

橡胶增粘剂 TKB 系列的特性及增粘作用

蒲启君 赵忠礼 李花婷 齐玉娥 许春华 薛仕媛

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

魏述章 李建忠 赵先 郝玉鑫 曹俊群

(青岛助剂厂 266042)

摘要 测定橡胶增粘剂非热反应型对-叔丁基苯酚甲醛树脂 TKB 系列产品的基本热力学性质,包括溶解性、粘度、比热容和导热系数;展示出 TKB 系列产品与国外同类产品对比的红外光谱图,表明其与国际同类先进产品的一致性;研究 TKB 系列对天然橡胶、丁苯橡胶和顺丁橡胶三种胶料的增粘作用及粘性保持性,并推荐在干胶胶料中 TKB 的最佳配合量(2—6份);提出准确评价胶料存放粘性的图解方法。

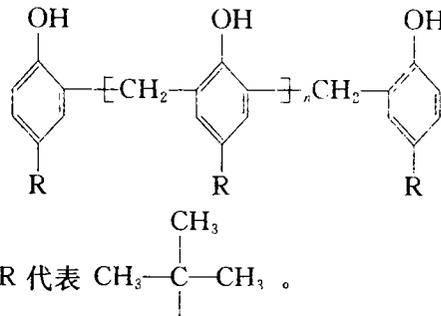
关键词 对-叔丁基苯酚甲醛树脂,粘性,增粘剂,增粘作用

众所周知,合成橡胶尽管有耐磨、强力高和耐老化等优点,但因其自粘性比天然橡胶差,故在轮胎中长期不能高比例配用。世界天然橡胶资源有限,如何提高合成橡胶的自粘性,以扩大其应用领域,提高橡胶制品,特别是轮胎质量是50年来世界橡胶工业技术开发的主要课题之一。经过近30年的开发和推广应用证明,非热反应型对-叔丁基苯酚甲醛树脂是一类高效增粘树脂,也是我国引进意大利Pirelli公司子午线轮胎技术必须配套的重要助剂之一。化工部北京橡胶工业研究设计院与青岛助剂厂合作开发出橡胶增粘剂TKB系列(“八五”国家重点科技攻关项目),实现了该类高效增粘剂的国产化。本文研究了TKB系列产品的特性及其对橡胶的增粘作用。

1 TKB 系列产品的化学名称

TKB 系列产品化学名为 4-(1,1-二甲基乙基)苯酚甲醛树脂,俗名为非热反应型对-

叔丁基苯酚甲醛树脂。其特征化学结构如下:



TKB 系列包括 TKB-120, TKB-130, TKB-140 和 TKB-N。TKB-120, TKB-130 和 TKB-140 为对-叔丁基苯酚甲醛树脂,字母后面的数字表示软化点温度。TKB-N 为含氮三元缩合树脂。

2 TKB 系列产品的标准

TKB 系列产品必须符合意大利 Pirelli 公司标准的要求。TKB 系列产品质量控制项目和指标见表 1。

意大利 Pirelli 公司、桦林橡胶厂、青岛

fast deterioration of the conductive rubber by heat was 20-30W; the normal dissipation power of NR compound filled with super conductive black had better not exceed 4W.

Keywords conductive NR, super conductive black, AC resistance, dissipation power

表1 TKB系列产品标准

项 目	Q/02ZJ007—93 标准			
	TKB-120	TKB-130	TKB-140	TKB-N
外观	黄褐色片状	黄褐色片状	黄褐色片状	棕黄色片状
软化点(环球法), °C	120—135	130—145	140—155	80—105
酸值, mg(KOH) · g ⁻¹ ≤	60	60	60	—
游离酚含量, % ≤	2.0	2.0	2.0	—
灰分[(550±25)°C], % ≤	1.0	1.0	1.0	0.3
加热减量(105°C), % ≤	0.20	0.20	0.20	—
氮含量, %	—	—	—	3—5
红外光谱(与标准图)	可比	可比	可比	特有

第二橡胶厂、北京轮胎厂、上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司大中华橡胶厂、上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司正泰橡胶厂、沈阳第三橡胶厂、安徽轮胎厂、航空航天部第四研究院等单位进行了TKB系列产品与美国Occidental(西方)公司产品Durez 32333和Durez 27276、德国BASF公司产品Koresin(乙炔型叔丁基酚醛树脂)和C₉石油树脂的对比检测,结果证明青岛助剂厂生产的TKB系列产品的各项指标达到了Pirelli公司子午线轮胎的技术要求。Pirelli公司对TKB-130的实测结果列于表2。

表2 Pirelli公司对TKB-130的实测结果

检测项目	标准	实测数据
软化点(环球法), °C	130—144	134, 135
加热减量(105°C), %	≤0.2	0.2
灰分[(550±25)°C], %	≤1.00	0.02
游离酚含量, %	≤2.0	1.4
红外光谱	样品图谱	合格

在标准中,TKB-N尚无相应的国外产品,因此红外光谱图和各项技术指标为该产品所独有。

3 TKB系列产品的特性

3.1 溶解性

TKB系列产品溶于芳香烃、脂肪烃、酯、丁酮、氯仿等溶剂。

3.2 粘度

由于TKB系列产品具有非热反应性质,属于热塑性树脂,因此除具有增粘作用

外,还具有增塑作用和软化作用。TKB产品在软化点温度下由固体转变为熔体,其动态粘度随温度升高而降低,见图1。图1中虚线表示TKB的粘度随熔体温度降低而增大,最终成为固态。

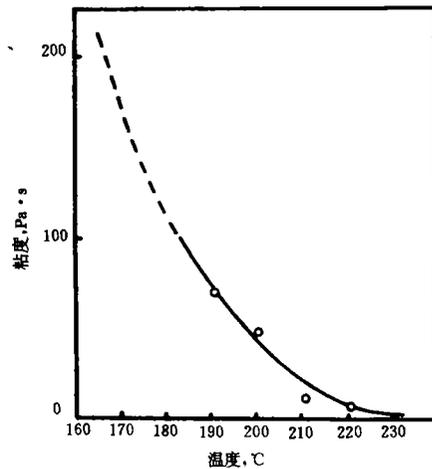


图1 TKB在不同温度下的粘度曲线

3.3 比热容

用DSC-2C型功率补偿差示扫描量热法测得TKB产品在110—230°C之间的比热容变化,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,在150—190°C之间测得TKB-130的导热系数随温度的变化,如表3所示。

3.5 红外光谱

在国外,红外谱图已被列为橡胶助剂产品标准的检测控制项目。TKB系列分为甲醛型产品TKB-120,TKB-130,TKB-140和含氮型产品TKB-N两类。中软化点的甲醛型

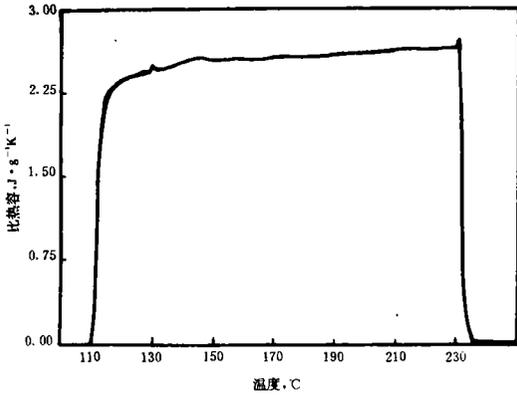


图 2 TKB-130 在 110—230 °C 之间的比热容曲线

表 3 TKB-130 在 150—190 °C 之间的导热系数 λ

温度, °C	$\lambda, W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
150	0.095
160	0.096
170	0.097
180	0.098
190	0.099

产品 TKB-120, TKB-130 与美国 Occidental (西方) 公司同类产品 Durez 32333 的红外谱图如图 3 所示, 高软化点的 TKB-140 与同类产品 Durez 27276 的红外光谱图如图 4 所示。由图 3 和 4 可以看出, 甲醛型 TKB 产品的红外光谱特征与国外对应的先进产品基本一致。图 5 为含氮型产品 TKB-N 的红外特征光谱。

4 TKB 系列产品对未硫化胶的增粘作用

由于 TKB 产品分子结构上的酚羟基或氮原子有形成氢键的能力, 这使 TKB 产品对未硫化胶的增粘作用是任何烃类树脂或天然树脂都无法相比的。

4.1 TKB 用量对粘性的影响

以 TKB-130 为例, 在天然橡胶(NR)、丁苯橡胶(SBR)、顺丁橡胶(BR)三种橡胶(各 100 份)粘性配方中, 各添加白油 6 份、炭黑 50 份和不同用量的 TKB-130, 经密炼机混炼后制成试验胶料。由于 TKB 属于热塑性树

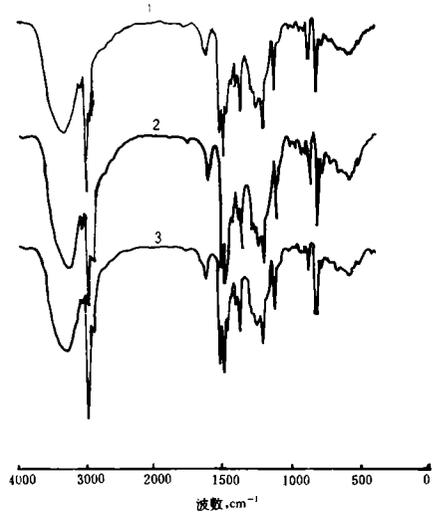


图 3 中软化点的 TKB-120 和 TKB-130 与 Durez 32333 的红外光谱图对比

1—TKB-120; 2—TKB-130; 3—Durez 32333

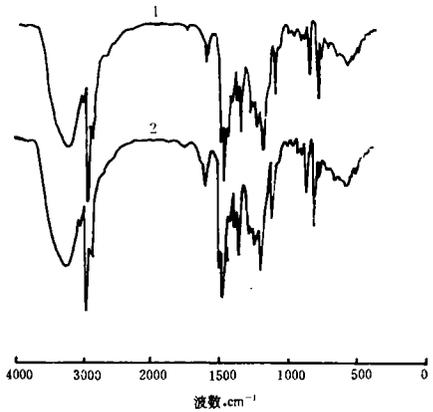


图 4 高软化点的 TKB-140 与 Durez 27276 的红外光谱图对比

1—TKB-140; 2—Durez 27276

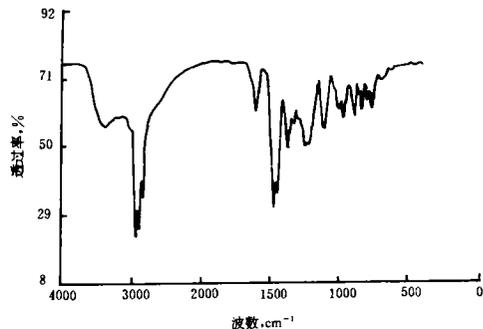


图 5 TKB-N 的红外光谱图

脂,除具有增粘作用外,还具有增塑和软化作用,因此TKB-130需在炭黑之前投料。

粘性试验条件如下:胶片尺寸 230mm×25mm×2mm;试片复合压力 6.7kPa;试片复合接触时间 2min;剥离试验装置 FF-50 型强力试验机;剥离试验温度 (23±2)℃;剥离试验湿度 77%;剥离速度 100mm·min⁻¹。

胶料的粘性以复合试片的剥离力表示。TKB-130对NR和SBR胶料的增粘作用如图6所示。可以看出,三种胶料的粘性都随TKB用量增加而增加:加有2份TKB-130的SBR胶料粘性增加显著,可以超过同样添加2份TKB-130的NR胶料水平;当添加7份TKB-130时,SBR胶料粘性比未加TKB-130胶料的粘性高出300%。从粘性-用量曲线看,三种胶料都显示出粘性最大值,增粘剂用量以2—7份为最佳。当然,对于胶粘剂、胶粘带或橡塑制品,TKB用量一般都在10份以上。

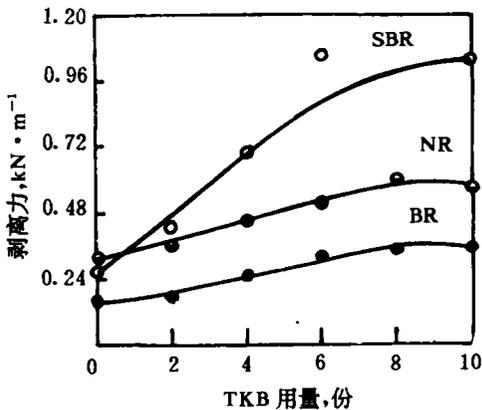
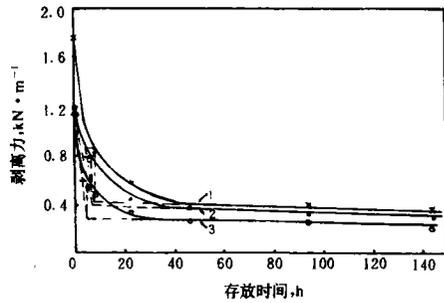


图6 不同用量的TKB-130对NR,SBR和BR胶料的增粘作用

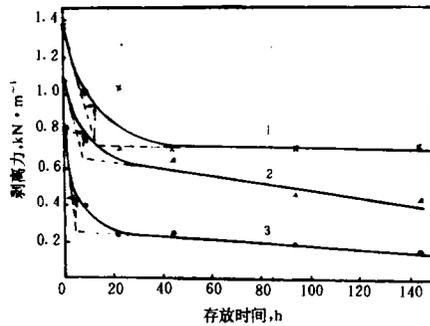
4.2 存放时间对粘性的影响

图7示出了含TKB-130的NR,SBR和BR三种胶料的粘性随存放时间的变化。可以看出,无论含与不含TKB-130,胶料粘性均随存放时间延长而下降。但是,存放时间-粘性曲线显然存在着一个转折点。这个转折

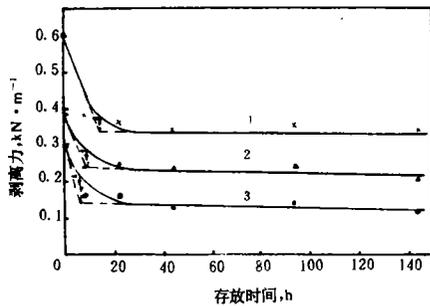
点可用作切线的方法求得。在转折点之前可视为存放前期,此时曲线特征表现为存放粘性急剧下降;转折点之后可视为存放后期,曲线特征表现为存放粘性开始平缓下降。如果将这个转折点对应的的时间作为最佳存放期,所对应的粘性值作为最佳存放粘性(如曲线上箭头所示),就可以更准确地评价胶料的存放粘性。按图解法分析所得的最佳存放时间



(a) NR胶料



(b) SBR胶料



(c) BR胶料

图7 存放时间对含TKB-130的胶料粘性的影响

1—加10份TKB-130;2—加4份TKB-130;3—不加TKB-130

和存放粘性列于表 4。

表 4 以图解法求得的含 TKB-130 胶料的最佳存放时间和最佳存放粘性(剥离力)

胶料	最佳存放时间, h	最佳存放粘性 kN · m ⁻¹
NR 胶料		
空白	5	0.50
加 4 份 TKB-130	6	0.80
加 10 份 TKB-130	8	0.84
SBR 胶料		
空白	5	0.43
加 4 份 TKB-130	7	0.79
加 10 份 TKB-130	14	0.93
BR 胶料		
空白	6	0.22
加 4 份 TKB-130	9	0.28
加 10 份 TKB-130	14	0.37

从表 4 可以看出, 在 NR 胶料中, TKB-130 用量达 4 份后, 不仅可以延长最佳存放时间, 而且可以提高最佳存放粘性达 60% 以上; 在 SBR 胶料中, 用 4 和 10 份 TKB-130 时, 最佳存放时间分别可以延长 0.4 和 1.8 倍, 最佳存放粘性分别提高 83% 和 116%; 在 BR 胶料中, 如添加 4 份 TKB-130, 最佳存放时间和最佳存放粘性均可提高 36.36% 以上。在现代橡胶加工中, 这种最佳存放时间和最佳存放粘性最具生产实际意义, 因为在生产加工时胶料不可能存放太长时间, 但又不容许在有效加工存放期内胶料粘性过低。在

后期存放中, 尽管存放曲线看上去开始平缓下降, 以致可以持续很长时间, 但这期间粘性保持值已处于较低水平。毫无疑问, 在存放后期, 含 TKB 的胶料存放粘性始终要比不含 TKB 的胶料高, 这就是 TKB 增粘作用的有效性。

5 TKB 系列产品对硫化胶物理性能的影响

上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司大中华橡胶厂在 NR/BR/炭黑为 50/50/50 的胶料中, 以 C₉ 石油树脂、美国 Occidental 公司的 Durez 27276 和 Durez 32333 为参比样品进行了不同配合量的 TKB 系列对比试验, 结果如表 5 所示。

青岛第二橡胶厂在鉴定配方中, 将 TKB-130 与美国 Occidental 公司同类产品 Durez 32333 和德国 BASF 公司产品 Koresin 进行了对比试验, 结果示于表 6, 其中增粘剂配合量为 4 份。

化工部北京橡胶工业研究设计院轮胎研究室在子午线轮胎胎圈胶料中试用了 TKB-N, 结果如表 7 所示。

上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司正泰橡胶厂在 SBR/BR(50/50) 胶料中, 进行了 TKB 系列与德国 BASF 公司产品 Koresin 的对比试验, 增粘剂用量为 4 份, 结果见表 8。

表 5 上海大中华橡胶厂 TKB 系列试验结果

性能	TKB-120		TKB-130		TKB-140		进口 C ₉ 树脂, 2 份	Durez 27276		Durez 32333	
	1 份	2 份	1 份	2 份	1 份	2 份		1 份	2 份	1 份	2 份
未硫化胶性能											
粘性(剥离力), kN · m ⁻¹	0.4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.3	1.0	1.0	0.3	0.9
ML(1+4)100°C	61.2	59.6	61.9	61.5	62.6	60.3	58.1	59.1	59.0	60.8	57.6
门尼焦烧, min	33.16	32.34	34.14	31.38	33.22	33.22	37.50	33.22	32.50	34.38	33.28
硫化胶物理性能(145°C × 45min)											
邵尔 A 型硬度, 度	61	61	61	61	61	60	60	61	60	61	60
扯断伸长率, %	603	628	662	644	584	645	632	643	642	678	650
拉伸强度, MPa	21.0	21.6	22.8	21.7	20.4	22.6	22.8	22.9	22.0	22.7	22.3
300% 定伸应力, MPa	7.9	7.2	7.7	7.3	8.0	8.0	8.0	8.2	7.8	7.4	7.4
撕裂强度, kN · m ⁻¹	94	92	91	88	90	94	90	89	93	90	87
扯断永久变形, %	18	15	15	18	13	14	17	15	16	14	14

安徽轮胎厂在鉴定配方中,进行了TKB 9。系列与现用增粘剂的对比试验,结果示于表

从5个单位的典型试验可以看出,TKB

表6 青岛第二橡胶厂TKB-130试验结果

性能	TKB-130	Durez 32333	Koresin
未硫化胶性能			
粘性(剥离力) $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	0.338	0.360	0.328
硫化仪试验数据			
$M_L, \text{N} \cdot \text{m}$	6.8	6.5	7.9
$M_H, \text{N} \cdot \text{m}$	31.4	31.8	33.1
t_{10}, min	5.7	5.4	5.6
t_{90}, min	14.5	14.6	14.2
硫化胶物理性能(151°C×20min)			
邵尔A型硬度,度	66	65	66
拉伸强度,MPa	24.9	24.9	24.9
扯断伸长率,%	490	490	475
100%定伸应力,MPa	3.1	3.2	3.3
300%定伸应力,MPa	14.7	14.7	15.3
100°C×48h老化后			
拉伸强度,MPa	20.8	18.5	21.6
扯断伸长率,%	354	320	358
100%定伸应力,MPa	3.8	3.9	3.9
300%定伸应力,MPa	18.9	—	19.5

表7 北京橡胶院轮胎研究室TKB-N试验结果

性能	TKB-N		空白
	2份	4份	
未硫化胶性能			
粘性(剥离力) $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	5.2	5.9	2.1
门尼试验数据			
t_5, min	35.75	38.00	32.50
t_{35}, min	40.50	45.00	37.50
硫化仪试验数据			
t_{10}, min	15.00	14.50	14.75
t_{90}, min	30.50	29.83	28.83
硫化胶性能(143°C×30min)			
邵尔A型硬度,度	82	79	83
拉伸强度,MPa	20.3	21.5	20.1
扯断伸长率,%	270	360	230
撕裂强度 $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	48	48	48
扯断永久变形,%	6.8	8.5	5.1
回弹值,%	46	44	45

表8 上海正泰橡胶厂TKB系列试验结果

性能	TKB-120	TKB-130	TKB-140	Koresin
未硫化胶性能				
粘性(剥离力) ¹⁾ (初始/停放3天), $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	0.52/0.38	0.46/0.48	0.42/0.44	0.52/0.20
$ML(1+4)_{100} \text{C}$	54	58	56	57
门尼试验数据(135°C)				
t_5, min	9.80	10.48	9.70	12.15
t_{35}, min	11.05	11.83	11.08	13.58
硫化仪试验数据				
t_{10}, min	3.37	3.38	3.35	3.83
t_{90}, min	6.37	6.55	6.32	6.68
硫化胶物理性能 ²⁾ (老化前/老化后)				
邵尔A型硬度,度	68/78	68/77	67/78	67/76
拉伸强度,MPa	15.3/14.6	15.5/14.5	15.7/14.8	15.3/13.7
扯断伸长率,%	453/339	475/332	471/—	419/315
300%定伸应力,MPa	9.7/13.2	9.4/13.3	9.4/13.7	10.6/13.2
撕裂强度, $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	41.0/42.2	41.0/39.5	44.3/41.6	42.6/42.6
扯断永久变形,%	8/7	8/6	7/7	6/7
磨耗量(1.61km), cm^3	0.10/0.16	0.11/0.17	0.09/0.17	0.14/0.13
压缩升温,°C	39/42	40/40	39/42	38/43
回弹值,%	20/28	25/29	26/29	24/29

注:1)5个试片的平均值; 2)硫化条件为154°C×40min,老化条件为100°C×48h。

表 9 安徽轮胎厂 TKB 系列试验结果

性 能	TKB-130	TKB-140	现用增粘剂	空白
硫化仪试验数据(151℃)				
$M_L, N \cdot m$	6.1	6.3	6.4	6.1
$M_H, N \cdot m$	36.0	36.0	36.3	39.1
t_{10}, min	3.6	3.5	4.2	3.9
t_{90}, min	7.6	8.0	8.3	8.0
硫化胶性能(老化前/老化后)				
邵尔 A 型硬度, 度	65/68	64/67	65/67	66/68
拉伸强度, MPa	28.1/23.1	27.8/23.0	26.5/22.6	29.3/24.0
扯断伸长率, %	566/449	550/440	523/424	531/418
300%定伸应力, MPa	11.6/14.4	11.7/14.4	12.2/14.9	13.5/16.4
扯断永久变形, %	23/19	25/14	21/16	21/17

注:硫化条件为 151℃×15min, 老化条件为 100℃×48h。

系列产品的流变性、硫化特性、硫化胶物理性能和未硫化胶的粘性与国外同类产品 Durez 32333 和 Durez 27276, 特别是与乙炔型树脂 Koresin 相比, 质量在同一个水平上, 其胶料粘性是石油树脂的 3 倍以上。

6 结语

由化工部北京橡胶工业研究设计院与青岛助剂厂合作开发的为我国子午线轮胎引进技术配套的非热反应型对-叔丁基苯酚甲醛树脂增粘剂 TKB 系列产品, 可以满足各种橡胶和各类橡胶制品的需要。其混炼温度为 120—180℃, 在干胶胶料(dry compound, 相对于橡胶赋子和胶乳而言)中的最佳用量为

2—6 份。TKB 系列与国外同类先进产品在未硫化胶粘性和硫化胶物理性能方面的对比试验结果表明, TKB 系列具有高效的增粘作用, 达到了国际先进产品水平, 满足了意大利 Pirelli 公司子午线轮胎技术标准要求。

致谢

本工作得到桦林橡胶厂、青岛第二橡胶厂、北京轮胎厂、上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司大中华橡胶厂、上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司正泰橡胶厂、沈阳第三橡胶厂、安徽轮胎厂、航空航天部第四研究院等单位的热情帮助, 在此一并致谢。

收稿日期 1994-04-18

《美国橡胶机械供应厂(公司)名录》

为便利各橡胶企业进口橡胶机械, 本刊编辑部编译出版了《美国橡胶机械供应厂(公司)名录》。其中收录了橡胶机械厂(公司)近 200 家, 专门经营二手及翻新橡胶机械的厂(公司)近 50 家。欲购买者, 请速向编辑部索取订单。

地 址 北京西郊半壁店

邮 编 100039

联系人 张 川