

TKO 增粘树脂分子结构对胶料加工性能和增粘作用的影响

蒲启君

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

摘要 主要评述了 TKO 系列橡胶增粘树脂的化学结构以及热塑性、相容性、极性、分子量、配合量等因素对其增粘作用的影响。

关键词 增粘剂, 酚醛树脂, 增粘作用

TKO 系列是上海橡胶助剂厂生产的一类具有非热反应性的增粘剂, 其化学名称为 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。在国际上, 该产品于 50 年代就已用作合成橡胶增粘剂, 但是它的发展实际上是 70 年代的事。这主要归因于当时的世界石油危机, 一方面人们迫切需要改善诸如丁苯橡胶(SBR)、顺丁橡胶(BR)、异戊橡胶(IR)、丁基橡胶(IIR)和三元乙丙橡胶(EPDM)等合成橡胶的粘性(tack)或自粘性(autohesion), 以扩大合成橡胶的应用领域, 因为 TKO 型高效增粘树脂的粘性是普通石油树脂的 2—3 倍; 另一方面 TKO 型树脂还具有增塑剂和软化剂的功能, 可以降低胶料粘度, 节省成型时耗用的汽油。Yurcick^[1]早就指出, 尽管这类烷基酚醛树脂价格比普通石油树脂贵, 但人们对它的需求将不断增加, 因为 TKO 型树脂所赋予胶料的粘性及其粘性保持率是其它任何增粘剂无法相比的。由于 TKO 型树脂的制备技术、控制水平不同, 其化学结构、物理性质和增粘作用也有差异。我们曾对 TKO 增粘树脂的化学结构、基本性质及其增粘作用作过介绍^[2,3], 本文进一步在其化学结构、分子量对加工性能和增粘作用的影响方面作理论性的阐述。

1 TKO 系列产品与国外同类产品的性质对比

世界上工业发达国家现在都有 TKO 型增粘树脂生产。我国 TKO 系列产品是在分析国外同类产品的技术特征和市场需求的基础上, 结合我国橡胶工业的现状与发展, 用最新的合成技术开发出来的。前面已介绍过 TKO 系列产品的红外光谱及技术指标与国外同类产品的一致性^[2,3]。众所周知, 熔点、软化点、酸值或皂化值是 TKO 型树脂质量和性能的重要参数。表 1 示出了 TKO 系列产品与国外同类产品的对比。从中可进一步看出 TKO 系列产品质量的可靠性。由于 TKO 系列产品包容了国外各系列产品的技术特征, 因此, 可以适合各种橡胶的性能和加工要求, 具有广泛的适应性。

2 热塑性

由于 TKO 型增粘树脂为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功能团, 因此它具有热塑性质, 即将它加热至软化点温度时, 可转变为高粘性熔体, 再冷至软化点温度时, 又回复为无粘性固态。这种热塑性质使 TKO 型树脂除了具有增粘剂功能外, 还具有增塑剂或软化剂的

表 1 TKO 系列产品与国外同类产品的主要理化性质对比

产 品 名 称	熔点, °C	软化点, °C	酸值, mg(KOH) · g ⁻¹
上海橡胶助剂厂 TKO-70	50—65	70—85	20—40
BASF(德)Koretack CE5193	—	75—85	—
Nevillik(美)Nevillac	—	65—75	—
Polymer Application(美)PA-50-010	65—80	—	—
polymer Application(美)PA-50-279	65—80	75—95	50—70
上海橡胶助剂厂 TKO-80	60—75	80—95	25—42
BASF(德)Koretack 5212	—	85—95	25—42
CECA(法)R7521	—	85—92	45—70
Occidental(美)Durez 19900	72	90	33
Occidental(美)Durez 29095	71	90	34
Occidental(美)Durez 29277	—	90	—
PMC(美)Dyphene 8318	—	80—95	—
Polymer Application(美)PA-50-064	70—90	—	50—70
Polymer Application(美)PA-50-106	70—80	—	40—60
Polymer Application(美)PA-50-185	70—90	—	50—70
Polymer Application(美)PA-50-412	70—90	—	50—70
Schenetady(美)SP-1068	—	85—95	—
上海橡胶助剂厂 TKO-90	75—95	90—105	25—42
BASF(德)Koretack 5193	—	90—105	55—75
BLT(美)Varcum 29-488	—	90—100	—
BLT(美)Varcum 29-499	—	95—105	—
CECA(法)R 7510	—	90—105	50—70
PMC(美)Dyphene 8787	—	95—105	—
Polymer Application(美)PA-50-129	80—100	—	65—95
Polymer Application(美)PA-50-179	75—95	—	50—70
Polymer Application(美)PA-50-548	75—95	—	60—80
Schenetady(美)SP-1077	—	92—103	—
上海橡胶助剂厂 TKO-100	80—100	100—120	35—50
BLT(美)Varcum 29-821	—	100—115	—
CECA(法)R 7518	—	105—115	50—70
PMC(美)Dyphene 8330	—	85—110	—
PMC(美)Dyphene 8340	—	—	—
Polymer Application(美)PA-50-288	85—105	—	55—75
Polymer Application(美)PA-50-474	95—115	—	80—110
Occidental(美)Durez 31399	90	105	60
上海橡胶助剂厂 TKO-110	90—130	110—150	40—80
BASF(德)Koretack 5393	—	130—140	—
CECA(法)R7578	—	118—132	45—70
Occidental(美)Durez 29845	—	130—150	35—55
PMC(美)Dyphene 8320	—	108—124	—
Polymer Application(美)PA-50-009	115—135	—	75—105
Polymer Application(美)PA-50-397	115—135	—	75—115
Polymer Application(美)PA-50-733	90—100	110—130	60—80

注:TKO 系列产品熔点系用毛细管法测得,软化点用环球法测得。

作用。与普通液体油性增塑剂或软化剂相比,其差异在于这种TKO型固体树脂在合适的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,这样就降低了胶料粘度,有助于其它粉料分散。胶料下片并冷至环境温度后,已分散的树脂又回复到固态,胶料具有挺性。由于TKO型树脂分子结构上无活性基团,因此在整个胶料加工过程中具有安全可靠。

3 相容性

在混炼中,TKO型树脂与橡胶的相容性,除了由分子的线型结构决定外,更主要还取决于苯酚环对位烷基的结构性,即烷基的碳原子数和支化程度。试验表明^[4],烷基的碳原子数越多及支化度越高,树脂与橡胶的相容性越好。尽管C₄至C₁₂的烷基均可作为对位烷基,但以C₈烷基最为适宜,特别是以饱和的1,1,3,3-四甲基丁基(俗名叔辛基)最优。由于这种烷基比1,1-二甲ethyl基(俗名叔丁基)或1,1-二甲ethyl基(俗名叔戊基)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。这种特征的烷基结构,也是TKO系列产品具有增塑剂和软化剂功能的化学依据。

4 极性

TKO型增粘树脂的增粘性能之所以比石油树脂高,从化学结构看,主要是由于酚羟基的极性作用,即羟基上的氢有形成氢键的能力。White^[5]用氢键作用描述了TKO型增粘树脂固体的分子状态,即分子的内缩聚结构,如图1所示。在混炼中,这种结构性树脂由于热、机械作用和软化剂油的溶解作用,很容易均匀地分散于胶料中。Belerssava等^[6]认为,这种TKO型增粘树脂被均匀分散在胶料内部,实际上形成了一个氢键网络,两个这种胶料的表面接触后,由氢键作用形成了互穿结构的界面层,表现出胶料的有效粘性。

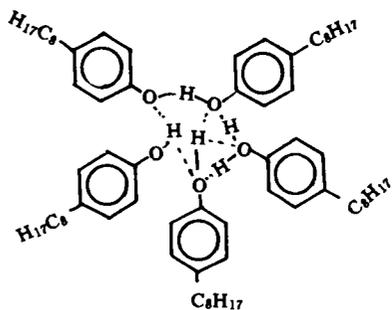


图1 TKO型辛基苯酚甲醛树脂分子的内缩聚结构

5 分子量

很多文献都指出了TKO型增粘树脂的增粘性能与其分子量的密切关系。Belerssava等^[6]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一个最高限度,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,自粘性也会下降。他们建议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,这样可以产生最大增粘性。但是,Rhee和Andries^[7]的研究表明,TKO型树脂的最佳分子量为2095,差不多相当于10个烷基酚单元,见图2。

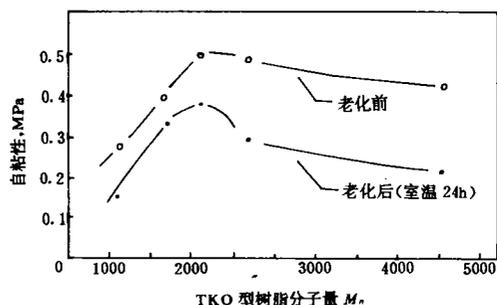


图2 TKO型增粘树脂分子量对SBR胶料自粘性的影响

此外,Wolny和Lamb^[4]对TKO型增粘树脂按不同重均分子量(M_w)和数均分子量(M_n)进行了充油SBR的存放粘性试验,结果与Belerssava等人的试验结果相吻合,即

数均分子量 M_n 为 1350 时, 树脂表现出最佳的增粘性能, 见表 2。

表 2 TKO 型增粘树脂的分子量与粘性的关系

M_w	M_n	剥离时间, s					
		存放 1 天	存放 2 天	存放 3 天	存放 4 天	存放 8 天	存放 15 天
1093	798	9	20	11	10	13	8
1214	883	17	42	26	20	14	8
1395	996	13	32	19	14	10	14
1662	1160	19	55	46	24	17	11
1990	1324	28	48	39	20	17	16
2105	1395	14	77	55	31	26	15
2366	1491	19	41	28	16	8	8
2756	1672	22	57	44	25	14	14
3655	1672	21	51	36	24	17	14

注: 胶料配方为: 充油 SBR 68.8; NR 50.0; 炭黑 65.0; 氧化锌 3.0; 硬脂酸 1.0; 防老剂 Antox 1.0; 操作油 16.4; 硫黄 2.0; 促进剂 CZ 1.5; 促进剂二苯胍 0.3; 增粘树脂 2.0。

虽然分子量与粘性的相关性试验数据目前还存在一定差异, 但结论都是一致的, 即存在一个特征分子量的结构参数, 可以用来衡量 TKO 型树脂的增粘效果。因此, 通过测定 TKO 型树脂的软化点就可以计算相应的重均分子量和数均分子量, 从而估计其增粘效果, 如图 3 所示。这里, 软化点用环球式软化点测定仪测得, 分子量用液相色谱仪测得。如果用毛细管法或显微镜法测得 TKO 型树脂的熔点, 则可利用下面的经验公式计算出相应的软化点。但用这种方法确认 TKO 型树脂分子量时误差较大。

$$SP_{软} = MP_{熔} + (20 \pm 2) ^\circ C$$

在实际生产中, 因橡胶制品及其配方和加工的要求不同, 对 TKO 型树脂的选择可以在相当宽的分子量范围内进行, 如表 1 所示的熔点在 65—135 °C、软化点在 65—150 °C 之间均可。

6 配合量

前文^[2]已报导过, 在 SBR、BR 和 NR 胶料中, 配加 TKO 树脂 2, 4, 6, 8, 10 份时, 三种胶料在不同配合量都出现粘性峰值。我们所取的 2—10 份配合实验是从生产实际考虑的。Rhee 和 Andries^[7]进行过 0—2 份 TKO

型树脂的增粘试验, 结果见图 4。

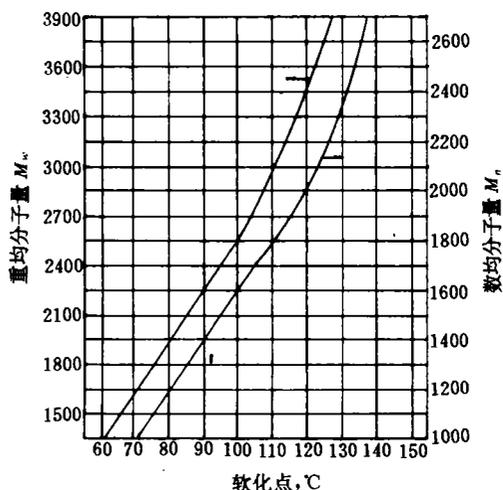


图 3 TKO 型树脂分子量与软化点的相关性

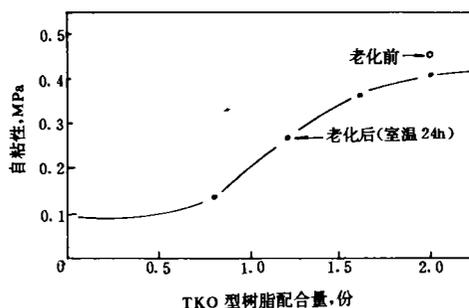


图 4 TKO 型树脂配合量对 SBR 胶料自粘性的影响

从图4可以看出,树脂配合量达到0.75份时胶料粘性才开始增加,达到2份时出现粘性最佳值。这个事实被解释为,TKO型树脂存在一个足以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。如果说TKO型树脂的增粘作用是由于胶料界面的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。这就是说,0.75份可视为开始形成氢键网络的最低配合量。当然在实用胶料中添加这个量是不可行的,因为它还不能形成有效的氢键网络,如图5所示。只有当树脂达到最佳配合量(通常为2—6份)时,才可使胶料具有最佳表面极性,产生最佳粘性。事实上,对于不同配方的胶料和加工工艺,其临界配合量和最佳配合量也是

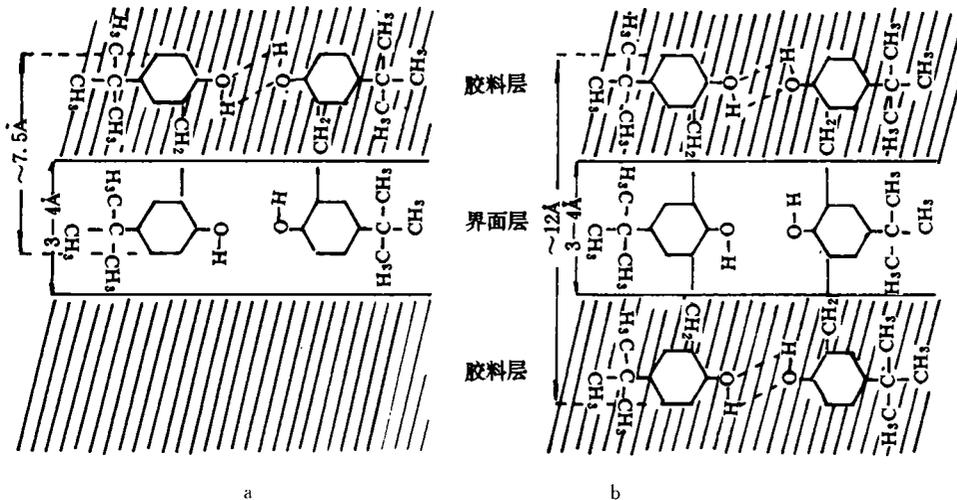


图5 对-叔丁基酚醛树脂配合量与氢键网络示意图

a—胶料与界面无有效氢键网络,缺乏粘性;b—胶料与界面有有效氢键网络,增加粘性

不同的。

Rhee 和 Andries 还进行了含有2份石油树脂和TKO型树脂的胶料粘性对比试验。试验结果如表3所示。从中可以看出,分子量相近的两种树脂在增塑作用几乎相同

时,TKO型树脂的增粘能力比石油树脂高得多。如此差异主要归因于TKO型树脂的分子结构和它所具有的形成氢键的能力。上海轮胎橡胶集团公司大中华橡胶厂对TKO系列产品的试验也得到了类似的结果^[3]。

表3 含2份TKO型树脂和石油树脂的胶料粘性对比

树脂名称	分子量		粘性, MPa	
	M_n	M_w	老化前	室温 24h 老化后
Escorez1102 (石油树脂)	1633	3334	0.11	0.12
2696F (TKO型树脂)	1678	2558	0.39	0.34
Escorez1511 (石油树脂)	999	1421	0.10	0.10
3472-30 (TKO型树脂)	964	1367	0.24	0.14

7 结论

TKO型树脂具有烷基化的邻-对位化学结构,分子链上及其端头无可反应基团封端,属典型的线型非热反应型热塑性树脂,且对位饱和烷基1,1,3,3-四甲基丁基碳链较长,支化度高,柔顺性好,与橡胶分子具有良好的相容性,因此具有增塑剂和软化剂的作用。酚羟基的氢键作用是TKO型树脂产生高效增粘性能的根本原因。在最佳配合量时,胶料内部形成有效的氢键网络,两个胶料表面之间

由于扩散作用所获得的初始粘性和老化后粘性都比石油树脂高得多。软化点可用来衡量 TKO 型树脂的分子量,最佳分子量的树脂表现出最佳粘性。TKO 系列增粘剂与现今橡胶工业用同类各系列产品在熔点、软化点、酸值和红外光谱图方面是可比的。

参考文献

- 1 Yurcick P A. Rubber World, 1976; 175(8): 47
- 2 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

- 3 蒲启君等. 橡胶增粘剂 TKO 系列的基本性质及其增粘作用. 橡胶工业, 1994; 41(8): 461—466
- 4 Wolny F F and Lamb J J. Kautschuk Gummi Kunst. . 1984; 37(12): 601
- 5 White J T. Rubber World, 1984; 190(2): 41
- 6 Belerossava A G, Faberov M I and Eposhtein A G. Collid. 1956; 18: 139
- 7 Rhee C K and Andries J C. Rubber Chem. and Technol. . 1981; 54: 101

收稿日期 1994-08-01

无溶剂脱模剂

美国《橡胶世界》1994 年 210 卷 1 期 59 页报道:

George Mann 公司开发了一种无溶剂的脱模剂,它对聚氨酯制品有极好的表面修饰作用。该产品称作 Aqualease 2853,它使用安全、方便,是不含溶剂载体的水基材料,而且不怕臭氧。该产品现已用于浇注聚氨酯和低温反应性注射成型聚氨酯制品的生产。Aqualease 2853 使加工厂在生产海绵和非海绵聚氨酯制品时都非常容易脱模。Aqualease 2853 是一种时控脱模剂,其作用温度在 65.6—93.3℃ 之间,可使制品表面产生平整有纹理的修饰层。由于粘度低,它不会填入模型表面纹理中。Aqualease 2853 可用任意一种气动或非气动喷涂装置涂覆。作为水基皂类脱模剂,它没有闪点,不需要特殊的搬运、贮存或通风。与大多数脱模剂相比,它比较容易从制品和工具上清除,而且只需用水和普通洗净剂。

(涂学忠译)

美国对华贸易

美国《橡胶和塑料新闻》1994 年 6 月 6 日 8 页报道:

克林顿总统关于延长中国最惠国待遇的

决定,对一些美国橡胶公司来说无疑是个好消息,但同时也给其他一些公司带来了麻烦。

那些颇具经济实力正计划在中国建立合资企业的大型美国公司,将能够抓住这个机会。固特异是个最好的例子,尽管计划在中国建立一家轮胎合资企业的难度增加了,但是固特异公司仍将取得一定进展。

你当然能够理解,没有一个美国非轮胎橡胶制品公司会在这个世界上人口最多的市场上裹足不前。此外,一些橡胶供应商已经在中国开展业务,而更多的正计划这样做。

必须强调的是,如果美中经贸关系恶化,欧洲的竞争者们将会趁机插入。事实上,几家欧洲轮胎制造商已经活跃在中国的市场上了。

但是对于小的制造商,中国可能会成为潜在的威胁。低廉的劳动成本,特别是随着其产品质量的提高,会使中国制造的橡胶制品在美国或其它海外市场上极富有竞争力。大多数美国小型橡胶公司将没有足够的技术和资本成为真正意义上的对华出口商。

在对华贸易问题上,唯一能够确定的就是它必将以某种形式对美国的橡胶工业产生极大的影响。

(叶楠译 涂学忠校)