

胶料自粘性影响因素的研究

李花婷

(北京橡胶工业研究设计院 100039)

摘要 根据胶料自粘性的形成过程,通过门尼粘度、粘合强度、界面粘合强度和强伸性能的测定,分析了影响三大通用橡胶自粘性的因素。SBR 自粘性差的重要因素是分子的扩散能力小,其次是粘滞阻力低;BR 自粘性差的决定性因素是粘滞阻力低,扩散能力只是其必要条件。增粘剂 TKO 和 TKB 对 SBR 和 BR 的增粘效果不同。

关键词 自粘性,强伸性能,扩散能力,粘滞阻力,界面粘合强度

众所周知,三大通用橡胶的自粘性各不相同,NR 的自粘性优于 SBR 和 BR,但是通过加入增粘剂可以改善 SBR 和 BR 的自粘性。烷基酚醛树脂是诸多增粘剂中增粘效果最明显的一类,但对 SBR 和 BR 的增粘作用存在差异^[1]。为此,本研究以 1# 烟胶片、SBR1500 和 BR9000 为例,根据自粘性的形成过程,通过测定胶料的门尼粘度、界面粘合强度以及强伸性能,对影响三大通用橡胶自粘性的因素进行分析,并对增粘剂对 SBR 和 BR 自粘性的影响机理进行探讨。

1 实验

1.1 原材料

增粘剂 TKO,上海橡胶助剂厂产品;增粘剂 TKB,青岛助剂厂产品;其它原料均为橡胶工业常用产品。

1.2 试验配方

试验配方为:橡胶 100;炭黑 50;白油 6;增粘剂 TKO 或 TKB 变量。

1.3 性能测试

(1)门尼粘度和自粘性测定:门尼粘度测定根据国标 GB/T 1232—92 进行,自粘性的

测定方法为 T 型剥离法,以胶料的粘合强度表示^[1]。

(2)应力-应变曲线试验:采用日本岛津公司生产的 DCS-500 型万能材料试验机进行试验。

(3)界面粘合强度的测定:将 2 个试样的试验表面进行贴合,在 100 和 10 kPa 的条件下使两表面分子充分扩散,然后冷却至室温,用 T 型剥离试验法测定粘合强度即界面粘合强度。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度与自粘性

测定胶料的自粘性包括两个过程:一是形成过程,其决定因素是表面分子是否能有效接触及分子接触所达到的程度,它与橡胶分子柔性的大小及分子链粘性流动的难易有关;二是断裂过程,即实际测量时的剥离过程,是分子链的大变形破坏过程,其断裂能与胶料的强度和粘滞阻力有关。为此首先从形成过程考虑分子的柔性是自粘性的关系。混炼胶的门尼粘度和自粘性见表 1。从表 1 可以看出,由不同混炼工艺制得的具有不同门尼粘度的胶料,其自粘性也不相同。对于 SBR,低门尼粘度有利于增进其自粘性。因此可以认为,设法增加分子的流动性和扩散能力是提高 SBR 自粘性的一个重要因素。

作者简介 李花婷,女,33 岁。1987 年毕业于北京工业学院化工系高分子材料专业,获学士学位。1992 年在化工部北京橡胶工业研究设计院获硕士学位。现主要从事橡胶助剂的研究与开发工作。已发表论文 5 篇。

表1 混炼胶的门尼粘度与自粘性

项 目	NR				SBR				BR			
	80	开炼	150	密炼	80	开炼	150	密炼	80	开炼	150	密炼
混炼工艺	80	开炼	150	密炼	80	开炼	150	密炼	80	开炼	150	密炼
门尼粘度[ML(1+4)100]	36		53		78		74		57		70	
粘合强度/(kN·m ⁻¹)												
未存放	1.04		1.20		0.54		0.81		0.28		0.30	
存放 8 h	0.36		0.43		0.28		0.38		0.12		0.16	

而对于BR和NR,则是当门尼粘度提高时,自粘性略有增大,也就是说,虽然NR和BR的分子流动和扩散能力有所降低,但不会明显影响分子的界面接触,因此可以认为,分子的流动和扩散只是NR和BR自粘性形成的

一个必要条件。

2.2 界面粘合强度与自粘性

如果不考虑自粘性形成过程时诸多因素的影响,仅从断裂过程进行分析,考察试样的界面粘合强度,结果见表2。

表2 不同胶料的界面粘合强度与自粘性

项 目	NR				SBR				BR			
	80	开炼	150	密炼	80	开炼	150	密炼	80	开炼	150	密炼
混炼工艺	80	开炼	150	密炼	80	开炼	150	密炼	80	开炼	150	密炼
界面粘合强度/(kN·m ⁻¹)	2.80		4.08		1.88		2.68		1.80		2.52	
粘合强度/(kN·m ⁻¹)	0.36		0.43		0.28		0.38		0.12		0.16	

从表2可以看出,SBR和BR的界面粘合强度都远低于NR。从不同的混炼工艺来看,密炼机混炼的胶料界面粘合强度较高,自粘性均较大,因此可以认为提高这3种胶料的界面粘合强度均可提高其自粘性。结合门尼粘度分析,要提高SBR的自粘性,既需降低其门尼粘度,又需提高界面粘合强度;而对于NR和BR,要提高二者的自粘性,在扩散条件已能满足的情况下,只需提高其界面粘合强度。

2.3 混炼胶的应力-应变曲线

应力-应变曲线可以反映分子的柔性和拉伸强度两方面的性质,即小形变是分子链段缠结破坏过程,可反映分子柔性及粘性流动,大形变是分子链拉直和沿拉伸轴取向以及部分分子链的滑脱和大部分分子链的拉伸过程,可知胶料拉伸强度^[2~5]。因此对具有相同混炼工艺的NR,SBR和BR的强伸性能进行测定,以分析引起3种混炼胶自粘性不同的原因。

图1为开炼机混炼NR,SBR和BR3种胶料的应力-应变曲线。由图1可以看出,

SBR胶料的特点是:初始应力高,即SBR大分子的刚性较大,分子链变形困难,在外力作用下链段运动困难;拉伸应力低,在屈服点过后拉伸应力很快下降,屈服应力表现为拉伸的极限强度,说明分子间的粘滞流动阻力大于分子链的断裂能。因此SBR自粘性低的原因首先是由于界面分子链段不易运动,难以达到有效接触,其次才是拉伸强度低。BR强伸性能的特点是:初始应力很低(低于NR),分子链断极易运动,纯胶状态时,BR表现为易发生冷流,因此界面很容易达到分子直接接触;断裂应力低,分子间粘滞阻力小,界面容易分离。因此对BR来说,尽管界面上分子的有效接触这一先决条件已经满足,但由于分子间的粘滞阻力小,拉伸强度低,自粘性仍然很差。NR胶料的应力-应变曲线的特点是:初始应力适中,分子柔性大,链段容易运动,在测定自粘性时表现为界面容易达到有效的分子接触;拉伸应力高,这是由NR分子链的应变诱导结晶引起,可形成高的拉伸强度,因此NR的自粘性较好。从以上特征曲线可以看出,SBR

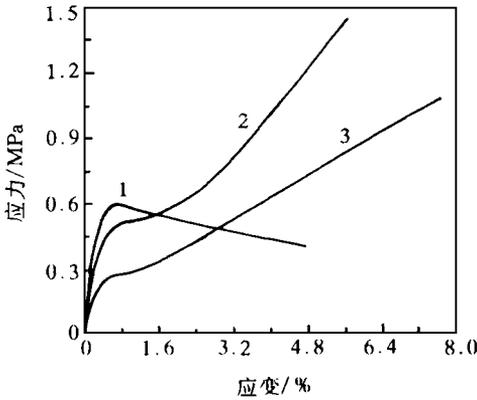


图 1 胶料应力-应变曲线
1—SBR;2—NR;3—BR

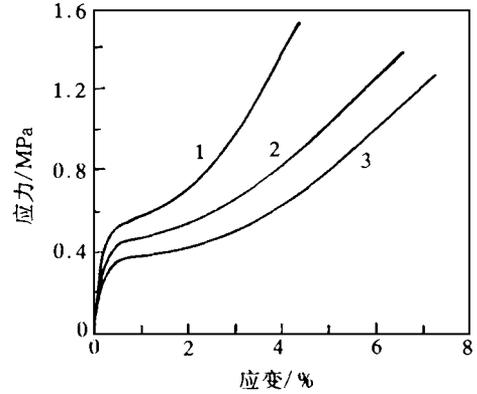


图 2 含增粘剂 TKO 的 NR 胶料应力-应变曲线
增粘剂 TKO 用量/份:1—0;2—4;3—10

和 BR 两者自粘性低于 NR,并非由同一因素引起。

2.4 增粘剂 TKO 和 TKB 对混炼胶强伸性能的影响

为了进一步研究增粘剂对胶料强伸性能的影响,本研究测定了不同增粘剂用量的胶料应力-应变曲线。图 2 为含增粘剂 TKO 的 NR 胶料应力-应变曲线,图 3 为含增粘剂 TKB 的 NR 胶料应力-应变曲线。从图 2 和 3 可以看出,增粘剂 TKO 和 TKB 对 NR 胶料的影响相似,即随着增粘剂用量增大,NR 的屈服应力下降,说明增粘剂的加入增大了分子链的运动能力,对 NR 起到增塑作用;增粘剂的加入虽使胶料的扯断伸长率有所增大,但拉伸强度没有明显变化。因此增粘剂 TKO 和 TKB 增大了分子在界面上的有效

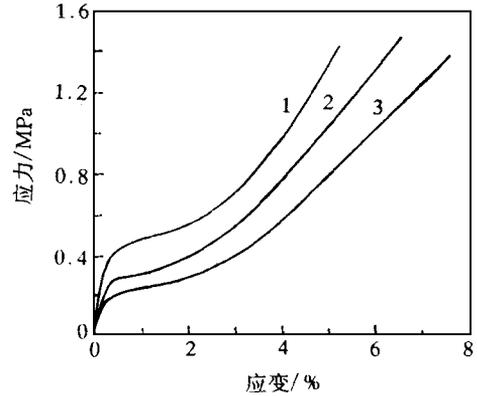


图 3 含增粘剂 TKB 的 NR 胶料应力-应变曲线
增粘剂 TKB 用量/份:1—0;2—4;3—10

接触和接触程度,从而对 NR 胶料的自粘性有所提高。增粘剂对 NR,SBR 和 BR 胶料自粘性的影响见表 3 和 4。

表 3 增粘剂 TKO 对 NR,SBR 和 BR 胶料自粘性的影响

项 目	NR					SBR					BR				
	0	2	4	6	10	0	2	4	6	10	0	2	4	6	10
TKO 用量/份	0	2	4	6	10	0	2	4	6	10	0	2	4	6	10
粘合强度/(kN·m ⁻¹)															
未存放	26.0	23.0	21.0	21.4	22.0	13.5	14.2	14.0	16.4	21.5	7.0	8.6	9.4	9.8	9.5
存放 8 h	9.0	12.2	12.3	13.1	15.5	7.0	10.4	13.8	15.7	16.0	3.0	5.8	6.0	5.5	7.6
存放 22 h	7.8	10.7	12.4	13.2	13.8	5.5	8.0	10.7	12.7	12.8	3.5	6.4	7.2	6.7	6.1
存放 46 h	5.8	9.8	8.7	10.6	11.2	3.7	6.3	8.7	9.8	9.5	2.7	6.0	6.3	6.6	7.0
存放 94 h	5.5	8.4	8.8	9.2	9.7	4.0	5.0	—	9.8	9.4	2.1	3.0	4.5	4.4	4.6
存放 144 h	4.2	7.5	8.0	10.0	10.4	1.0	2.5	3.3	7.0	5.7	2.0	3.0	3.4	3.6	4.0
存放 166 h	3.0	4.5	6.8	9.2	9.8	1.0	2.5	3.5	5.3	4.3	—	—	—	—	—

表4 增粘剂TKB对NR,SBR和BR胶料自粘性的影响

项 目	NR					SBR					BR				
TKB 用量/份	0	2	4	6	10	0	2	4	6	10	0	2	4	6	10
粘合强度/(kN·m ⁻¹)															
未存放	30.0	28.5	29.2	39.0	44.0	20.3	21.1	26.8	32.1	34.0	7.5	7.3	9.5	12.3	15.0
存放 8 h	10.8	16.5	18.3	18.6	19.4	9.5	11.2	18.7	26.7	25.3	4.0	5.5	6.0	8.9	9.5
存放 22 h	8.0	9.1	11.3	13.2	14.3	6.6	10.7	17.5	26.3	25.8	4.1	4.5	6.4	8.1	8.9
存放 46 h	6.8	8.1	9.5	8.8	9.7	6.5	7.0	16.1	20.5	17.6	3.3	4.2	5.8	7.3	8.5
存放 94 h	6.1	7.2	8.0	9.1	9.6	4.5	6.8	11.3	18.3	17.5	3.5	5.4	6.0	7.8	8.8
存放 144 h	4.7	6.4	7.0	7.8	8.4	3.4	4.7	10.6	18.5	17.7	3.0	4.3	4.9	7.0	8.3

对于 SBR 胶料,增粘剂 TKO 和 TKB 对其影响如图 4 和 5 所示。由图 4 和 5 可以看出,增粘剂使 SBR 胶料的屈服应力略有提高,即增大了外力作用时分子的粘滞阻力,而

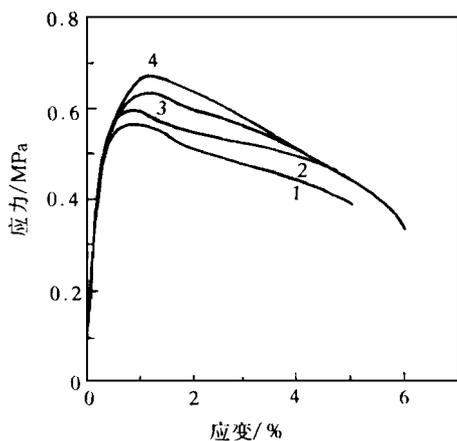


图4 含增粘剂TKO的SBR胶料应力-应变曲线
增粘剂TKO用量/份:1—0;2—4;3—8;4—10

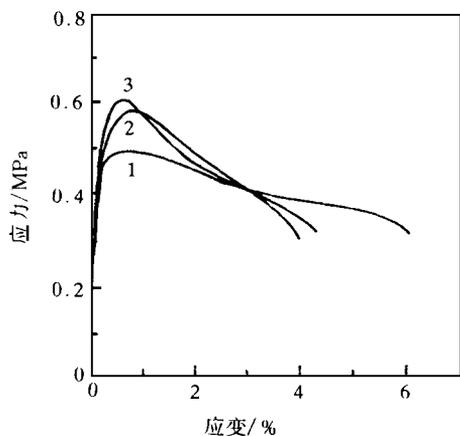


图5 含增粘剂TKB的SBR胶料应力-应变曲线
注同图3

增粘剂的相对分子质量较低,有利于胶料在静态时的扩散,两方面的因素使增粘剂对 SBR 胶料的增粘效果明显,从表 3 和 4 可以看出这一点。

增粘剂 TKO 和 TKB 对 BR 胶料的影响如图 6 和 7 所示。与 NR 类似,随着增粘剂用量的增大,屈服应力下降,而对拉伸强度和粘滞阻力并未有明显的影。增粘剂只是进一步增大了橡胶大分子界面的有效接触和接触程度,虽有一定的增粘效果,但不如 SBR 胶料明显。由此看来,要增大 BR 胶料的自粘性,需要一种能够明显增大其粘滞阻力的增粘剂,或者说需要明显提高 BR 胶料的粘滞阻力或界面粘合强度。

从增粘剂对胶料的强伸性能影响来看,认为好的增粘剂不仅应增大静态时聚合物分子流动和扩散的能力,还应使聚合物分子在

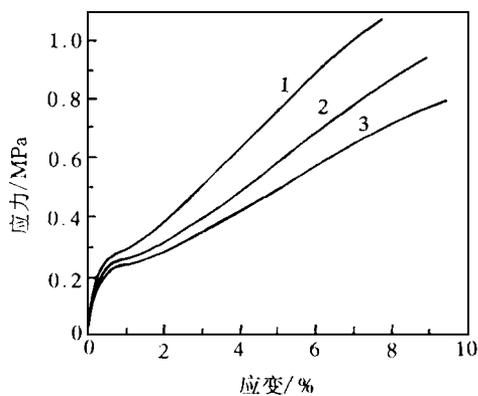


图6 含增粘剂TKO的BR胶料应力-应变曲线
注同图2

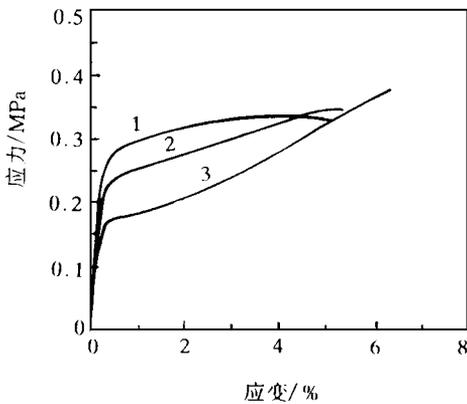


图 7 含增粘剂 TKB 的 BR 胶料应力-应变曲线

注同图 3

受外力作用(或一定变形)下具有较强的粘滞阻力,另外还要求增粘剂与橡胶具有较好的相容性^[6]。

3 结语

决定胶料自粘性大小的因素主要有 2 种,即分子的扩散能力和胶料的强度(或粘滞阻力)。研究表明,SBR 和 BR 的自粘性均低于 NR,且并非由同一因素引起。对于 SBR,起重要作用的因素是分子的扩散,其次才是粘滞阻力。而决定 BR 自粘性的主要因素是胶料界面粘合强度(或粘滞阻力),扩散只是影响 BR 自粘性的必要条件。

由于增粘剂 TKO 和 TKB 对 SBR 胶料

可同时满足 2 个条件,既能增大分子的扩散能力又使粘滞阻力略有提高,故它们对 SBR 胶料的增粘效果明显;对于 BR 胶料,增粘剂只满足了其自粘性的必要条件,对粘滞阻力没有明显影响,仅增强了分子的扩散能力,而 BR 本身的扩散能力已经很好,因而增粘效果不如对 SBR 胶料。要明显改善 BR 胶料的自粘性,需要一种能够明显提高粘滞阻力或界面粘合强度的方法,而又不影响分子的扩散能力。

参考文献

- 1 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
- 2 Hamed G R, Shiech C H. Relationship between the cohesive strength and tack of elastomers, Part :various elastomer. Rubber Chem. Technol.,1986,59(5):883
- 3 Hamed G R. Tack and green strength of NR,SBR and NR/SBR blend. Rubber Chem. Technol.,1981,54(2):403
- 4 Hamed G R. Tack and green strength of elastomeric materials. Rubber Chem. Technol.,1981,54(3):576
- 5 Hamed G R, Shiech C H. Relationship between the cohesive strength and tack of elastomers. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed,1983,21(8):1415
- 6 Derek W A. The nature and action of tackifier resins. Rubber Chem. Technol.,1988,16(3):448~469

收稿日期 1998-07-08

Study of Effective Factors on Rubber Tackiness

Li Huating

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry 100039)

Abstract The effective factors on the tackiness of 3 main general purpose rubbers were analysed based on the determination for their Mooney viscosity, adhesion strength, boundary adhesion strength and tensile properties. It was found that the poor tackiness of SBR resulted mainly from its low molecular diffusion, and minorly from its low viscous resistance; the poor tackiness of BR was determined by its low viscous resistance, and the high molecular diffusion was only one of the necessary conditions to obtain good tackiness. The tackifying agents TKO and TKB possessed different tackifying effects on SBR and BR.

Key words tackiness , tensile properties , diffusion , viscous resistance , boundary adhesion strength