

长效耐湿高增粘剂 TKM 系列产品的性能及增粘作用

李花婷 朱 嘉 王宇翔 蒲启君
(北京橡胶工业研究设计院 100039)

摘要 研究了增粘剂 TKM 系列产品(TKM-M、TKM-T 和 TKM-O)对 NR/SBR 胶料硫化特性、硫化胶物理性能和增粘性能的影响。结果表明,增粘剂 TKM 系列产品对胶料的硫化特性和硫化胶的物理性能没有明显影响;通过进行室温蒸气试验、湿热老化试验和热老化试验证明,增粘剂 TKM 系列产品具有显著的长效、耐湿热和高增粘的特性。

关键词 增粘剂, 长效粘性, 湿热粘性, 增粘作用

“八五”期间,为了对引进子午线轮胎项目进行配套,我院完成了橡胶增粘剂 TKB 和 TKO 两个系列的研制与开发。随着技术的进步,对加工助剂的要求越来越精细,对增粘剂的要求也越来越高,要求增粘剂能够具有长效性、耐湿热性和高增粘性,而此前只有德国 BASF 公司的 Koresin 树脂能满足这种要求,但至今在我国子午线轮胎引进技术中尚未国产化。Koresin 树脂是用烷基酚与乙炔高压缩合制成,合成技术难度大,在我国开发不易。我院采用多元缩合方法研制出 TKM 系列产品,本工作研究了这种长效耐湿高增粘剂 TKM 系列产品的性能及增粘作用。

1 实验

1.1 原材料

NR, 1[#] 烟胶片,国产;SBR,牌号为 SBR1500,兰州化学公司产品;高耐磨炉黑 N330,天津炭黑厂产品;增粘剂 A,对-叔辛基酚醛树脂,国产;增粘剂 B,对-叔丁基酚醛树脂,国产;增粘剂 C,Koresin 树脂,德国 BASF 公司产品;增粘剂 TKM 系列:TKM-M、TKM-T 和 TKM-O,本院自制;其它小料均为市售通用产品。

作者简介 李花婷,女,34 岁。高级工程师。1987 年毕业于北京理工大学高分子材料专业,获工学学士学位,1992 年在北京橡胶工业研究设计院获工学硕士学位。现主要从事橡胶助剂的研究与开发工作。已发表论文 10 篇。

1.2 结构特征和技术指标

TKM 系列产品的结构特征见图 1,技术指标见表 1。

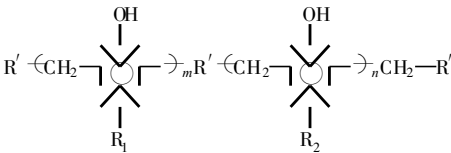


图 1 TKM 系列产品的结构特征

表 1 TKM 系列产品的技术指标

项 目	TKM-M	TKM-T	TKM-O
外观	褐色粒状	褐色粒状	褐色粒状
软化点/℃	120~140	110~130	85~105
酸值	≤60	≤60	≤60
灰分质量分数	≤0.01	≤0.01	≤0.01
加热减量/%	≤0.50	≤0.50	≤0.50
游离酚质量分数	≤0.02	≤0.02	≤0.02

1.3 试验配方

NR 30;SBR 70;氧化锌 3.0;硬脂酸 2.0;防老剂 RD 1.0;防老剂 4020 2.0;促进剂 CZ 1.5;不溶性硫黄 IS-60 2.0;芳烃油 5.0;高耐磨炉黑 N330 50;增粘剂 4。

1.4 试验设备

84M6039 型密炼机,英国 FARREL BRIDGE 有限公司产品;XK-160A 型开炼机,上海橡胶机械厂产品;P3555B 型硫化仪,北京环峰化工机械实验厂产品;FF-50 型拉力试验机,德国产;SH-02N 型恒温恒湿箱,重庆四达实验仪器厂产品。

1.5 试样制备

先在密炼机中混炼, 预热温度达 80℃, 密炼机的转速为 80 r·min⁻¹, 加料顺序为生胶→树脂和小料→炭黑→加工油→排胶, 排胶温度为 140~160℃, 待胶料冷却后再在开炼机上加入硫黄和促进剂, 薄通 4 次, 下片制成 2 mm 厚表面光滑、均匀的试样。

1.6 性能测试

胶料自粘性的测定方法: 采用拉力试验机用 T 型剥离试验方法进行测定, 具体步骤如下:

(1) 将胶料在开炼机上混炼, 压成 2 mm 厚表面光滑、均匀的试样;

(2) 下片后立即用玻璃纸或塑料薄膜贴敷试样, 以保护新鲜表面;

(3) 停放 3~4 h;

(4) 试样的另一面用医用胶布贴敷, 作为加强层, 沿压延方向剪成 250 mm×25 mm 的长条形试样。

粘性试验条件如下:
(1) 室温暴气粘性试验: 停放时间以揭去玻

璃纸时开始计算, 选择 1, 3 和 7 天;
(2) 湿热老化试验: 揭去玻璃纸后, 放入湿热老化箱, 温度选择 40 和 60℃, 相对湿度可选择 80%和 90%, 时间为 2 h;
(3) 热老化试验: 温度为 40 和 80℃, 时间为 2 h。
测定粘性值时, 将两个试样贴合在一起, 施加一定的滚动压力, 均匀往复滚压 3 次, 使表面充分接触, 然后施加 2 kg 的负荷, 保持 2 min, 用拉力试验机测定粘合强度作为粘性表征。
其它各项物理性能均按相应国家标准测定。

2 结果与讨论

2.1 增粘剂 TKM 对胶料硫化特性的影响
增粘剂对胶料硫化特性的影响见表 2。从表 2 可以看出, 加入增粘剂 TKM 与不加增粘剂相比, 门尼粘度[ML(1+4)100℃]略有降低, 而对硫化仪数据影响不大, 与增粘剂 A, B 和 C 相比没有明显区别, 因此增粘剂 TKM 不会明显影响胶料的硫化特性。

表 2 增粘剂对胶料硫化特性的影响

项 目	空白	TKM-M	TKM-T	TKM-O	增粘剂 A	增粘剂 B	增粘剂 C
门尼粘度	55	51	50	50	50	51	51
硫化仪数据(148℃)							
M _H /(dN·m)	36.89	34.68	35.16	34.65	34.32	33.90	34.78
M _L /(dN·m)	13.89	12.71	12.96	12.98	13.08	13.15	13.36
t ₁₀ /min	6.42	5.90	5.17	6.00	5.77	5.50	6.30
t ₉₀ /min	12.95	12.70	11.43	13.05	13.40	13.90	13.52

2.2 增粘剂 TKM 对硫化胶物理性能的影响
增粘剂对硫化胶物理性能的影响见表 3。从表 3 可以看出, 加入增粘剂 TKM 的胶料与不加增粘剂的胶料相比, 除扯断伸长率有所增大

外, 其它性能没有明显变化; 与增粘剂 A, B 和 C 相比, 硫化胶的物理性能基本没有改变, 这也正说明了加工助剂的特点, 即不会明显影响硫化胶的物理性能, 而只对加工过程起作用,

表 3 增粘剂对硫化胶物理性能的影响

项 目	空白	TKM-M	TKM-T	TKM-O	增粘剂 A	增粘剂 B	增粘剂 C
邵尔 A 型硬度/度	65	65	63	64	63	64	63
扯断伸长率/%	448	520	479	493	532	552	504
拉伸强度/MPa	21.9	23.0	20.0	20.9	23.6	24.2	22.9
100%定伸应力/MPa	2.5	2.6	2.2	2.0	2.1	2.1	1.8
300%定伸应力/MPa	12.8	11.2	10.1	10.0	9.6	9.9	9.2
扯断永久变形/%	13	18	11	13	16	20	15

注: 硫化条件为 148℃×20 min。

能够改善加工工艺。

2.3 增粘剂 TKM 对胶料粘性的影响

2.3.1 停放时间对胶料粘性的影响

停放时间对胶料粘性的影响见表 4。从表 4 可以看出,未加增粘剂胶料的粘合强度很低,并且随停放时间的延长很快下降至无粘性。加

入增粘剂 A 和 B 的胶料,其粘合强度高于不加增粘剂的胶料,但随停放时间的延长,其粘合强度也明显下降。与之相比,TKM 系列产品与增粘剂 C 的粘合强度都很高,下降速度较慢,都具有明显的长效高增粘性能。

对于未停放的胶料,只有不加增粘剂胶料

表 4 停放时间对胶料粘性的影响 kN·m⁻¹

项 目	空白	TKM-M	TKM-T	TKM-O	增粘剂 A	增粘剂 B	增粘剂 C
未停放	0.94	1.57	1.57	1.53	1.23	1.14	1.57
停放 1 d	0.31	0.67	0.64	0.60	0.37	0.34	0.51
停放 3 d	0.18	0.66	0.60	0.55	0.26	0.25	0.50
停放 7 d	0.08	0.67	0.61	0.58	0.16	0.19	0.36

的粘合强度较低,而加入上述 6 种增粘剂的胶料,它们的粘合强度都较大,从实验过程及结果看没有明显的区别。

2.3.2 湿热老化对胶料粘性的影响

湿热老化对胶料粘性的影响见表 5。从表 5 可以看出,增粘剂对热老化和湿热老化后胶

表 5 湿热老化对胶料粘性的影响 kN·m⁻¹

项 目	空白	TKM-M	TKM-T	TKM-O	增粘剂 A	增粘剂 B	增粘剂 C
热老化试验							
40℃×2 h	0.06	0.57	0.46	0.27	0.24	0.19	0.31
80℃×2 h	0.11	0.57	0.46	0.29	0.26	0.22	0.32
湿热老化试验							
40℃×2 h(相对湿度为 80%)	0.04	0.46	0.42	0.31	0.30	0.26	0.30
60℃×2 h(相对湿度为 90%)	0.10	0.70	0.61	0.35	0.29	0.24	0.33

料的粘性具有良好的保持性,特别是 TKM 系列产品更为明显,具有良好的耐湿热增粘性能。

的物理性能没有明显影响,具有长效、耐湿热、高增粘特性,是橡胶工业中优异的增粘剂,特别适用于轮胎的生产。

增粘剂 TKM 对胶料的硫化特性和硫化胶