

改善帘线/橡胶粘合的新型粘合增进剂

Erhard Leicht 等著 王名东 岳晓慧编译 萧 仪校

摘要 间苯二酚的替代物是甲醛与非常少量的游离间苯二酚的缩合物。本文论述的就是这样一种间苯二酚酚醛树脂——Alnovol VPN1755,这种新产品的主要优点是极易加工且对环境无害,而其它性能保持不变。

粘合增进剂对橡胶制品的性能和使用寿命都有重要的影响。最突出的范例就是汽车轮胎。早期就是靠间苯二酚单一组分获得了橡胶与钢丝或纤维帘线间的良好粘合。这种化合物在制造和加工应用的过程中,会不可避免地散发出烟雾和有害的气味。

间苯二酚替代物是甲醛与极少量游离间苯二酚的缩合物。Alnovol VPN1755就是这样一种新开发的间苯二酚酚醛清漆树脂。它的主要优点是加工极为简单且对环境无害,而其它性能保持不变。

苯酚和甲醛缩合物的应用范围非常广泛。酚类树脂的主要应用领域有:木基材料、铸造、研磨剂、汽车过滤器、印刷线路板、浇注制品、涂料、摩擦衬里、离子交换剂、光刻胶、矿物/玻璃纤维、橡胶、无纺布、耐火砖、复合材料、层压材料、粘合剂、集成电路、石墨电极、水泥。由于反应条件和原材料比例的差别,缩合反应的终产物可能会形成组分不同、因而性能也不同的可溶性酚醛树脂或酚醛清漆树脂。

1 橡胶工业中的酚类树脂

酚类树脂在橡胶工业中有4种用途:

(1) 硫化树脂(对-烷基苯酚可溶性酚醛树脂)。IIR常被用来制做生产轮胎用的硫化胶囊。人们往往采用专用酚类树脂替代硫磺来硫化IIR。树脂硫化胶具有远远优于硫磺硫化胶的耐热和耐水蒸汽性能。

(2) 增粘剂(对-烷基苯酚酚醛清漆树

脂)。NR的固有粘性能满足绝大多数的应用需求,但SR必须添加增粘树脂来满足轮胎部件等产品对成型粘性的要求。由对-烷基苯酚合成的酚醛清漆树脂可以很好地解决这一问题。它们可提高抗氧化性能并能确保长时间的良好粘性。

(3) 补强树脂(苯酚或改性酚醛清漆树脂)。随着钢丝束层子午线轮胎的发展,树脂补强变得重要起来。最初这项技术只用于NBR,后来才逐渐应用到轮胎橡胶NR,BR和SBR上。树脂补强可以提高硫化胶的硬度、定伸应力和强度。与炭黑等真正的补强剂并用,可使未硫化胶获得通过其它方式不可能达到的加工过程所需的硬度。这一用途所用的酚醛清漆树脂是由苯酚和取代酚衍生而来的。树脂的交联是靠专门加入的固化剂完成的,这种反应与硫黄硫化反应平行发生。

(4) 粘合增进剂(间苯二酚酚醛清漆树脂)。目前生产的橡胶制品,特别是汽车轮胎、输送带和V带有许多是用钢丝或纤维帘线增强的。对于所有制品,硫化胶与骨架材料的永久性牢固结合都是十分重要的。这种要求对于产品的使用寿命极为重要,而且这种要求只有通过使用粘合增进剂将各层间原本不理想的粘合强度提高到所需的水平上才能得到满足。

该体系的主要应用实例是轮胎结构。在轮胎中,纤维或钢丝帘线被用作各部件的骨架材料。这些部件有钢丝束层、织物增强层、织物冠带层(钢丝束层子午线轮胎)、胎体

帘布层(织物)、钢丝圈(轮胎胎圈)。就织物帘布层而言,粘合增进剂往往直接用于纤维,只是偶而将相应助剂用于临近的橡胶层。

无论是聚酯、人造丝还是聚酰胺,在进行RFL浸渍前都必须进行表面预浸渍处理。

预处理最好选择很容易分散甚至溶解于水中的低分子量环氧树脂或选择封闭的异氰酸酯。RFL浸渍液是由间苯二酚-甲醛预缩合物和丁二烯、苯乙烯和2-乙烯基吡啶胶乳组成的。经受适当的热固化后,橡胶基体中的织物就可以获得必要的粘合性能。

与织物帘线不同,在用钢丝帘线增强的部件中,粘合增进剂是混到相邻的橡胶层中的。钢丝一般都是镀黄铜的,因此,最终关键因素是硫化胶能否与黄铜镀层获得最佳粘合。对此,含间苯二酚的粘合增进剂是非常重要的。这一体系和补强树脂一样,也可以通过单独添加的固化剂实现交联。

起初,使用间苯二酚单一组分作粘合增进剂。但其在制造和胶料的加工过程中因单体升华而导致发烟并放出有毒的气味,因此,间苯二酚单体逐渐被甲醛缩合物所替代。酚醛清漆树脂Alnovol VPN1755就是这样一种产品。

2 Alnovol VPN1755

Alnovol VPN1755是一种游离间苯二酚含量很低(低于1%)的间苯二酚酚醛清漆树脂,尚未进行工业化生产。该树脂为暗红色颗粒,其技术指标见表1。

2.1 热稳定性及对粘合性能的改进

与纯间苯二酚相比,Alnovol VPN1755的低挥发性可以通过差热重量分析仪(DTGA)试验明显地看出来(见图1)。这种分析方法可以记录试样随温度线性升高的重量变化。本次试验的升温速率为 10 min^{-1} 。

直到温度达到200时,Alnovol VPN1755的重量才发生了可察觉的变化(约下降了2%)。到试验最后,当温度达到450

表1 Alnovol VPN1755的技术数据

项 目	指标
软化点(环球法)/ DIN ISO 4625(5 min^{-1})	大约 120
动态粘度(在50%甲氧基丙醇中)/ $\text{mPa}\cdot\text{s}$ DIN 53.177(23)	大约 500
游离间苯二酚含量 (CHPL方法)/%	<1

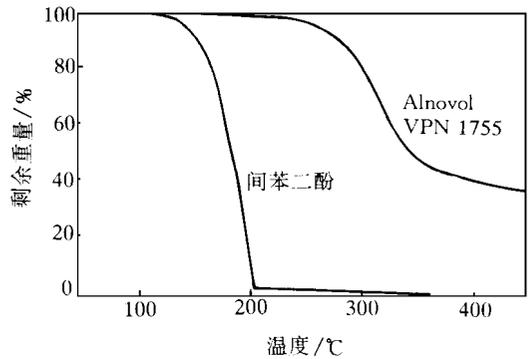


图1 Alnovol VPN1755的低挥发性(防止材料时,损失、不发烟和无臭味特性)

时,其重量下降约为65%。对比样品间苯二酚在120时的重量就大大下降,在200时的重量损失超过了95%(残余重量约为5%)。通过该试验,Alnovol VPN1755出色的热稳定性可以给人留下深刻的印象。事实上,使用这种树脂时,在高温下的加工过程中,既不会对环境造成污染,又不会引起胶料组分的变化。含有Alnovol VPN1755的胶料与钢丝或织物帘线等骨架材料有极其优异的粘合性能,从而可以避免使用间苯二酚或间苯二酚与含量相当高的游离间苯二酚缩合物对环境造成的污染和产生令人厌恶的气味。

用来研究橡胶与钢丝或钢丝帘线粘合的配方有很多。除了粘合增进剂和固化剂含量外,炭黑的品种、用量以及白炭黑和促进剂、硫黄等的用量对于所测数据都有很大的影响。本文中的试验体系选择了常规炭黑用量、低水平的白炭黑用量以及足以进行快速硫化的常规高硫黄用量。基本配方和其它组分列于表2。试验结果清楚地显示了变化因

表2 3种胶料的基本配方、变化因子和物理性能

项 目	配方编号		
	1	2	3
组分/份			
Alnovol VPN1755	2.5	2.5	0
间苯二酚	0	0	2.5
Additol XT911	2.5	2.5	2.5
硫黄	5	5	5
促进剂 CBS	1.2	0	1.2
促进剂 NS	0	1.2	0
促进剂 MBTS	0.2	0	0.2
硫化胶物理性能			
拉伸强度/MPa	11	20	11
扯断伸长率/%	140	230	130
10%定伸应力/MPa	1.4	1.6	1.5
50%定伸应力/MPa	3.6	4.0	4.2
100%定伸应力/MPa	7.1	7.8	8.4
邵尔 A 型硬度/度	79	81	81
钢丝粘合性能			
钢丝抽出力/(N cm ⁻¹ /覆胶等级)			
23 ,50%相对湿度,3d	220/6	310/8	250/5
90 ,100%相对湿度,7d	180/3	195/5	200/3

注:基本配方:NR 100;炭黑 50;白炭黑 5;硬脂酸 1;氧化锌 5;防老剂 1。

子的影响。

2.2 试验步骤

胶料制备按常规在开炼机上进行;在加入 Alnovol VPN1755 或间苯二酚后,辊温快速升至 100 ,以利于其均匀分散。在此阶段,含间苯二酚的胶料明显发烟,而含 Alnovol VPN1755 的胶料既没有发烟,也没有散发有害气味。随后,于 60~80 下加入固化剂 Additol XT911(一种高度醚化的三聚氰胺树脂)与硫黄和促进剂。

拉伸强度、扯断伸长率和强度的测试根据 DIN 53504 进行,硬度的测试依据 DIN 53505 进行。钢丝帘线的粘合试验用 ASTM D 2229 方法进行:将规格为 4 ×0.25mm 的轮胎帘线埋入特制模具中的胶料里,埋入长度超过 1cm,然后进行硫化。

试样分别在温度为 23 、相对湿度为 50 %和温度为 90 、相对湿度为 100 %的环境条件下停放。通过测试帘线从橡胶中的抽出力,观察帘线的覆胶来考察橡胶与金属的

粘合性能。帘线表面覆胶的评估取决于帘线抽出部分表面的覆胶等级(覆胶等级按表面 0~100 %覆胶量对应地划分为 0~10 级)。

3 结果

对比试验结果表明,含间苯二酚酚醛清漆树脂 Alnovol VPN1755 和含纯间苯二酚的胶料的物理性能非常接近。使用 Alnovol VPN1755 会导致扯断伸长率的轻微增高,同时也会使强度及硬度稍稍降低。在考虑到测量中常有的统计误差的情况下,可以说使用 Alnovol VPN1755 的胶料的粘合性能以及帘线的覆胶状况与使用其它粘合增进剂的效果相同。所列粘合性能试验数据是由每一样品的 14 个试样独立测量结果的平均值。配方 2 由于促进剂品种的变化,导致拉伸强度、扯断伸长率和硬度增高。在一般湿度条件下的老化后钢丝抽出力和覆胶等级均有所提高。但在高湿度下老化后,所有的粘合数值均同样地下降。

上述试验结果表明,使用 Alnovol VPN 1755 与单纯使用间苯二酚的胶料,对钢丝帘线的粘合来说,可以获得同样优异的性能。而就硫化胶的物理性能而言,可以通过改变促进剂品种来满足不同的需要。目前的经验告诉我们,在配方中直接使用 Alnovol VPN 1755 替代间苯二酚而不作任何调整,其物理性能会有一定的差别。对配方进行适当的调整是必要的。

4 结语

Alnovol VPN 1755 是一种游离间苯二酚含量非常低的间苯二酚酚醛清漆树脂;作为粘合增进剂,其作用与间苯二酚相同。其主要优点在于其易于加工,且在加工过程中不会对环境产生有害的影响。

译自英国“Tire Technology International 1995”,P94~98