

# TKO 和 TKB 系列增粘剂在橡胶配方中的应用技术

蒲启君

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

**摘要** 评述了对-叔辛基苯酚甲醛树脂(TKO)系列和对-叔丁基苯酚甲醛树脂(TKB)系列增粘剂在干混胶料、胶浆和压敏胶中的配合技术。特别介绍了国际上所进行的操作油、增粘剂、炭黑、硫黄等助剂以及氧、湿度、温度、混炼等工艺条件对胶料粘性影响的一些研究成果。

**关键词** 烷基酚醛树脂,增粘剂,粘性,胶浆

在我国橡胶工业中,对-叔辛基苯酚甲醛树脂(TKO)和对-叔丁基苯酚甲醛树脂(TKB)两个系列橡胶增粘剂的高效增粘作用,近年来已经得到轮胎厂、输送带厂、胶管厂等橡胶制品厂的广泛肯定。本文对这两系列产品在干混胶料和胶浆中应用的一些技术问题作进一步的评述。

## 1 干混胶料配合技术

在轮胎、输送带、胶管等橡胶制品的干混胶料中,橡胶、操作油、增粘剂、炭黑、硫黄等原材料的类型及其配合技术,对胶料粘性键合的形成都有影响。本文评述的胶料,都是子午线轮胎胎体胶料。在未特别说明时,所讨论的原材料对粘性的影响都是在其它原材料不变的条件下进行的。同时,制备这些胶料的输入功也是相同的。

### 1.1 操作油

干混胶料用操作油,多是石油系列软化剂,即脂肪烃油、芳香烃油和环烷烃油。这些操作油在干混胶料中的配合量一般为5份。Rhee 和 Andries<sup>[1]</sup>作了操作油高配合量对胶料粘性影响的试验,见图1。

从图1可以看出,3种操作油都表现为胶料粘性随操作油配合量的增加而下降,但3种操作油之间对胶料粘性的影响规律并无明显

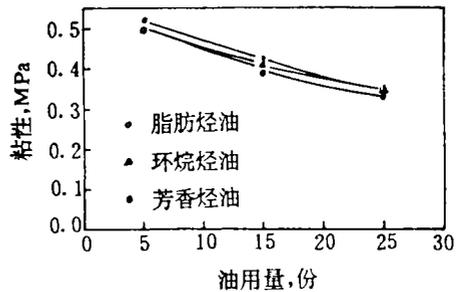


图1 操作油对胶料粘性的影响

差异。应该说,这些通用型操作油对橡胶都有稀释作用,经稀释后的橡胶分子间摩擦力减小,分子链活动性增加,这样,在操作油高配合量的条件下,虽然有增大橡胶分子扩散作用而增加胶料粘性的一面,却又降低了胶料的初始强度,即减弱了胶料界面橡胶分子间的吸附作用而使胶料粘性下降。可以认为,评价胶料粘性,应当注意胶料粘性和初始强度,即扩散和吸附作用。Forbes 和 Mcleod<sup>[2]</sup>在很早以前就提出了这样的认识,见表1。对于干混胶料,评价其粘性和初始强度可用于指导生产。

已经知道,TKO 和 TKB 系列增粘剂具有增塑剂和软化剂的作用。这类油性树脂通常与操作油一同加入炼胶机。操作油溶解树脂后,可以使炭黑更快更均匀地分散于胶料中,有益于增进胶料的粘性。

表1 操作油对SBR胶料粘性和初始强度的影响

橡胶	油用量,份	粘性,kPa	初始强度,kPa
SBR(乳液聚合)	0	333	418
	45	206	211
SBR(醇烯催化)	0	366	890
	45	276	366

## 1.2 增粘剂

在轮胎胶料中,增粘剂最重要的作用有二:增进胶料的初始粘性和初始强度。对这个概念,在合成橡胶用量日趋扩大的现代橡胶加工中,人们已经有了清楚的认识。如果胶料缺乏加工所必须的初始粘性,在轮胎的加工中就难于将半成品胶件粘接在一起。显然,胶料没有一定的初始强度,会造成定型后的胎坯因缺乏抗蠕变能力而产生变形或歪斜,特别是在膨胀定型或子午线轮胎二段成型的膨胀加工时,容易造成胶件开裂。一般认为,对于NR胶料,提高其初始强度显得更重要一些,而对于SBR胶料,提高初始粘性和初始强度都是十分重要的。

在轮胎、输送带、胶管和其它层合橡胶制品中,最有效的增粘剂是对-叔辛基苯酚甲醛树脂TKO系列和对-叔丁基苯酚甲醛树脂TKB系列产品。这类属于非热反应型的用不同支化度和不同尺寸的烷基改性的酚醛树脂,可以不同程度地改善非极性橡胶自身或与其它橡胶的相容性。TKO和TKB系列增粘剂的有效性,主要归因于这类树脂在胶料内部形成了氢键网络,增大了胶料的内聚强度(cohesion strength)。虽然这类树脂因分子内缩聚的结构使其成为无粘性的脆性固体,但是,一旦被加入胶料中,橡胶就作为一种流动载体(carrier-mobilizing),将增粘剂分子带至两个胶料的表面,并通过接触(contacting)、桥接(bridging),使两个胶料贴合为一体。这就是说,这类增粘剂因固有的氢键作用而增大了胶料之间的内聚强度。

## 1.3 炭黑

当橡胶用炭黑作填料时,胶料边界将形

成一个有填料的表面。这种胶料表面上的橡胶含量,随炭黑的结构提高、表面积和填充量的增加而下降。Rhee和Andries<sup>[2]</sup>试验对比了具有相同粒度和不同结构的两种炭黑胶料的粘性(见图2)和固定炭黑用量时不同粒度与粘性的关系(见图3)。结果表明,胶料粘性随炭黑的用量和表面积的增加而下降,也随炭黑结构提高而下降(N351结构比N330高)。可以认为,炭黑对NR胶料的影响是因胶料表面上橡胶分子的活动性减弱,使表面润湿下降。由于SBR难于形成粘性键合,因此,充填炭黑后会进一步限制SBR分子链的活动性,降低分子间作用力,导致粘性下降。

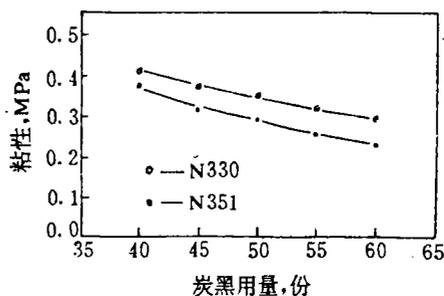


图2 炭黑用量对胶料粘性的影响

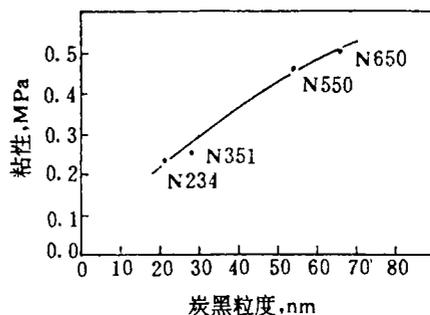


图3 炭黑粒度对胶料粘性的影响

炭黑用量为55份

## 1.4 硫黄

用作硫化剂的硫黄加入胶料后,因添加量大或胶料长期存放,会迁移至胶料表面而形成喷硫,也叫“喷霜”,使胶料表面丧失粘性。为了防止喷霜,必须配加高含量优质不溶性硫黄。最好的不溶性硫黄产品,是上海京海

化工总公司生产的不溶性硫含量分别在88%以上的充油型产品和在90%以上的非充油型产品。这些经过有效稳定处理的高含量不溶性硫黄产品,可以防止不溶性硫向可溶性硫转变,这样可有效预防可溶性硫黄在胶料中过多地形成,从而避免喷霜。经验表明,配加不溶性硫黄含量达不到60%的低品位初级不溶性硫黄粉,往往会使胶料因喷霜而丧失其加工所必需的粘性。当然,石蜡、增塑剂等配合剂也会产生迁移现象。这些迁移物在胶料表面起隔离剂作用,降低胶料表面粘性。

直到现在,那些加工水平不高的橡胶厂,在胶料发生喷霜或吸附空气中粉尘后,通常用浸有溶剂的布擦洗胶料表面。应当说,这种用擦洗法清洁胶料表面对增进胶料粘性还是有帮助的。表2数据表明<sup>[2]</sup>,陈化前后的NR和SBR胶料通过擦洗,均能改进胶料粘性。NR胶料通过擦洗除去胶料表面杂质,促进橡胶分子链的迁移,可以显著增进NR胶料粘性;但对于经过陈化后的SBR胶料,却始终不能使其表面粘性得到恢复。

表2 擦洗对NR和SBR胶料粘性的影响

胶料	存放天数	粘性, g·cm <sup>-1</sup>	
		未擦洗	苯擦洗
NR	0	120	242
	1	123	240
	2	95	238
SBR	0	60	170
	1	52	95
	2	47	93

1.5 混炼

Rhee 和 Andries<sup>[1]</sup>研究了填充炭黑的NR胶料在混炼过程中粘性与输入功及门尼粘度的函数关系(图4和5)。从图4和5可以看出,两种粘性函数曲线都表现出一个过渡区。应当考虑到,混炼之前的塑炼是一个破断橡胶分子的过程。橡胶分子只有被破断到一定分子量,使橡胶具有一定塑性时,炭黑才有可能通过混炼并在输入必需的能量后被均匀分散于胶料中。显然,混炼中胶料表现出的粘性

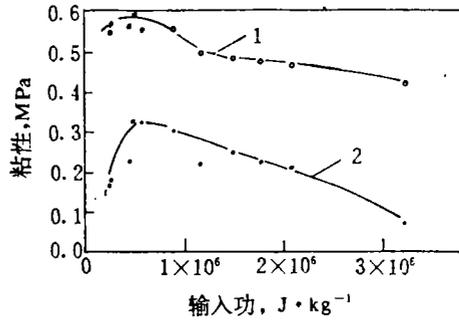


图4 混炼输入功对胶料粘性的影响

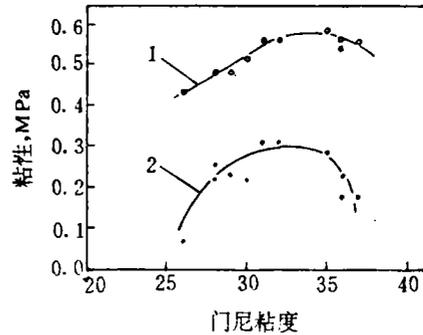


图5 混炼胶门尼粘度对胶料粘性的影响

函数关系与塑炼后的橡胶分子量密切相关。如果将不同分子量的NR胶料试片经不同接触时间压合,测出粘性值(见图6),则可以看到,NR分子量最大,粘性也最低,并且粘性随接触时间延长而提高。这就证明,橡胶分子通过塑炼被破断到一定大小,可以赋予胶料最佳粘性。同时,橡胶塑性增大,改善了分子

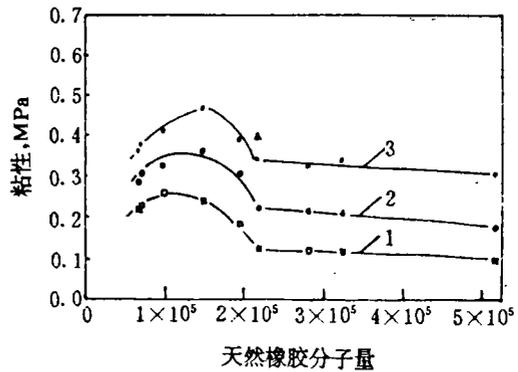


图6 天然橡胶分子量对胶料粘性的影响

1—接触时间为1s;2—接触时间为10s;3—接触时间为60s

扩散作用,因此随试片接触时间延长,胶料粘性也显著提高。所以说,塑炼时橡胶分子的打断程度,不仅是决定炭黑分散的关键,也是决定混炼胶料粘性的重要工艺条件。

### 1.6 陈化

一个粘性良好的新鲜胶料常常在存放期中因陈化而导致粘性下降。人们通常注意到的是温度和湿度对粘性的作用。NR 和 SBR 胶料在不同温度和湿度条件下存放对粘性的影响分别示于图7和8<sup>[1]</sup>。可以看出,在较高温度和湿度条件下陈化粘性会下降,其中湿度作用更为显著,而且 SBR 胶料在相同高湿度条件下陈化,粘性下降比 NR 更为迅速。

据此,Rhee 和 Andies<sup>[1]</sup>认为,引起粘性

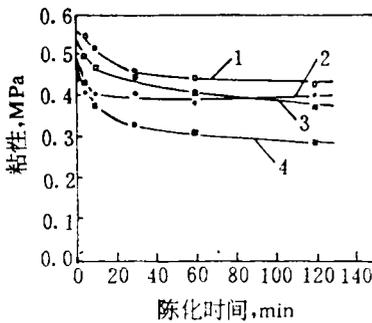


图7 湿度和陈化温度对 NR 胶料(NR/炭黑/油=100/50/5)粘性的影响

1—相对湿度20%,温度40℃;2—相对湿度75%,温度40℃;  
3—相对湿度20%,温度27℃;4—相对湿度75%;温度27℃

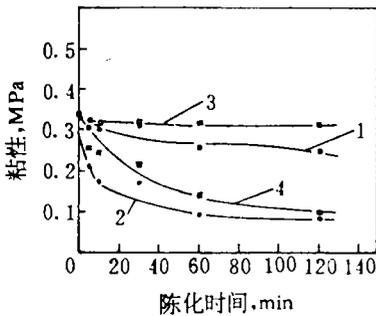


图8 湿度和陈化温度对 SBR 胶料(SBR/炭黑/油=100/50/5)粘性的影响

1—相对湿度20%,温度40℃;2—相对湿度75%,温度40℃;  
3—相对湿度20%,温度27℃;4—相对湿度75%;温度27℃

下降的根本原因在于胶料在湿热箱中发生的吸湿作用,即将水分吸附在胶料表面,使橡胶分子间力因水的溶剂化作用而减弱,导致粘性下降。SBR 胶料粘性之所以比 NR 差,除 SBR 橡胶分子内聚作用低之外,还由于 SBR 橡胶在合成过程中用酸或盐作凝聚剂,残存于 SBR 橡胶中的酸或盐更增大了胶料表面的吸湿作用。Hamed<sup>[3]</sup>引述的 Ashland 公司文献数据也证明了湿度对粘性的作用,见表3。可以看出,在 SBR/NR 胶料中,即使添加5份 TKO 型树脂,也并未额外增进胶料粘性,似乎加与不加的初始粘性并无多大差异。但是,经过80%相对湿度的室温空气陈化3天后,凡添加有 TKO 型树脂的胶料都保持了良好的粘性。

表3 湿度对含 TKO 型树脂的 SBR/NR 胶料粘性的影响

TKO 型树脂 用量,份	粘性,kPa	
	初始粘性	80%相对湿度的室 温空气陈化3天后
0	235	94
1.5	228	166
3.0	245	213
5.0	229	235

与此相反,Schlademan<sup>[4]</sup>和 James<sup>[5]</sup>指出,胶料粘性下降的主要原因并不在于湿的作用,而是胶料表面被氧化。这个结论的证据是基于对 NR/SBR(60/40)胶料进行 TKO 型树脂与石油树脂胶料陈化后粘性变化对比所得出的结论。从图9可以看出,配用石油树脂的胶料初始粘性比用 TKO 型树脂仅稍微偏低,但经50%相对湿度的室温空气陈化后,石油树脂的增粘作用明显下降。为了查明造成这种粘性下降的原因是湿度还是空气,试验者将含石油树脂的同样胶料在氮气中陈化,结果发现粘性不仅不下降,看上去还比初始粘性有所提高。这就证明,石油树脂在湿空气下陈化后粘性下降的主要原因是氧化作用。

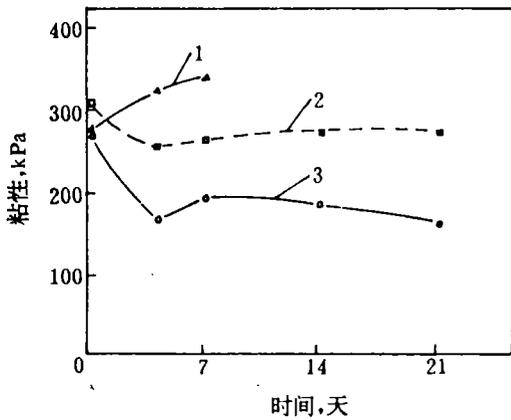


图9 氧化作用对BR/SBR胶料粘性的影响

1—石油树脂(氮气);2—TKO型树脂(相对湿度为50%的室温空气);3—石油树脂(相对湿度为50%的室温空气)

从图9还可以看出,在同样湿空气条件下,含TKO型树脂的胶料粘性无明显下降,与石油树脂胶料相比,表现出最佳的初始粘性保持性,也就是说,TKO型树脂具有优异的抗氧化作用,被认为是一种抗氧化剂。与氧化作用相比,湿度对胶料粘性的影响可以说是微不足道的。Forbes和McLeod<sup>[2]</sup>用具有不同饱和度的IIR,SBR和BR胶料进行曝氧的粘性试验,指出氧化作用会导致表面橡胶分子链破断和交联作用,而胶料曝氧后的粘性决定于橡胶和增粘剂的类型。TKO型增粘剂同防老剂一样,具有明显的抗氧化作用,可以阻止胶料表面的交联,使之保持粘性。

从以上可以看出,陈化对胶料粘性的作用是一个复杂的问题,与橡胶结构、增粘剂类型、低分子物迁移(喷霜)、氧、温度、湿度、环境粉尘等诸因素有关。需要特别指出的是,湿度对胶料粘性的影响目前尚未得到一致认识。尽管如此,如果在加工中来自橡胶、助剂和环境的湿含量过高,则至少提供了一个阻碍胶料表面粘性键合形成的壁垒,降低了粘性键合形成的速率。

## 2 胶浆的配合技术

### 2.1 增粘方法

胶浆与干混胶料的根本区别在于它没有内聚强度,这是因为胶浆中配入了大量的溶剂,橡胶含量很低。涂刷胶浆可以使胶料迅速获得高粘性表面。

实际上,人们一直在寻求改善胶料表面粘性的方法。目前方法有:

(1)辐照法。辐照含有光敏剂和TKO或TKB型增粘树脂的胶料表面,使这类树脂与表面橡胶分子接枝,以增加胶料粘性和粘合强度。

(2)干混法。在干混胶料中,将TKO或TKB型增粘剂与其它配合剂直接加入炼胶机中制成混炼胶,通过橡胶这种流动性载体的扩散作用,烷基酚醛树脂将穿过胶料界面形成氢键网络,达到增加胶料粘性的目的。

(3)涂浆法。在那些需要更高粘性的胶料表面上,如轮胎的各种半成品胶件,成型时通过涂刷含有较高量TKO或TKB的特定配方的胶浆,使胶料迅速产生高粘性表面,以高效率完成轮胎成型。

从以上可以看出,无论哪种增粘方法,都离不开高效增粘剂TKO或TKB类树脂的配用。

### 2.2 存在问题

应该看到,尽管在子午线轮胎和斜交轮胎中涂刷胶浆是至今仍采用的有效方法,但在配合技术上需要解决如下的问题。

(1)动态硫化粘合强度。由于胶浆中橡胶含量低,硫化体系难与被粘胶料匹配,使胶浆胶与被粘胶料难以同步硫化。这样,两种被粘硫化胶之间达不到最佳动态硫化粘合(cured adhesion),会影响到硫化胶的韧性。譬如,NR胶浆可以赋予NR和SBR的胎面或胎体胶料良好的粘性,但硫化粘合强度却不理想。

(2)初始粘性。用SBR胶浆涂刷SBR胎面或胎体胶料,虽然有较好的硫化粘合强度,但必须在胶浆中添加更大量的TKO或TKB

树脂,才能使之具有良好的成型粘性(building tack)。

(3)广泛适应性。在现代轮胎中,无论子午线轮胎还是斜交轮胎,由于合成橡胶配合量增大,配方技术日益精细,各种部件胶料既要有不同的力学性能,又要有整胎机械协调性,这就给轮胎成型用胶浆在技术方面提出了诸多更高的要求。譬如,复合胎面的上胎面多用耐磨性好的SBR胶料,下胎面多用粘合性能好的NR胶料使之能够与NR的带束层胶料形成最佳的硫化粘合,而胎体多用能够与钢丝或化纤帘线产生最佳粘合的NR胶料。显然,轮胎成型胶浆就必须具有对各种橡胶的广泛适应性,要求能适合上胎面-下胎面、下胎面-带束层、带束层-胎体,以及不同胎面接头的成型粘合。

### 2.3 胶浆配方

轮胎成型胶浆配方很多<sup>[6-12]</sup>,适应性较好的有下面3种:

(1)NR胶浆。NR 100;TKO树脂 13.2;高耐磨炉黑 40.0;氧化锌 3.0;硬脂酸 1.0;防老剂124 1.0;硫黄 4.0;防焦剂PVI 0.1;促进剂NS 1.0;溶剂 2385。胶浆多用烃溶剂。

(2)SBR胶浆。SBR 100;操作油 10;TKO树脂 40;高耐磨炉黑 60;氧化锌 3;防老剂(取代二苯胺) 1;硫黄 2.75;促进剂DPG 0.35;促进剂NS 1.35;溶剂 1250。要求SBR橡胶 $ML(1+4)$ 100℃为40—80。

(3)BR胶浆。BR 80—85;NR 15—20;TKO树脂 10—20;炭黑N299 60;氧化锌 3;硬脂酸 1;防老剂124 1;防老剂RD 1;硫黄 2.75;促进剂DPG 0.3;促进剂NS 1.3;溶剂 1658。要求BR橡胶顺式1,4-结构含量为95%—98%, $ML(1+4)$ 100℃为35—60。

NR胶浆和SBR胶浆都适用于子午线

轮胎的胎面-胎体、胎面-带束层和胎面接头的粘接。BR胶浆主要用于胎面接头粘合。

### 2.4 胶浆胶的制备

为了确保胶浆的均匀性,胶浆胶一般实行多段混炼。如在普通开炼机上,从能量曲线上可分成3段,即填料混入、填料分散和填料均化。当能量曲线升至峰值然后下降至第1个低点时,这是炭黑混入和被润湿的阶段;能量曲线迅速升到第2个峰值,这是破坏炭黑聚集结构并在剪切作用下得到分散的阶段;能量曲线随混炼完成而降低,这是胶料均化阶段。必须着重指出,所有配合剂不应当在第1段的开始加入,那样会影响炭黑均匀分散,使胶浆质量不匀,而应当在第1段的能量曲线尚未降至最低点时一起加入。

### 3 压敏胶

通常,压敏胶要求在高分子量橡胶中加入大量的增粘剂。考虑到增粘剂与橡胶的相容性,多数是选用分子量为500—2000、落球法软化点为60—150℃的TKO或TKB型烷基酚醛树脂增粘剂。同胶浆一样,压敏胶并不要求像干混胶料那样具有必需的内聚强度,而只需配入大量的增粘剂,并且用量为50—100份(按100份橡胶计)即可使压敏胶迅速产生有效的粘性。

### 4 结论

粘性是橡胶加工的重要性质。评价一个胶料的粘性应当是初始粘性和初始强度两个方面。从理论上讲,粘性是橡胶分子及其配合剂在胶料界面上的扩散与吸附双重作用。从材料上看,非热反应型对-烷基苯酚醛树脂增粘剂TKO和TKB系列能有效地增进各种胶料粘性及其粘性保持性和初始强度,主要是由于这类树脂在胶料界面上形成互穿氢键网络结构;炭黑的作用表现在粘性随其填充量或表面积增加而下降,也随其结构增加而

(下转第747页)

## Research and Development of Compatibilizer in Multiphase Polymer Blends

Zheng Jinhong and Zhu Yujun

(Beijing University of Chemical Technology 100029)

**Abstract** The research and development of the compatibilizers in multiphase polymer blends were reviewed. The characteristics of various compatibilizers and their application were described. The compatibilizers were classified according to the way in which they incorporated into the blends and their effects on the different components of the blends.

**Keywords** polymer, blend, compatibilizer, multiphase polymer

(上接第 726 页)

下降;操作油用量增加可以增大橡胶分子的扩散作用,但会降低胶料初始强度;硫黄、石蜡、增塑剂迁移至胶料表面起了隔离作用,会使胶料表面丧失粘性。从加工条件看,塑炼对橡胶分子的破断程度不仅是决定炭黑分散的关键,也是决定胶料粘性的重要工艺条件;湿度和温度都会引起胶料粘性下降,其中湿度作用更为明显,SBR 胶料粘性下降在相同湿度和温度陈化条件下比 NR 胶料更为迅速;氧化作用被认为是陈化条件下引起胶料粘性下降的根本原因,而 TKO 或 TKB 系列树脂比普通石油树脂具有良好的粘性保持性,是由于它们具有抗氧剂作用的缘故。改善胶料粘性的辐照法、干混法和涂浆法,都离不开 TKO 或 TKB 型增粘剂的有效作用。含有 TKO 或 TKB 的 NR, SBR 和 BR3 种胶浆,可以用作轮胎成型中的胎面-胎体、胎面-带束层和胎面接头的粘接,以改善各种半成品胶件硫化前的初始粘性和粘性保持性、硫化

后的粘合强度和整胎机械协调性。TKO 或 TKB 增粘树脂含量高的压敏胶可以快速产生有效的粘性。

### 参考文献

- 1 Rhee C K and Andries J C. Rubber Chem. Technol., 1981;54:101
- 2 Forbes W G and Mcleod L A. Transaction I. R. I., 1958;30(5):154
- 3 Hamed G R. Rubber Chem. Technol., 1981;54:576
- 4 Schlademan J A. Paper No. 13, Rubber D. of ACS, October 4—7, 1977
- 5 James T W. Rubber World, 1984;189(5):41
- 6 US 3 342 238(1967)
- 7 US 3 310 508(1967)
- 8 US 3 060 989(1962)
- 9 US 3 421565(1969)
- 10 US 3 514 423(1970)
- 11 US 4 539365(1985)
- 12 UK 2 137 212(1984)

· 收稿日期 1994-09-24