成兜状,继而起鼓,严重者打褶。起鼓后,操作者往往用手辊反复滚压,将表面压平,结果胶线竟被压散,在二段成型充气膨胀时就容易劈缝。

从实践得知,滚压的气压若超过0.15MPa,就会出现这种现象;一般应控制在0.08~0.12MPa。气压过低,则胎体会产生气泡。

总之,在生产轿车子午线轮胎时,要想成型优质的胎坯,不仅成型要步步精心操作,胶料、挂胶帘布和帘布筒等半成品也都要项项达标,检查工作必须特别仔细,做到无一疏漏。

收稿日期 1994-02-19

(上接第466页)

从上述4家轮胎厂的试验结果可以看出,TKO系列产品的流变性、硫化特性、硫化胶物理性能和未硫化胶粘性,与美国DUREZ19900, Dyphene8318和SP-1068处在同一水平上,而粘性较纯碳氢结构的石油烃树脂有显著提高。

6 结语

上述试验结果表明:TKO系列产品具有与国外先进同类产品相一致的红外光谱特征;具有有效的增粘作用;加工温度为80~180℃时,可以满足各种橡胶和各类橡胶制品的要求;在轮胎用胶料中,TKO最佳用量为2~6份。TKO系列产品质量已经得到意大利皮列里公司认可,并达到了英国登录普公司的技术标准要求。

致谢 在橡胶增粘剂TKO系列开发过程中,北京轮胎厂、辽宁轮胎厂、青岛第二橡胶厂、上海大中华橡胶厂、上海正泰橡胶厂、广州轮胎厂、河南轮胎厂、沈阳第三橡胶厂、贵州轮胎厂、上海胶带厂给予了大力支持,对产品进行了胶料物理性能试验与评价,在此

一并致谢。

收稿日期 1994-04-18

(上接第471页)

DPG可显著提高硫化速度,但随着其用量增加,会缩短焦烧时间。另外,添加DPG还会影响硫化胶动态性能。随着DPG用量增大,0℃下的 E' 和60℃下的 E' 均下降,而60℃下的 $\tan\delta$ 保持不变,但0℃下的 $\tan\delta$ 却下降。硫化动力学方面的优点伴随着胶料物理性能方面的缺点。因此在选择DPG用量时必须达到平衡。

对硫化胶性能影响最大的白炭黑参数之一是比表面积。当使用相同用量的TESPT对比表面积不同的白炭黑进行改性时,橡胶与填充剂之间共价键的分布主要取决于白炭黑的比表面积或聚集体的尺寸。白炭黑比表面积越大,对硫化胶性能越有利。

在讨论混炼和改性工艺时曾指出,白炭黑的填充剂-填充剂相互作用强,而橡胶-填充剂相互作用弱是造成白炭黑在胶料中要获得良好分散比炭黑困难的原因。

译自“European Rubber Journal”,

176[1] 16(1994)