

以乙烯基端基氨基甲酰基甲基蜜胺为基础的的新型粘合增进剂

Balwant(Bali)Singh *et al.* 著 曾泽新译 涂学忠校

摘要 为硫化橡胶与镀黄铜钢丝帘线的键合和粘合,开发了一种新型无间苯二酚、尚处试验阶段的粘合增进剂 RAP-393。这种材料属于能通过包括乙烯基聚合、巯基加成和普通的缩合等多种机理交联的乙烯基端基氨基甲酰基甲基蜜胺树脂。RAP-393 树脂不需间苯二酚,可和六甲氧基甲基蜜胺(HMMM)、CYREZ 693 粘合增进剂)一起使用。使用基本胶料获得的振荡圆盘流变仪、应力-应变和 21d 粘合结果与目前市售的 HMMM/间苯二酚粘合增进剂体系相同。

硫化橡胶与镀黄铜钢丝帘线的粘合对钢丝束层子午线轮胎的耐久性是极其重要的。工业中最广泛使用的两种粘合增进剂是以间苯二酚(一种亚甲基接受体)与例如六甲氧基甲基蜜胺(HMMM)或六亚甲基四胺(HEXA)之类的活性亚甲基给予体的缩合化学反应产物。硫化树脂可提高补强性能,改善胶料与高刚度胶料的界面粘合,提高在广泛暴露条件下的胎面耐磨性。使用游离的间苯二酚,由于在胶料加工条件下它产生烟雾,所以会产生潜在的危害人体健康和环境污染问题。过去 10 年来,为寻找间苯二酚的无毒替代物已经作了许多努力,但还没有获得商业上的成功^[1]。间苯二酚-甲醛缩合物与 HMMM 一起使用,尽管活性比间苯二酚低,但其烟雾明显地少于间苯二酚^[2]。本文揭示了一种新的非间苯二酚体系,取名 RAP-393,它克服了毒性问题,并且与橡胶基质的粘合水平与目前间苯二酚的不相上下。RAP-393 以我们获得专利的乙烯基端基氨基甲酰基甲基蜜胺为基础,对这类蜜胺,其它文献已有过广泛的报道^[3]。

RAP-393 是一种丙烯酰胺改性的氨基甲酰基甲基蜜胺树脂,是用 HMMM 与丙烯酰胺(AMD)和正-丙基氨基甲酸酯(PC)反应制备的^[3,4]。简化的 RAP-393 的单体结构示于图 1。

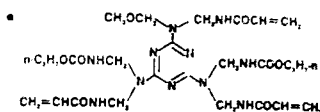


图 1 简化的 RAP-393 单体结构

实际上,该树脂是单体、二聚体和齐聚物的混合物,该混合物含有连接到氨基三嗪上的甲氧基甲基、正-丙基氨基甲酰甲基、丙烯酰胺基甲基官能团。用¹³C-NMR 和 HPSE(高性能筛分排阻色谱)法测定的树脂平均化学成分如下:

RAP-393 的化学成分

官能度(标准化的)		单体/齐聚物分布	
OCH ₃	17—21	单体	53
AMD	53—55	二聚体	24
PC	24—28	三聚体	12
		齐聚物	11

1 试验

1.1 胶料的混炼、硫化和测试

测试 RAP-393 用的胶料按表 1 列出的配方在实验室本伯里密炼机里混炼制备。所有配合剂均以每 100 份生胶的重量份计算。将天然橡胶、炭黑、白炭黑、氧化锌、硬脂酸、防老剂 6PPD 和 TMQ 混炼制成母炼胶,卸料温度 140℃。

表 1 基本配方

基本配方	份	供应商
天然橡胶 SMR 5L	100	—
炭黑 HAF-HS(N351)	45	—
白炭黑 (Hi Sil 210)	11.6	PPG
氧化锌	5.0	—
硬脂酸	2.0	—
防老剂 6PPD ^{a)} (Santoflex [®] 13)	1.0	孟山都
防老剂 TMQ ^{b)} (Agerite [®] ResinD)	1.0	R. T. Vanderbilt
促进剂 MBS ^{c)} (Santocure MOR)	0.7	孟山都
硫黄	3.5	—
合计	169.8	—
粘合剂		
硼酰化钴盐 (Manobond [®] 680C)	0.7	Rhône-Poulenc
间苯二酚	变量 ^{d)}	Indspec
HMMM(六甲氧基甲基蜜胺), CYREZ 963 树脂液	变量 ^{e)}	美国氰胺公司
RAP-393	变量 ^{f)}	美国氰胺公司
催化剂		
CHPO	变量 ^{g)}	Lucidol

注:a)N-1,3-二甲基丁基-N'-苯基-对苯二胺;

b)聚合的 2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉;

c)2-(吗啉基硫代)苯并噻唑;

d)见表 2 和 3。

一部分母炼胶在 90—100℃下混入 MBS、硫黄和硼酰化钴。这种胶料名为无粘合增进剂胶料,见表 2 和 3。

另一部分母炼胶与硼酰化钴及 0.2 份间苯二酚在 120℃混合,然后与 MBS、硫黄和 3.0 份 HMMM 在 90—100℃混合,这种胶料名为“Std. Control”标准对比胶料,见表 2 和 3。

还有一部分母炼胶在 120℃单独与硼酰化钴盐和 RAP-393 混炼,然后与 MBS、硫黄和任选的 CHPO(氢过氧化异丙苯)在 90—100℃混合。无 CHPO 的胶料名为 A1 和 B1,含 CHPO 的名为 A2 和 B2,见表 2 和 3。

母炼胶的其它部分在 120℃下与硼酰化钴盐、HMMM 和 RAP-393 (HMMM/RAP-393 比例示于表 2 和 3)混合,然后与促进剂 MBS、硫黄和任选 CHPO 催化剂在 90—100℃下混合。无 CHPO 的配方名为 C1 和 D1,含 CHPO 的名为 C2 和 D2,见表 2 和 3。各种粘合配方的名称列于表 2。

表 2 粘合配方^{a)}

粘合体系	HMMM	间苯二酚	RAP-393	CHPO ^{b)}
无粘合增进剂	—	—	—	—
标准对比	3.0	2.0	—	—
A1	—	—	2.5	0
A2	—	—	2.5	1.0
B1	—	—	5.0	0
B2	—	—	5.0	1.0
C1	1.25	—	1.25	0
C2	1.25	—	1.25	1.0
D1	1.25	—	3.75	0
D2	1.25	—	3.75	1.0

注:a)所有配方都含基本成分和硼酰化钴盐(表 1)及所示出的任选配合剂。除 CHPO 外,所有量皆以橡胶为 100 份计;

b)在 RAP-393 中氢过氧化异丙苯含量,%。

表 3 硫化和物理性能

	无粘 合剂	标准对比 HMMM/间苯二酚	RAP-393				HMMM/RAP-393			
			A1	A2	B1	B2	C1	C2	D1	D2
比例 ^{a)} ,份	—	3.0/2.0	2.5	2.5	5.0	5.0	1.25/1.25	1.25/1.25	1.25/3.75	1.25/3.75
CHPO ^{b)} ,%(对RAP-393)	—	—	0	1.0	0	1.0	0	1.0	0	1.0
流变仪数据 ^{c)}										
M _L ,dN·m	9.2	8.1	7.2	7.3	7.0	7.6	8.2	7.9	7.5	7.2
M _H ,dN·m	37.6	46.6	42.1	42.3	43.8	44.6	44.7	44.3	45.4	46.8
t ₂ ,min	4.9	4.3	4.2	4.8	4.6	4.2	4.8	5.1	4.8	4.5
t ₉₀ ,min	14.1	19.8	15.7	14.7	18.2	18.4	17.4	17.7	19.9	20.1
物理性能 ^{d)}										
300%定伸应力,MPa	11.2	13.8	13.6	12.5	13.7	14.2	14.2	13.9	13.6	13.9
拉伸强度,MPa	17.7	13.6	21.8	20.4	21.9	22.6	24.2	23.7	23.1	24.3
扯断伸长率,%	404	302	438	436	438	443	462	459	463	478
撕裂强度 ^{e)} ,kN·m ⁻¹	46.2	41.8	54.3	47.6	68.3	78.6	70.7	67.7	81.7	84.4
邵尔 A 型硬度,度	59	67	65	65	65	68	66	68	67	69

注:a)以表 1 给出总计 169.8 份的基本胶料为基础添加的粘合剂;b)氢过氧化异丙苯;c)振荡圆盘流变仪;ASTM D2084,153℃,1°弧,50dN·m 量程;d)ASTM D412;基于在 153℃下硫化至 t₉₀的试样;e)ASTM D624,C 型裁刀;基于在 153℃下硫化至 t₉₀的试样。

按 ASTM D2084, 在 153°C , 1° 弧, $56.5 \text{ dN} \cdot \text{m}$ 条件下测定对比胶料和试验胶料的硫化特性。按 ASTM D412, 在 153°C 下硫化试样至 t_{90} , 测定拉伸强度。按 ASTM D624 在 153°C 下硫化至 t_{65} , 用 C 型裁刀制备的试样测定抗撕裂性能。按 ASTM D2240 测定老化前硫化叠合胶片的邵尔 A 型硬度。所有测试结果列于表 3。

用 Perkin Elmer 7 系列热分析装置在 $30\text{--}500^{\circ}\text{C}$ 温度范围测量间苯二酚和 RAP-393 的 TGA (热解重量分析) 挥发性分布图。试样以 $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度加热, 用速度为 $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的干氮清洗。

用独立的测试实验室进行粘合层剥离试验。将选定的约 1mm 厚的压延胶片滚压在 48 英寸的鼓上, 再将轿车轮胎镀黄铜钢丝帘线绕在胶片上。帘线间隔约为 $3.5 \text{ 根} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。将第 2 块胶片压在钢丝上。将未硫化胶叠层从鼓上取下来, 切成规定尺寸的试片, 用来测定初始粘合力(交叉层)、生胶料湿粘合力(交叉层)、硫化胶的湿粘合力(平行层)以及抗腐蚀性(交叉层)。

测试交叉层初始粘合力: 叠层在 160°C 下硫化 10, 20 和 40min。测试未硫化胶料交叉层湿粘合力: 叠层首先在 85% 相对湿度、 29.5°C 温度下老化 21d, 然后在 160°C 下硫化 30min。测定硫化胶的平行层湿粘合力: 叠层首先在 160°C 下硫化 30min, 然后在 95% 相对湿度、 70°C 温度下老化 21d。测试叠层腐蚀粘合力(交叉层): 在 160°C 下硫化 30min, 然后在 20% 的盐溶液中老化 21d。试样制造和测试方法的其它详情, 我们已在过去发表的文献中作了叙述^[4]。

1.2 钢丝的粘合力测试-评估判据

钢丝的粘合力通过剥离粘合层以测定剥离每种硫化条件叠层所需的剥离力和其外观指标进行评估。外观指标表明, 在撕开的表面积中, 钢丝表面有覆胶的占多少。在撕开的表

面积中, 观察到钢丝表面没有裸露时, 获得的结果最好, 覆胶程度为 100%。这表明叠层剥离完全发生在橡胶基质中, 表明胶料与钢丝的粘合非常牢固。外观指标表明观察到钢丝被胶料覆盖的程度, 具体如下:

外观指标	钢丝覆胶率, %
5.0	96—100
4.5	86—95
4.0	76—85
3.5	66—75
3.0	56—65
2.0	40—55
1.0	0—39

2 结果与讨论

2.1 RAP-393 的结构特征和硫化曲线

在设计 RAP-393 的结构时, 我们在树脂分子中引入了 3 种不同的官能团:

(1) 乙烯基基团。为实现乙烯基聚合物和通过会导致产生互穿网络以提高胶料定伸应力的加成机理交联;

(2) 氨基甲酸酯基团。用以增加氢键, 从而提高粘合力;

(3) 甲氧基基团。为链扩展和与外部亚甲基给予体如 HMMM 缩合提供活性位置。

关于用活性甲氧基甲基基团对蜜胺进行改进和交联已有文献详尽报道^[5]。最近我们进一步证实, 用氨基甲酸酯对 HMMM 进行改性, 如所获得的优异抗腐蚀性能所示, 使电镀层与胶料的粘合获得改善^[6]。

在对胶料中的 RAP-393 进行测试以前, 我们用 DMA (动态力学分析) 研究了它的单独硫化行为和与加入的 HMMM 一起的硫化行为。如图 2 和 3 所示, 这些树脂硫化类似于 HMMM/间苯二酚体系, 这些树脂反应稍慢, 但是正如对多官能团的乙烯基树脂所预料的那样, 通过加入游离基引发剂, 如 CHPO 等能加快硫化速率。

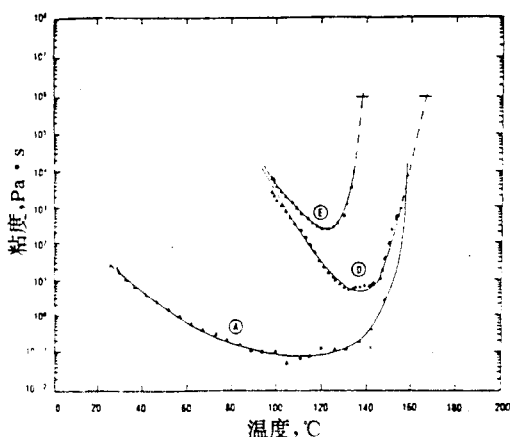


图2 流变仪动态力学分析

A: 60% HMMM/40% 间苯二酚; D: RAP-393;
E: RAP-393 + 1% CHPO

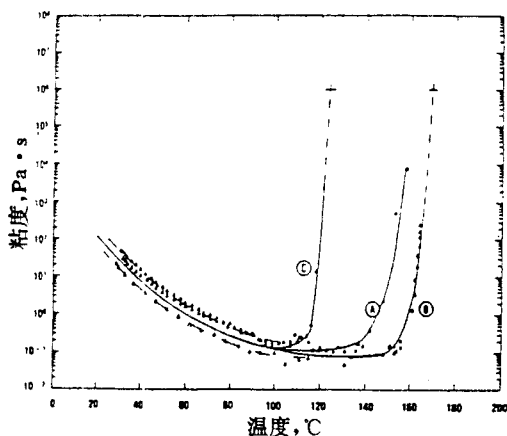


图3 流变仪动态力学分析

A: 60% HMMM/40% 间苯二酚; B: 60% HMMM
/40% RAP-393; C: 60% HMMM
/40% RAP-393 + 1% CHPO

2.2 RAP-393 在基本胶料中的评价——硫化 和物理性能

胶料的振荡圆盘流变仪(ODR)硫化数据汇总于表3。当 RAP-393 与 HMMM 并用时,最小和最大转矩一般都增大。HMMM/RAP-393 和/或 RAP-393 用量较高,焦烧时间 t_{s2} 和硫化时间 t_{c90} 稍延长。用 HMMM/RAP-393 按 1.25 份/1.25 份比例制备的胶料较接近对比胶料,拉伸强度和抗撕裂性能有较大改善。邵尔 A 型硬度在所有情况下都

可与对比胶料相媲美。虽然已证明 CHPO 可促进 RAP-393 单用或与 HMMM 并用的交联反应,但在实际胶料中,它对硫化试样的硫化化学和/或物理性能的影响很小或根本没有影响。人们相信,对胶料中 CHPO 的促进作用缺乏响应,可能是由于它被钴盐分解。人所共知,钴盐能促进氢过氧化物分解。

2.3 老化 21d 的钢丝粘合力数据

对 RAP-393 及其与 HMMM 并用,用或不用 CHPO 的胶料粘合力测试结果示于表 4 和图 5—8。表 4 汇总了剥离叠层所需的平均剥离力。图 5—8 示出初始粘合力(交叉层)、未硫化胶料湿粘合力(交叉层)、硫化胶的湿粘合力(平行层)和腐蚀粘合力(交叉层)测试的外观指标。

正如表 4 所示,剥离不同的测试叠层所需的剥离力看来没有重大的不同。剥离力与其说是对与钢丝帘线粘合力的表征,还不如说是对胶料物理性能的表征。为此,重点放在 1.2 节“钢丝粘合力测试-评估判据”(试验部分)中讨论的外观指标上,它能提供更好的覆胶率量度。

2.4 初始粘合力

除无粘合剂的对比胶料外,所有胶料不管是欠硫(160°C, 10min),充分硫化(160°C, 20min),还是过硫(160°C, 40min),都呈现出优异的初始钢丝粘合力。这些胶料的覆胶率为 96%—100%(外观指标 5.0)。无粘合剂的对比胶料呈现 66%—75%的覆胶率(外观指标 3.5)。

2.5 未硫化胶料的湿粘合力

测试胶料(含 RAP-393 和/或 RAP-393/HMMM)与标准的含 HMMM/间苯二酚的对比胶料相比,显示出良好的粘合力,覆胶率分别为 76%—85%和 86%—95%,外观指标分别为 4.0 和 4.5。相反,无粘合增进剂的胶料显示出极差的粘合力(外观指标 2.0,覆胶率 40%—55%)。

表4 剥离叠层的平均剥离力^{a), b)}

N

	无粘 合剂	标准对比 HMMM/ 间苯二酚	RAP-393				HMMM/RAP-393			
			A1	A2	B1	B2	C1	C2	D1	D2
比例,份 ^c	—	3.0/2.0	2.5	2.5	5.0	5.0	1.25/1.25	1.25/1.25	1.25/3.75	1.25/3.75
CHPO(对RAP-393) ^d , %	—	0	1.0	0	1.5	0	1.0	0	1.0	0
初始湿剥离力	311	182	271	294	329	346	298	276	267	267
未硫化胶湿剥离力	279	209	245	267	249	245	249	245	271	240
硫化胶湿剥离力	285	218	258	245	271	245	240	258	253	231
腐蚀剥离力	315	182	307	307	307	356	320	311	325	276

注: a)交叉层粘合试验(初始湿剥离、未硫化胶湿剥离和腐蚀剥离)的剥离宽度2.54cm,剥离长度7.62cm;

b)平行层粘合试验(硫化胶湿剥离)的剥离宽度2.54cm,剥离长度12.70cm;

c)以表1示出的基本胶料总计169.8份为基础添加粘合剂;

d)氢过氧化异丙苯。

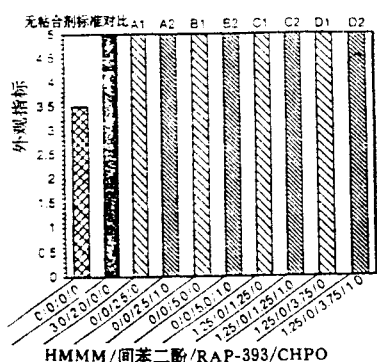


图5 初始粘合力(交叉层)

在160°C下硫化20min

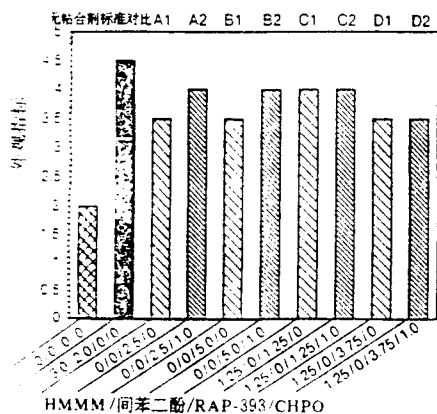


图6 未硫化胶湿粘合力(交叉层)

在29.5°C、85%相对湿度下老化21d,然后

在160°C下硫化20min

2.6 硫化胶湿粘合力

测试的几个试样的硫化胶湿粘合力等于

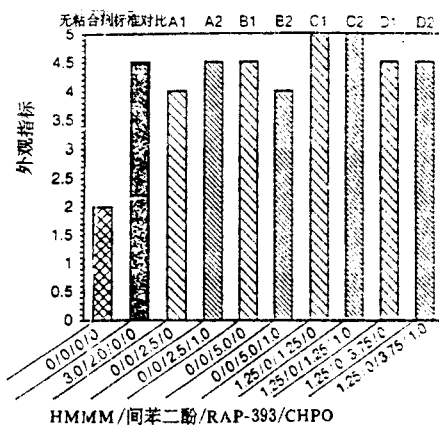


图7 硫化胶湿粘合力(平行层)

在160°C下硫化30min,然后在70°C、95%相对湿度下老化21d

或好于对比胶料,覆胶率达96%—100%(外观指标4.5—5.0)。这里无粘合增进剂的胶料也显示出差的粘合性能(外观指标3.0^{*};覆胶率55%—65%)。

2.7 腐蚀粘合力

除无粘合增进剂的胶料外,所有测试的试样都显示出优异的粘合力(外观指标4.5—5.0,覆胶率86%—95%至96%—100%)。数据表明,RAP-393基本配方的抗腐蚀性稍优于HMMM/间苯二酚对比胶料。

2.8 毒性

在剧烈的毒性测试中,RAP-393的口LD₅₀值和皮肤LD₅₀值分别为5000mg·kg⁻¹以上和2000mg·kg⁻¹以上。发现这种材料为Ames负值,对皮肤无刺激,对眼睛仅有轻微的刺激。

* 与图不一致,原文如此——编者注。

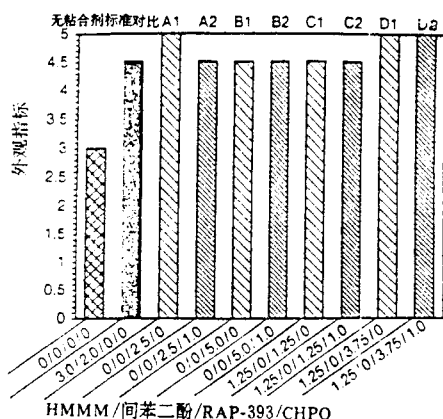


图 8 腐蚀粘合力(交叉层)

在 160℃ 下硫化 30min 后,在 20% 盐水中老化 21d

2.9 热稳定性

与在胶料加工条件下挥发的间苯二酚不同。RAP-393 是相对非挥发性的,如 TGA 重量损失数据(图 4)所示,在温度低于 200℃ 时,RAP-393 的挥发物如果有的话也很少,而间苯二酚在略高于 200℃ 时,就完全挥发了。

RAP-393 的较高热稳定性不仅是由于其固有的分子量高,而且由于它连续的均聚合/缩合,据推测它产生了保留大部分活性位置、分子量较高的品种。这一点从它的动态力学分析硫化曲线得到证实,硫化曲线表明在 140—150℃ 范围粘性迅速上升。我们认为,在含 RAP-393 和 HMMM 的实际胶料中,均聚、自缩合与 HMMM 共缩合同时进行或几乎同时进行,即使尚缺乏专门的试验证实,也可以想象,在镀黄铜表面和/或硫化橡胶分子上的巯基能与乙烯基官能团起加成化学反应,进一步提高粘合性能。

3 结论

我们论证了无间苯二酚的 RAP-393 粘

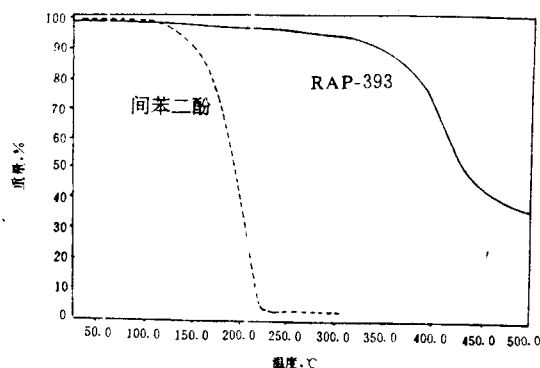


图 4* 热分析

* 原文中图 4 在图 8 后——编者注

合体系在钢丝粘合应用中的效果。RAP-393 是一种可用乙烯基聚合的氨基甲酰基甲基蜜胺树脂,它在橡胶加工条件下不产生烟雾。通过动力学分析的基本硫化研究表明,无论用或不用 HMMM,加热硫化时添加游离基引发剂,如氢过氧化异丙苯,都能促进 RAP-393 交联。RAP-393 胶料硫化速率与 HMMM/间苯二酚对比胶料相媲美,明显优于无粘合增进剂的胶料。有迹象表明,RAP-393 基本粘合体系的耐腐蚀粘合优于 HMMM/间苯二酚对比体系。此外,需要进一步优化胶料配方,以获得硫化速率、物理性能与钢丝粘合特性之间的适当平衡。

参考文献(略)

译自《美国化学学会橡胶分会 143 次
(1993)会议论文集》