

预分散型新的 R 系列间甲体系 粘合剂的研制与粘合试验*

蒲启君 李花婷 许春华

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

吴锦伟 徐川大 时金宽 江志平

(常州曙光化工厂 213016)

摘要 新的 R 系列间甲体系粘合剂包括亚甲基给予体 RA-50C, RA-50S, RA-50H, RA-50N, RA-65 以及间苯二酚给予体 RS-11H 和 RS-11L, 均为含有有机或无机载体、分散剂、活化剂、偶联剂的预分散型复合粘合剂, 具有典型红外光谱特征, 在 NR/SBR 并用胶料与镀黄铜钢丝帘线粘合中的粘合性能可与国际先进粘合体系相比, 并在标准配合减量 25% 的条件下具有良好的保持性。

关键词 亚甲基给予体, 间苯二酚给予体, 预分散型粘合剂, 粘合性能

间甲粘合体系是间苯二酚给予体与亚甲基给予体配伍的双组分粘合体系。如果将该体系再与炭黑配合, 即组成间甲白三组分粘合体系。这种间甲或间甲白体系粘合剂在胶料硫化温度下发生以树脂化反应为特征的粘合反应, 是橡胶与聚酯、尼龙、人造丝、玻璃纤维、钢丝帘线、线绳或织物的强力粘合剂, 用以制造轮胎、输送带、胶管、平带、鞋、电线电缆及其它橡胶制品。

60 年代, 德国迪高莎公司和美国 PPG 公司为在橡胶工业领域推广各自生产的炭黑, 几乎同时发明一种三组分直接粘合体系, 即六亚甲基四胺 (Hexamethylenetetramine)、间苯二酚 (Resorcinol) 和水合二氧化硅 (Hydrated silica), 称作 HRH 体系。六亚

甲基四胺易结块、难分散、易分解且发出刺激气味, 而间苯二酚在高于 90℃ 炼胶温度下会升华而产生毒性烟雾, 这些都是橡胶加工和操作环境所不容许的。为此, 德国拜耳公司开发出较为先进的三组分粘合体系, 即 Cohedur 体系。其中以五甲氧基甲基蜜胺作为亚甲基给予体 (即 Cohedur A), 以间苯二酚与硬脂酸的共融体作为间苯二酚给予体 (即 Cohedur RS)。Cohedur 体系具有良好的分散性和卫生性。

1976 年, 化工部北京橡胶工业研究设计院与常州曙光化工厂合作, 开发出我国早期的间甲粘合体系 (见表 1)。我国的间甲粘合体系具有多品种的特点, 有单功能产品, 也有双功能产品, 可以进行多种组合, 有广泛的工

表 1 我国早期间甲粘合体系产品

产品	主成分	功能	对应国外产品
A	五甲氧基甲基蜜胺	M ¹⁾	拜耳(德)Cohedur A
RS	间苯二酚	R ²⁾	拜耳(德)Cohedur RS
RL	A+间苯二酚	M+R	拜耳(德)Cohedur RL
RE	间苯二酚-乙醛预缩合物	R	尤尼罗伊尔(美)Bonding Agent A Resin
RH	间苯二酚-六亚甲基四胺络合物	M+R	俄罗斯 Резотролин

注: 1) 亚甲基给予体; 2) 间苯二酚给予体。表 2 同。

* 本课题为“八五”国家重点科技攻关项目。

艺适应性。

现代橡胶制品的高性能在很大程度上取决于助剂功能及加工的精细性。间甲体系双组分粘合功能的发挥赖以具有高度分散性的精细粘合剂来实现。如果双组分粘合剂在胶料中分散不良,不仅容易因过早树脂化产生焦烧,而且会导致橡胶与骨架材料粘合键合分布不均一,最终不能获得高性能橡胶制品。基于这种认识,有必要将间甲体系粘合剂都

发展成为预分散型产品。在“七五”和“八五”期间,我国钢丝子午线轮胎引进技术用间甲体系粘合剂,无论是亚甲基给予体的还是间苯二酚给予体的,无一例外,均为预分散型粘合剂。为了实现我国子午线轮胎引进技术用间甲体系粘合剂国产化,化工部北京橡胶工业研究设计院与常州曙光化工厂合作开发出新型的R系列间甲粘合体系,产品及其技术特征列于表2。

表2 新的R系列间甲粘合体系

产 品	主成分	功能	对应外国产品
RA-65	六甲氧基甲基蜜胺(65%)	M	氰胺(美)Cyrez 963 孟山都(美)Resimene 3502
RA-50S	六甲氧基甲基蜜胺(50%)	M	拜耳(德)Cohedur A 265 拜耳(德)Cohedur A 365
RA-50C	六甲氧基甲基蜜胺(50%)	M	氰胺(美)Cyrez 963 Powder 拜耳(德)Cohedur A 250
RA-50H	六甲氧基甲基蜜胺(50%)	M	住友(日)Sumikanol 507
RA-50N	六甲氧基甲基蜜胺(50%)	M	住友(日)Sumikanol 508
RS-11H	间苯二酚(50%)	R	迪高莎(德)Cofill 11
RS-11L	间苯二酚(35%)	R	捷克 CK-11

1 试验及结果讨论

1.1 R系列产品的预分散

所谓预分散是在配合之前将间甲体系各种粘合剂分别预先分散于定量的载体中。预分散的目的是增进R系列产品炼胶时的分散速度和分散程度,避免因分散不均造成橡胶加工事故和降低橡胶制品性能。分散载体采用可以增进或至少不降低粘合性能的有机或无机填料。为了提高R系列产品预分散性、胶料分散性和粘合性能,在R系列产品中除了添加有机或无机载体外,还要添加分散剂、活化剂、偶联剂。

1.2 R系列产品的红外光谱特征

R系列产品实际上是功能粘合剂、有机或无机载体、分散剂、活化剂、偶联剂的复合产品。尽管复合组分化学结构相互作用,R系列产品均具有可以与国外同类产品相比的特征红外光谱(见图1—5)。这就表明,R系列

各种产品的功能粘合剂、有机或无机载体、分散剂、活化剂、偶联剂的选择和配比是合理的。应当说,除R系列产品技术指标外,红外光谱特征构成了R系列产品质量的更本质的要素。

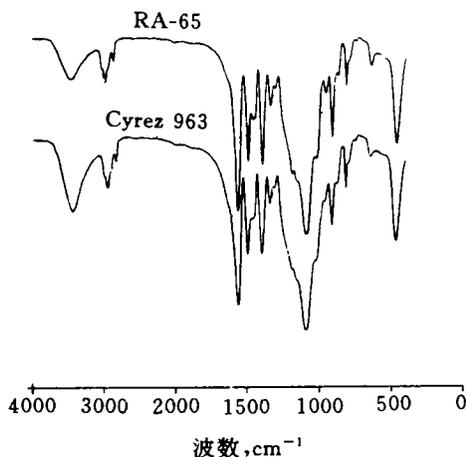


图1 亚甲基给予体 RA-65 与美国氰胺公司 Cyrez 963 红外光谱图对比

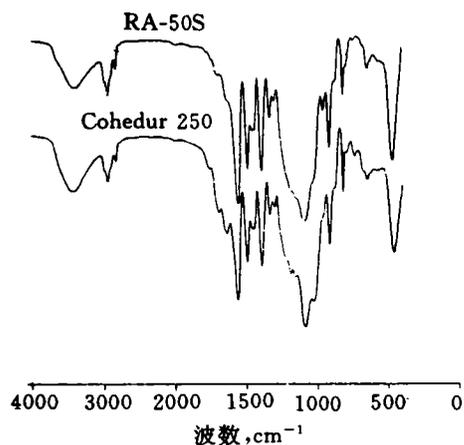


图2 亚甲基给予体 RA-50S 与德国拜耳公司产品 Cohedur A 250 红外光谱图对比

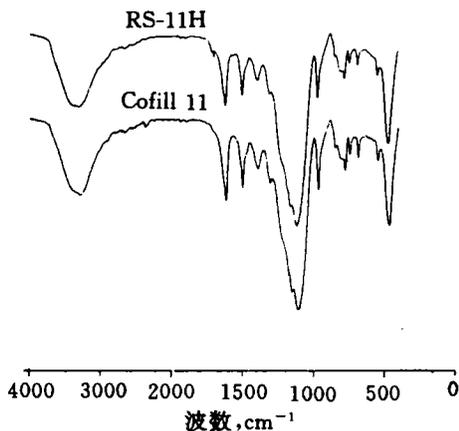


图4 亚甲基接受体 RS-11H 与德国迪高莎公司产品 Cofill 11 红外光谱图对比

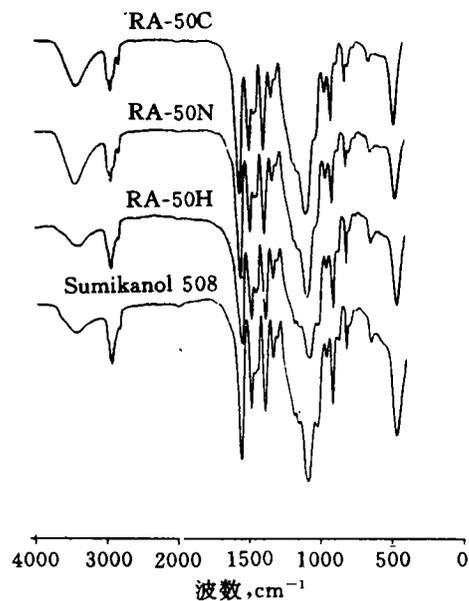


图3 亚甲基给予体 RA-50C, RA-50N 和 RA-50H 与日本住友公司 Sumikanol 508 红外光谱图对比

1.3 R 系列产品的粘合性能

1.3.1 粘合体系及配合

配合按照通常认为的最佳粘合体系的最佳配合份数进行。此外,在 R 系列产品自组粘合体系中还进行了标准配合的减量试验,以观察 R 系列产品粘合的有效性。粘合试验以公认的国际先进的间甲粘合体系 HMMM

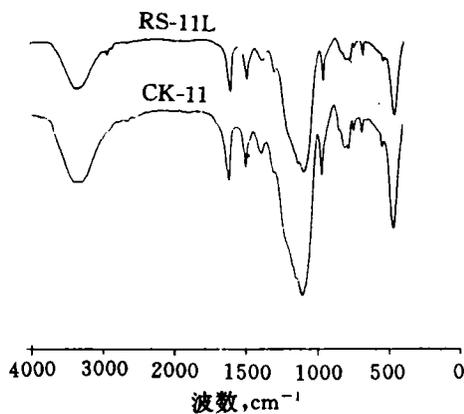


图5 亚甲基接受体 RS-11L 与捷克产品 CK-11 红外光谱图对比

(意大利)/Cofill 11 和国内现有的间甲粘合体系 A/RS 作参比。粘合体系及配合见表 3。

1.3.2 粘合胶料与钢丝

NR 和 SBR 并用胶,含胶率 57%,含炭黑 29%。镀黄铜钢丝帘线,结构为 2+7×0.22,意大利产品。

1.3.3 胶料试验条件

焦烧试验温度 127℃;硫化试验温度 151℃;热空气老化试验 100℃×48h;蒸汽老化试验 100℃×24h。

1.3.4 标准配合的橡胶性能试验

这里的标准配合是将亚甲基给予体六甲

表3 R系列产品粘合体系配合

粘合体系	配合,份		粘合体系	配合,份	
	标准配合	75%标准配合		标准配合	75%标准配合
R系列产品自组粘合体系*					
RA-50C/RS-11H	6.5/3.0	4.87/2.25	RA-50H/RS-11L	6.5/4.28	4.87/3.21
RA-50S/RS-11H	6.5/3.0	4.87/2.25	RA-65/RS-11L	5.0/4.28	
RA-50N/RS-11H	6.5/3.0	4.87/2.25	参比粘合体系		
RA-50H/RS-11H	6.5/3.0	4.87/2.25	HMMM/Cofill 11	5.0/3.0	
RA-50C/RS-11L	6.5/4.28	4.87/3.21	粘合剂 A/RS	3.25/2.5	
RA-50S/RS-11L	6.5/4.28	4.87/3.21	粘合剂 A/间苯二酚	3.25/1.5	
RA-50N/RS-11L	6.5/4.28	4.87/3.21	空白	0	

注:*/前为亚甲基给予体,/后为亚甲基接受体;均为曙光化工厂产品。

氧甲基基蜜胺作为六官能团(6个反应点)反应物,将亚甲基接受体间苯二酚作为三官能团(3个反应点)反应物,按反应物当量 mol 数计算出含有填充物或添加剂的 R 系列产

品的配合份数。应当说,这样的标准配合提高了粘合评价的准确性和可靠性。试验结果见表4和5。

表4 4种RA-50与RS-11H自组粘合体系标准配合胶料性能对比

项 目	R系列产品自组粘合体系				参比间甲粘合体系			空白
	RA-50C/ RS-11H	RA-50S/ RS-11H	RA-50N/ RS-11H	RA-50H/ RS-11H	HMMM/ Cofill 11	粘合剂 A/RS	粘合剂 A/ 间苯二酚	
ML(1+4)100C	56.2	57.9	53.6	51.3	64.2	51.5	52.1	52.5
门尼焦烧								
t_5, min	11.28	10.33	13.88	11.17	12.85	10.35	9.55	11.68
t_{10}, min	12.72	11.60	16.03	12.45	14.88	11.60	10.88	12.98
t_{35}, min	15.07	13.65	19.67	14.52	18.43	13.47	12.92	14.83
硫化仪数据								
$M_L, \text{dN} \cdot \text{m}$	2.50	2.55	2.34	2.31	2.88	2.14	1.87	1.79
$M_H, \text{dN} \cdot \text{m}$	38.61	41.17	38.28	42.58	28.46	39.47	38.68	28.61
t_{10}, min	1.77	1.77	2.03	1.80	1.90	1.75	1.77	1.65
t_{50}, min	4.87	4.80	5.77	4.67	4.97	4.58	4.75	3.52
t_{90}, min	12.48	12.88	13.48	11.92	14.72	12.32	12.85	8.98
硫化胶性能								
邵尔 A 型硬度,度	83(88)	84(89)	84(88)	83(89)	77(83)	82(88)	82(87)	80(84)
100%定伸应力,MPa	4.8(8.8)	4.8(9.3)	4.0(8.6)	4.7(9.1)	4.5(7.8)	4.7(9.1)	4.5(7.7)	5.2(9.4)
300%定伸应力,MPa	16.1	16.7	14.9	16.2	16.0	18.1	16.7	18.8
拉伸强度,MPa	22.1	23.2	23.8	22.9	21.4	23.4	19.5	20.7
	(12.8)	(13.0)	(14.6)	(12.0)	(11.6)	(13.3)	(11.2)	(10.8)
扯断伸长率,%	410(180)	420(170)	450(180)	420(180)	430(150)	400(170)	370(180)	350(120)
扯断永久变形,%	34(8)	34(8)	34(12)	32(10)	28(6)	32(8)	24(8)	26(4)
撕裂强度, $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	64(40)	63(36)	71(34)	69(37)	63(31)	64(35)	55(34)	58(19)
回弹值,%	46.0	42.5	44.2	44.8	48.5	44.7	44.0	44.7
粘合力,N								
初始	698	755	739	708	627	669	666	516
蒸汽老化后	572	576	528	527	499	564	623	526
热氧老化后	653	729	672	699	532	659	700	291

注:()内数据为老化后数据。表5—7同。

1.3.5 标准配合减量的胶料性能试验

标准配合是国际上通行的配合量,被认作最佳体系的最佳配合量。本试验将标准配合减量 25%,以观察 R 系列产品对胶料物理性能的影响以及对粘合的有效性。试验结果见表 6 和 7。

2 结语

在 NR 与 SBR 并用胶料与镀黄铜钢丝帘线的粘合试验中,经预分散的 R 系列任何自组间甲粘合体系硫化胶的物理性能和粘合性能,可以与国际同类先进的间甲粘合体系相比,特别是按标准配合减量 25%的胶料,

表 5 5 种 RA 与 RS-11L 自组粘合体系标准配合胶料性能对比

项 目	R 系列产品自组粘合体系					参比间甲粘合体系			
	RA-50C/ RS-11L	RA-50S/ RS-11L	RA-50N/ RS-11L	RA-50H/ RS-11L	RA-65/ RS-11L	HMMM/ Cofill 11	粘合剂 A/RS	粘合剂 A/ 间苯二酚	空白
ML(1+4)100°C	57.3	59.6	54.5	56.7	63.2	64.2	51.5	52.1	52.5
门尼焦烧									
t_5, min	11.93	10.55	13.93	10.82	10.88	12.85	10.35	9.55	11.68
t_{10}, min	13.42	11.80	15.97	12.22	12.17	14.88	11.60	10.88	12.98
t_{35}, min	15.85	13.78	19.45	14.53	15.07	18.43	13.47	12.92	14.83
硫化仪数据									
$M_L, \text{dN} \cdot \text{m}$	2.33	2.67	2.15	2.38	2.80	2.88	2.14	1.87	1.79
$M_H, \text{dN} \cdot \text{m}$	38.23	40.74	38.28	38.36	36.94	28.46	39.47	38.68	28.61
t_{10}, min	1.77	1.75	1.85	1.82	1.77	1.90	1.75	1.77	1.65
t_{50}, min	5.02	4.82	5.60	5.07	5.20	4.97	4.58	4.75	3.52
t_{90}, min	12.65	12.62	13.18	13.73	14.77	14.72	12.32	12.85	8.98
硫化胶性能									
邵尔 A 型硬度,度	83(88)	85(88)	84(88)	84(88)	82(87)	77(83)	82(88)	82(87)	80(84)
100%定伸应力,MPa	4.5(8.1)	4.8(9.2)	4.3(8.3)	4.7(9.0)	4.6(9.0)	4.5(7.8)	4.7(9.1)	4.5(7.7)	5.2(9.4)
300%定伸应力,MPa	16.1	16.7	15.6	16.4	16.1	16.0	18.1	16.7	18.8
拉伸强度,MPa	21.5 (14.4)	22.5 (11.3)	21.7 (14.7)	23.3 (12.6)	23.4 (13.7)	21.4 (11.6)	23.4 (13.3)	19.5 (11.2)	20.7 (10.8)
扯断伸长率,%	400(180)	402(150)	430(190)	430(170)	430(170)	430(150)	400(170)	370(180)	350(120)
扯断永久变形,%	30(10)	32(6)	36(12)	34(10)	36(10)	28(6)	32(8)	24(8)	26(4)
撕裂强度, $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	61(30)	56(31)	81(35)	69(38)	64(37)	63(31)	64(35)	55(34)	58(19)
回弹值,%	44.2	43.5	43.3	41.7	46.2	48.5	44.7	44.0	44.7
粘合力,N									
初始	656	663	739	682	704	627	669	666	516
蒸汽老化后	473	554	504	560	548	499	564	623	526
热氧老化后	611	636	698	711	705	532	659	700	291

表 6 4 种 RA-50 与 RS-11H 自组粘合体系减量 25%配合胶料性能对比

项 目	R 系列产品自组粘合体系				参比间甲粘合体系			
	RA-50C/ RS-11H	RA-50S/ RS-11H	RA-50N/ RS-11H	RA-50H/ RS-11H	HMMM/ Cofill 11	粘合剂 A/RS	粘合剂 A/ 间苯二酚	空白
ML(1+4)100°C	59.2	54.3	54.3	53.1	64.2	51.5	52.1	52.5
门尼焦烧								
t_5, min	11.80	12.12	14.45	12.35	12.85	10.35	9.55	11.68
t_{10}, min	13.35	13.67	16.73	13.98	14.88	11.60	10.88	12.98
t_{35}, min	16.08	16.35	20.47	16.73	18.43	13.47	12.92	14.83

续表6

项 目	R 系列产品自组粘体系				参比间甲粘体系			空白
	RA-50C/ RS-11H	RA-50S/ RS-11H	RA-50N/ RS-11H	RA-50H/ RS-11H	HMMM/ Cofill 11	粘合剂 A/RS	粘合剂 A/ 间苯二酚	
硫化仪数据								
$M_L, dN \cdot m$	2.55	2.16	2.28	2.18	2.88	2.14	1.87	1.79
$M_H, dN \cdot m$	36.00	38.16	36.29	36.89	28.46	39.47	38.68	28.61
t_{10}, min	1.83	1.87	2.10	1.95	1.90	1.75	1.77	1.65
t_{50}, min	4.80	4.80	5.52	4.80	4.97	4.58	4.75	3.52
t_{90}, min	11.83	12.35	12.40	12.22	14.72	12.32	12.85	8.98
硫化胶性能								
邵尔 A 型硬度, 度	82(88)	82(88)	83(88)	80(88)	77(83)	82(88)	82(87)	80(84)
100%定伸应力, MPa	4.5(8.8)	4.8(9.2)	4.6(8.5)	4.7(9.7)	4.5(7.8)	4.7(9.1)	4.5(7.7)	5.2(9.4)
300%定伸应力, MPa	16.6	17.2	16.1	17.1	16.0	18.1	16.7	18.8
拉伸强度, MPa	23.7 (15.3)	21.4 (14.3)	24.0 (14.9)	24.2 (13.3)	21.4 (11.6)	23.4 (13.3)	19.5 (11.2)	20.7 (10.8)
扯断伸长率, %	440(190)	380(180)	450(170)	430(160)	430(150)	400(170)	370(180)	350(120)
扯断永久变形, %	32(12)	28(8)	36(10)	34(8)	28(6)	32(8)	24(8)	26(4)
撕裂强度, $kN \cdot m^{-1}$	84(38)	77(35)	87(38)	88(30)	63(31)	64(35)	55(34)	58(19)
回弹值, %	43.8	42.8	43.8	42.8	48.5	44.7	44.0	44.7
粘合力, N								
初始	677	732	722	604	627	669	666	516
蒸汽老化后	486	526	480	469	499	564	623	526
热氧老化后	684	670	635	627	532	659	700	291

表7 4种RA-50与RS-11L自组粘体系减量25%配合胶料性能对比

项 目	R 系列产品自组粘体系				参比间甲粘体系			空白
	RA-50C/ RS-11L	RA-50S/ RS-11L	RA-50N/ RS-11L	RA-50H/ RS-11L	HMMM/ Cofill 11	粘合剂 A/RS	粘合剂 A/ 间苯二酚	
$ML(1+4)100^\circ C$	55.6	56.6	54.8	53.3	64.2	51.5	52.1	52.5
门尼焦烧								
t_5, min	13.23	11.73	13.85	11.57	12.85	10.35	9.55	11.68
t_{10}, min	15.10	13.42	16.10	13.25	14.88	11.60	10.88	12.98
t_{35}, min	18.05	15.92	19.78	15.85	18.43	13.47	12.92	14.83
硫化仪数据								
$M_L, dN \cdot m$	2.40	2.38	2.24	2.29	2.88	2.14	1.87	1.79
$M_H, dN \cdot m$	35.65	37.21	37.95	37.79	28.46	39.47	38.68	28.61
t_{10}, min	1.93	1.88	2.02	1.97	1.90	1.75	1.77	1.65
t_{50}, min	4.92	4.75	5.67	4.87	4.97	4.58	4.75	3.52
t_{90}, min	11.82	12.06	13.18	12.50	14.72	12.32	12.85	8.98
硫化胶性能								
邵尔 A 型硬度, 度	81(88)	81(88)	83(88)	82(88)	77(83)	82(88)	82(87)	80(84)
100%定伸应力, MPa	4.7(9.0)	5.2(10.0)	4.7(8.5)	4.9(9.8)	4.5(7.8)	4.7(9.1)	4.5(7.7)	5.2(9.4)
300%定伸应力, MPa	16.8	17.4	16.4	17.4	16.0	18.1	16.7	18.8
拉伸强度, MPa	24.8 (11.4)	24.3 (11.2)	23.2 (10.7)	23.1 (12.7)	21.4 (11.6)	23.4 (13.3)	19.5 (11.2)	20.7 (10.8)
扯断伸长率, %	430(140)	420(140)	440(140)	410(150)	430(150)	400(170)	370(180)	350(120)
扯断永久变形, %	38(8)	38(8)	38(8)	34(8)	28(6)	32(8)	24(8)	26(4)

续表7

项 目	R 系列产品自组粘合体系				参比间甲粘合体系			空白
	RA-50C/ RS-11L	RA-50S/ RS-11L	RA-50N/ RS-11L	RA-50H/ RS-11L	HMMM/ Cofill 11	粘合剂 A/RS	粘合剂 A/ 间苯二酚	
撕裂强度, $kN \cdot m^{-1}$	74(26)	64(27)	84(27)	73(27)	63(31)	64(35)	55(34)	58(19)
回弹值, %	44.0	42.5	43.5	42.8	48.5	44.7	44.0	44.7
粘合力, N								
初始	629	752	733	632	627	669	666	516
蒸汽老化后	436	526	542	496	499	564	623	526
热氧老化后	572	644	615	617	532	659	700	291

硫化胶的物理性能和粘合性能具有良好的保持性。

研究所大力协助,特表谢意!

收修改稿日期 1996-05-07

致谢 本文粘合试验得到北京轮胎厂研

Preparation of New R-series of Pre-dispersing Resorcinol-methylene Bonding Agents and Their Adhesion Test

Pu Qijun, Li Huating and Xu Chunhua

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry 100039)

Wu Jinwei, Xu Chuanda, Shi Jinkuan and Jiang Zhiping

(Changzhou Shuguang Chemical Factory 213016)

Abstract The new R-series of resorcinol-methylene bonding agents, including methylene donor RA-50C, RA-50S, RA-50H, RA-50N and RA-65, as well as resorcinol donor RS-11H and RS-11L, are complex bonding agents pre-dispersed with organic or inorganic carries, dispersing agent, activator and coupling agent. They have typical characterized peaks in infrared spectrum. The said bonding agents can give the same adhesion property between NR/SBR compound and brass-plated steel cord as the internationally advanced bonding agents do. They have good adhesion retention at 25% less loading level than the standard.

Keywords methylene donor, resorcinol donor, pre-dispersing bonding agent, adhesion property

《橡胶工业》征订启事

《橡胶工业》报道国内外橡胶工业技术进展和动向、重大科技成果、市场行情和预测;新产品开发、双改双革成果和经验;新型原材料和装备最新信息以及引进技术消化吸收的经验。《橡胶工业》为月刊,国内外公开发行人,16开64页,彩封彩插,每期定价8元,全年定价96元。刊号为ISSN1000-890X, 邮发代号:2-380。全国各地邮局(所)均可订阅。漏订者可与本刊编辑部直接联系。

欢迎订阅, 欢迎撰稿, 欢迎刊登广告!

地址:北京西郊半壁店化工部北京橡胶工业研究设计院

邮编:100039

电话:(010)68156717

广告发行电话:(010)68156717