

# 国产间苯二酚-甲醛树脂的性能研究

王宇翔<sup>1</sup>, 罗之祥<sup>1</sup>, 徐炳强<sup>2</sup>

(1. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039; 2. 宜兴市国立助剂厂, 江苏 宜兴 214203)

**摘要:**简介间-甲-白粘合体系的粘合理, 研究国产间苯二酚-甲醛树脂的性能并与进口同类产品进行应用对比。结果表明, 加入国产间苯二酚-甲醛树脂的硫化胶拉伸强度、拉伸伸长率、拉伸永久变形及 H 抽出力(包括热空气老化后)均有所提高, 其它性能基本相当, 完全可以等量替代进口产品应用于轮胎生产中。

**关键词:**间-甲-白粘合体系; 间苯二酚-甲醛树脂; H 抽出力

**中图分类号:** TQ330.38<sup>+</sup>7 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-8171(2004)09-0545-02

早在 20 世纪 60 年代, 欧美及前苏联的研究者发现, 将间苯二酚、甲醛和白炭黑 3 种物料直接加入母胶中, 可使橡胶与黄铜、锌、裸钢、镀铬板以及锦纶、聚酯、人造丝、棉纤维和玻璃纤维等材料获得不同寻常的粘合力。德国德固萨公司、拜耳公司, 美国 PPG 公司先后研制成功各具特点的所谓 HRH 直接粘合体系, 即间-甲-白直接粘合体系。北京橡胶工业研究设计院于 1976 年开发成功包括多品种、多剂型的间-甲-白粘合体系, 并陆续在常州曙光化工厂投产, 填补了我国粘合体系助剂的产品和技术空白。

子午线轮胎制造技术的不断发展与进步相应地带动了其制造所需原材料的发展。原材料的变化主要体现在: 为适应高性能轮胎的发展需求而呈现出高性能、多功能化; 为适应环保要求而普遍生产复配型、造粒型产品。就传统的间-甲-白粘合体系来说, 所配用的各组分无论是在品种还是剂型都发生了很大变化。

最初的间-甲-白粘合体系是由间苯二酚单体与甲醛给予体(粘合剂 A 或六亚甲基四胺等)以及白炭黑三组分配合而成的粘合体系。间苯二酚单体在混炼温度高于 90 ℃时会升华而释放出有毒的刺激性烟雾, 不仅对环境造成污染, 而且危害人体健康; 粘合剂 A 为液体蜜胺型亚甲基给予体, 不易计量且不能保证生产过程的连续性。经过不断研究、改进, 终于开发出预分散型 R 系列

间-甲-白体系粘合剂, 其中间苯二酚给予体粘合剂有 RS, R-80, RL, RF 和 RE 等; 亚甲基给予体粘合剂有 H-80, RA-50, RA-60 和 RA-65 等。目前, 轮胎工业认可并广泛采用的间-甲-白粘合体系助剂为粘合剂 RA 和间苯二酚-甲醛树脂。

对于间-甲-白粘合体系助剂来说, 国内制造商以宜兴市国立助剂厂(原宜兴市十里牌幸福化工厂)为代表, 而国外知名的制造商有美国 Cytec 公司和 INDESPEC 公司、日本住友株式会社、比利时联合化工等, 生产的主要产品有六甲氧基甲基蜜胺、间苯二酚-甲醛树脂、间苯二酚-乙醛树脂等。本工作主要研究国产间苯二酚-甲醛树脂的性能, 并与进口同类产品进行对比试验。

## 1 实验

### 1.1 原材料

间苯二酚-甲醛树脂(牌号 GLR-20), 粘合剂 RA-65, 宜兴市国立助剂厂产品; 促进剂 DZ, 不溶性硫黄 IS-6033, 癸酸钴, 北京中橡科达橡胶材料有限公司产品; 镀黄铜钢丝帘线, 结构为 3+9×0.22, 中国贝卡尔特钢帘线有限公司产品; 其它材料均为橡胶工业常用原材料。

### 1.2 基本配方

NR(SMR10) 100, 炭黑 N375 43.5, 氧化锌 10, 不溶性硫黄 IS-6033 6, 促进剂 DZ 1.25, 癸酸钴 1.2, 防老剂 4020 2, 粘合剂 R-65/间苯二酚-甲醛树脂 适量。

1.3 主要设备与仪器

XK-160 型开炼机,上海橡胶机械厂产品;84M6039 型密炼机,英国 FARREL BRIDGE 公司产品;钢丝拉力机,日本岛津公司产品;M200E 型门尼粘度仪,北京友深电子仪器有限公司产品。

1.4 性能测试

硫化胶的物理性能按相应的国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 间-甲-白粘合体系的粘合机理

间-甲-白粘合体系的技术特征是一些特定的可树脂化物质,即间苯二酚给予体和甲醛给予体(亚甲基给予体)在硫化过程中产生树脂化反应,形成一种特性树脂网络,与硫化胶网络构成互穿网络,以此增强硫化胶的强力和橡胶与帘线的粘合力。

间-甲-白体系的粘合机理包容了多方面的理论问题<sup>[1]</sup>,其中既有不同间苯二酚给予体与不同亚甲基给予体的匹配,并与不同橡胶的粘合理论,也有直接粘合的所谓干胶粘合理论和间接粘合的浸渍粘合理论。但是,可以认为间-甲-白粘合机理的核心是由间苯二酚给予体和亚甲基给予体在硫化温度下反应生成具有继续反应能力的粘合树脂,而这种树脂几乎同时在进行与纤维织物以化学键合和分子间作用为双重特征的粘合反应以及与橡胶以亚甲基桥和氧杂萘结构为特征的硫化反应。

具有网状结构或线形结构的间苯二酚-甲醛树脂的羟甲基与聚酰胺纤维的酰胺基发生缩合反应,酚羟基的氧原子与酰胺基的氢原子形成氢键。与此同时,树脂分子上的羟甲基可以通过缩水反应与二烯类橡胶的碳-碳双键缩合生成氧杂萘结构。

2.2 胶料性能对比

试验配方为全钢子午线轮胎带束层挂胶实用配方,为保证胶料与钢丝帘线具有较好的粘合效果,防止脱层,采用间-甲-钴粘合体系,其中粘合剂 RA-65 与间苯二酚-甲醛树脂按一定的配比配合。

国产与进口间苯二酚-甲醛树脂(牌号 B-20-S)在相同用量下的胶料性能对比结果见表 1。

表 1 加入国产或进口间苯二酚-甲醛树脂的胶料性能对比结果

| 项 目                         | 国内产品  | 进口产品  |
|-----------------------------|-------|-------|
| 门尼焦烧时间(120 ℃)/min           |       |       |
| $t_5$                       | 16    | 16    |
| $t_{35}$                    | 19    | 19    |
| 硫化仪数据(151 ℃)                |       |       |
| $M_L/(dN \cdot m)$          | 11.33 | 12.83 |
| $M_H/(dN \cdot m)$          | 39.44 | 40.42 |
| $t_{10}/min$                | 3.87  | 3.97  |
| $t_{90}/min$                | 12.03 | 11.72 |
| 硫化胶性能(151 ℃×20 min)         |       |       |
| 邵尔 A 型硬度/度                  | 83    | 84    |
| 100%定伸应力/MPa                | 6.12  | 6.16  |
| 300%定伸应力/MPa                | 19.56 | —     |
| 拉伸强度/MPa                    | 21.72 | 19.73 |
| 拉断伸长率/%                     | 336   | 292   |
| 拉断永久变形/%                    | 30    | 24    |
| H 抽出力 <sup>1)</sup> /N      |       |       |
| 老化前                         | 525.9 | 505.7 |
| 热空气老化后 <sup>2)</sup>        | 457.7 | 409.6 |
| 盐水 <sup>3)</sup> 经 72 h 老化后 | 483.1 | 484.0 |

注:1)硫化时间为 15 min;2)试验条件为 90 ℃×120 h;3)质量分数为 0.10。

从表 1 可以看出,与进口产品相比,国产间苯二酚-甲醛树脂硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率、拉断永久变形及 H 抽出力(包括热空气老化后)均有所提高,其它性能基本相当。H 抽出力数据显示,国产与进口间苯二酚-甲醛树脂可以为钢丝帘线与胶料的粘合提供相同的效果。

3 结语

通过试验对比分析可知,国产间苯二酚-甲醛树脂与进口同类产品具有相同的功效,完全可以等量替代进口产品应用于轮胎生产中。

参考文献:

[1] 蒲启君,李花婷,许春华,等. 预分散型新的 R 系列间甲体系粘合剂的研制与粘合试验[J]. 橡胶工业,1996,43(12): 716-720.