

采用间苯二酚-甲醛树脂优化钢丝帘线粘合

Mark A. Lawrence, Joseph de Almeida

(INDSPEC Chemical Corporation, 美国宾西法尼亚州匹兹堡)

摘要:新品种的间苯二酚-甲醛树脂中的游离间苯二酚含量极低,且不再具有吸湿性。考察了间苯二酚-甲醛树脂(Penacolite B-20-S)、硼酰化钴和不溶性硫黄的用量对钢丝粘合胶与镀铜钢丝粘合性能的影响。结果表明,树脂/钴盐粘合体系比单纯的钴盐粘合体系的粘合性能好得多。仅考虑粘合性能时,粘合体系最佳配方为:Penacolite B-20-S 树脂 4, 硼酰化钴(活性钴) 0.1, 不溶性硫黄(活性) 7.1, HMMM(活性) 2.66。

关键词:粘合体系;间苯二酚-甲醛树脂;硼酰化钴;不溶性硫黄

中图分类号: TQ330.38⁺7 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2004)04-0213-06

间苯二酚和间苯二酚-甲醛树脂经常被用于增进轮胎中镀铜钢丝与橡胶间的粘合力,而且这一用法已被许多人视为行业基准。但是,众所周知,含有间苯二酚的胶料会产生大量的烟雾。早期,为了减少烟雾,人们开发出了简单的间苯二酚-甲醛树脂(结构见图 1 和 2)。虽然这些树脂在性能上比间苯二酚有了一些改进,但由于仍存在游离的间苯二酚,因此还会产生烟雾,而且这些产品还具有一定的吸湿性,易于聚结并造成自动配料系统的损坏。

近期树脂技术领域研究进展使这一问题得

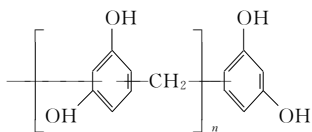


图 1 间苯二酚-甲醛树脂结构

游离间苯二酚质量分数为 0.18。

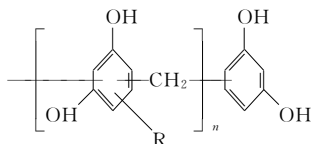


图 2 间苯二酚-甲醛-间苯二酚共聚物树脂结构

R 代表 H 或羟苯基,游离间苯二酚质量分数为 0.10~0.18。

到了解决。用于替代传统间苯二酚的新型苯乙烯树脂(结构见图 3)和具有其它性能优势的新型树脂(结构见图 4)不但游离间苯二酚含量极低,而且不再具有吸湿性。

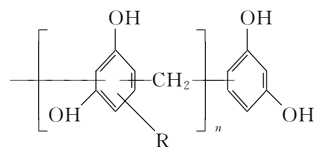


图 3 间苯二酚-甲醛-苯乙烯树脂结构

R 代表 H 或羟苯基或苯乙烯,游离间苯二酚

质量分数为 0.01~0.03。

本研究对 Penacolite B-20-S 树脂(结构见图 3)的性能进行了检验并将其与单纯的钴盐粘合体系进行了比较。试验数据显示, Penacolite B-20-S 树脂/钴盐粘合体系比单纯的钴盐粘合体系更具优势。研究还确定了达到最佳粘合性能的优化配方。

1 实验

1.1 试验设计

选择 Box-Behnken 响应表面设计方案^[1]来评估 Penacolite B-20-S 树脂、硫黄和钴盐(硼酰化

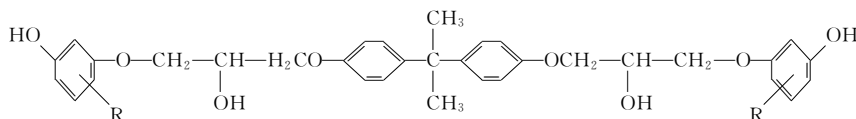


图 4 间苯二酚-双酚 A 树脂结构

R 代表 H 或苯乙烯等,游离间苯二酚质量分数小于 0.01。

钴)对钢丝粘合性能的影响。本研究的试验分为两部分,分别为 0.1~0.2 份活性钴和 0.2~0.4 份活性钴。每一部分都有一个中心点,该点被复制了 3 次。总试验数为 26,具体试验安排如图 5 所示。

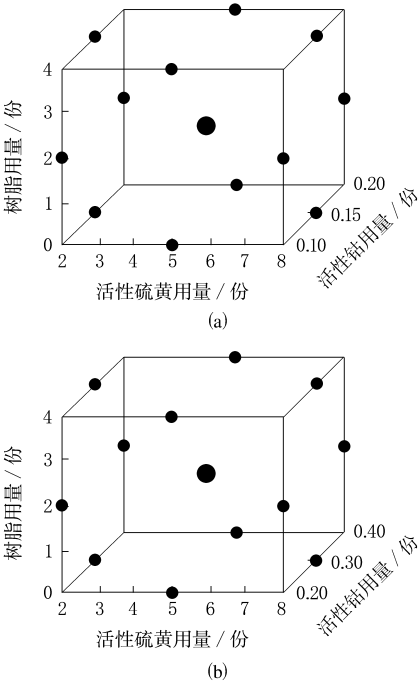


图 5 Box Behnken 试验设计方案

1.2 胶料配方和制备

采用典型的钢丝粘合胶配方进行试验,胶料配方和制备程序如表 1 所示。根据以前的工作,确定树脂与 HMMM 的用量比为 60/40。

1.3 性能测试

钢丝帘线为贝卡尔特公司提供的 3×0.20+6×0.35 镀铜钢丝帘线,镀层中铜的质量分

表 1 试验配方和胶料制备 份

项 目	用量
第一阶段(制备母炼胶,密炼机,170 ℃)	
NR(CV60)	100
炭黑 N326	55
氧化锌	8
硬脂酸	1
防老剂 4020	2
防老剂 RD	1
防焦剂 CTP	0.2
第二阶段(开炼机,125 ℃)	
Penacolite B-20-S 树脂	0~4
硼酰化钴(0.22)	0.1~0.4(活性钴)
第三阶段(开炼机,95 ℃)	
不溶性硫黄(0.80)	2~8(活性硫黄)
促进剂 DZ	1
亚甲基给予体 HMMM(0.72)	0~2.66(活性 HMMM)

数为 0.635。钢丝粘合性能按照 ASTM D 2229 进行,试样中钢丝埋入深度为 19 mm,分别测定未老化时、蒸汽老化(120 ℃×24 h)和湿气老化(85 ℃×21 d,相对湿度 95%)后钢丝与橡胶的粘合性能。

1.4 数据处理

采用通过 Minitab 统计软件所获得的回归方程对试验数据进行处理,抽出力和附胶率的回归方程如表 2 所示。

2 结果与讨论

2.1 配方用量对未老化和老化后粘合性能的影响

不同钴盐用量情况下,试验胶料未老化时、蒸汽老化后和湿气老化后的抽出力和附胶率变化情况如图 6~11 所示。

由图 6 可见,当活性钴用量为 0.1 份时,增大树脂用量会大大提高未老化时的抽出力,而硫黄用量变化对抽出力几乎没有影响。随着钴盐用量

表 2 不同老化条件下抽出力和附胶率的回归方程

项目	调整 R ² /%	回归方程
未老化		
抽出力/N	77.8	734.4+22.78S+217.2R+1 282C-1.636S ² -18.16R ² -68.78C ² -4.302SR+27.34SC-276.3RC
附胶率/%	81.5	2.731+11.62S+15.68R+211.7C-0.273 4S ² -0.823 5R ² -64.79C ² -0.791 7SR-18.21SC-21.39RC
蒸汽老化后		
抽出力/N	83.6	-378.3+466.0S+34.69R-1 861C-35.00S ² -2.375R ² +651.6C ² +3.665SR+134.9SC+53.79RC
附胶率/%	66.5	2.288+26.28S-0.308 8R-355.8C-1.106S ² +0.220 8R ² +448.6C ² +0.104 2SR-2.921SC+10.05RC
湿气老化后		
抽出力/N	69.6	121.4+330.4S-10.05R-3 302C-31.55S ² +7.137R ² +1 145C ² +1.938SR+418.7SC+172.9RC
附胶率/%	61.7	34.41+22.73S-2.609R-490.2C-1.589S ² +0.382 2R ² +483.7C ² +0.208 3SR+20.36SC+21.26RC

注:S 为活性硫黄的用量(份),R 为 Penacolite B-20-S 树脂的用量(份),C 为活性钴的用量(份)。

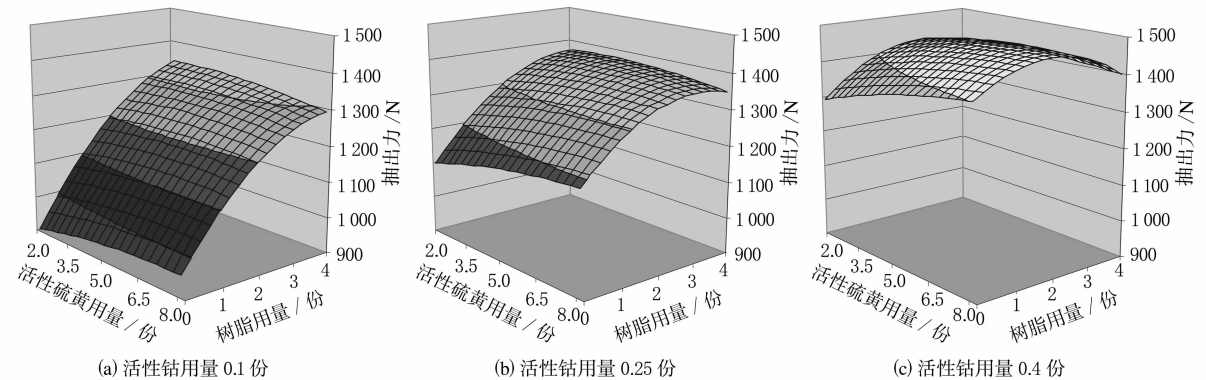


图 6 粘合配方对未老化时抽出力的影响

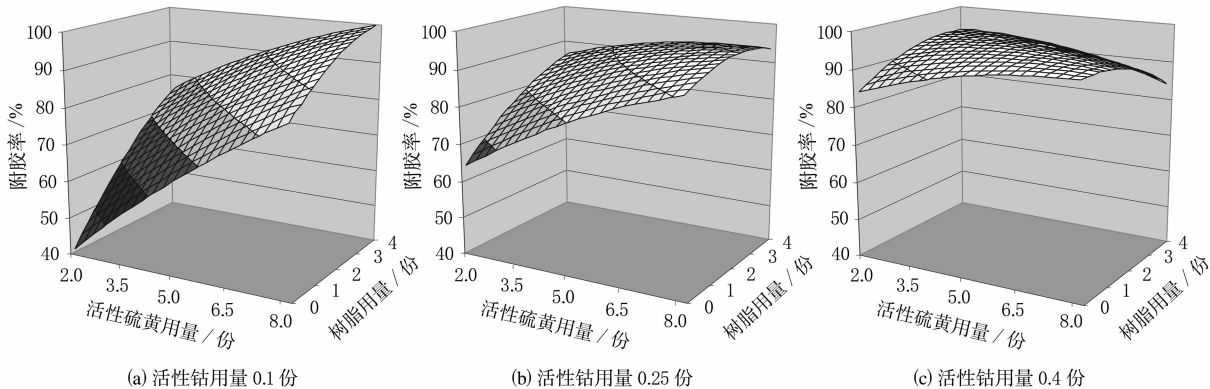


图 7 粘合配方对未老化时附胶率的影响

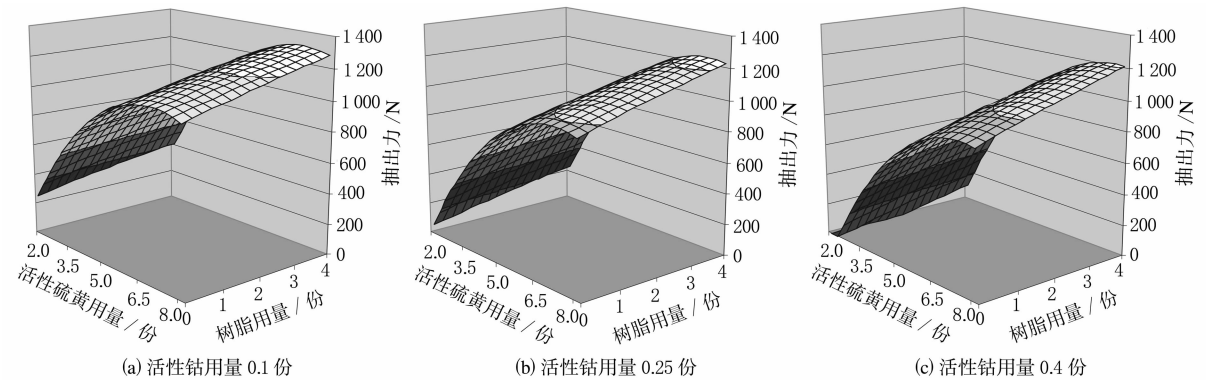


图 8 粘合配方对蒸汽老化后抽出力的影响

的增大,抽出力也会增大。当活性钴用量为 0.4 份时,硫黄或树脂用量变化对抽出力都不再有明显的影响,此时的未老化时抽出力也已达到最大值。

由图 7 可见,当活性钴用量较小(小于 0.25 份)时,增大树脂和硫黄的用量都会对未老化时附胶率产生显著的影响。当活性钴用量增大至 0.4 份时,附胶率达到最大值,树脂和硫黄用量变化对附胶率的影响减弱。

随着活性钴用量的增大,未老化时的抽出力和附胶率都增大,可是增大钴盐的用量对蒸汽老化后的抽出力和附胶率却会造成负面影响。如图 8 和 9 所示,当活性钴用量最小(0.1 份)、硫黄用量最大(约为 7 份)时,树脂用量变化仅对蒸汽老化后抽出力有微弱的正面影响。随着钴盐用量的增大,抽出力呈现总体减小,而硫黄和树脂用量变化对抽出力的影响与活性钴用量为 0.1 份时相近。蒸汽老化后的附胶率变化情况与抽出力变化

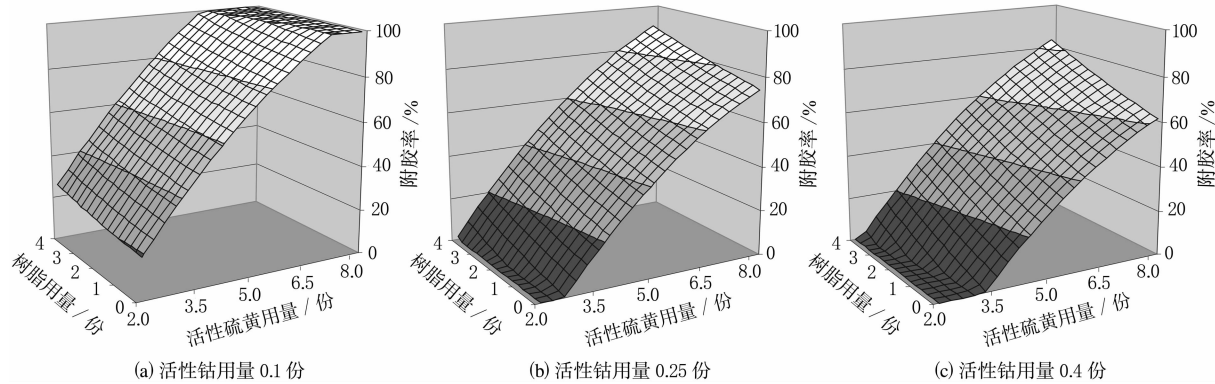


图9 粘合配方对蒸汽老化后附胶率的影响

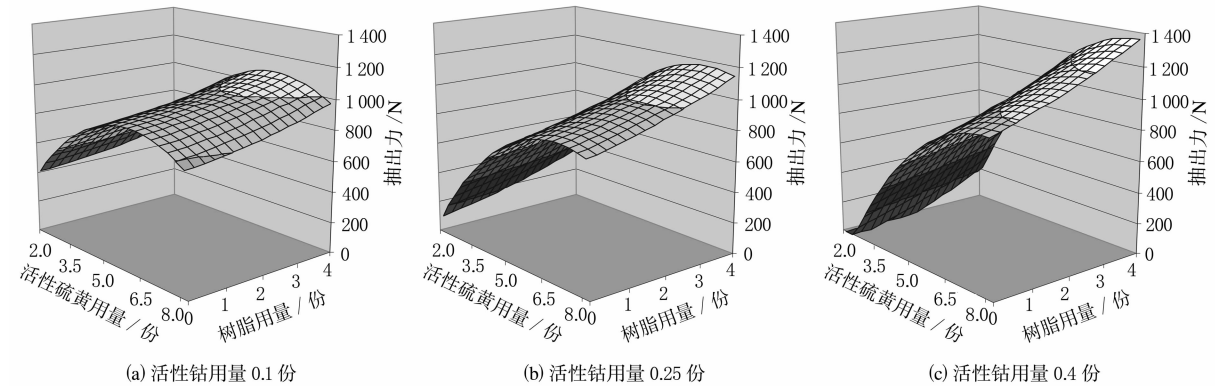


图10 粘合配方对湿气老化后抽出力的影响

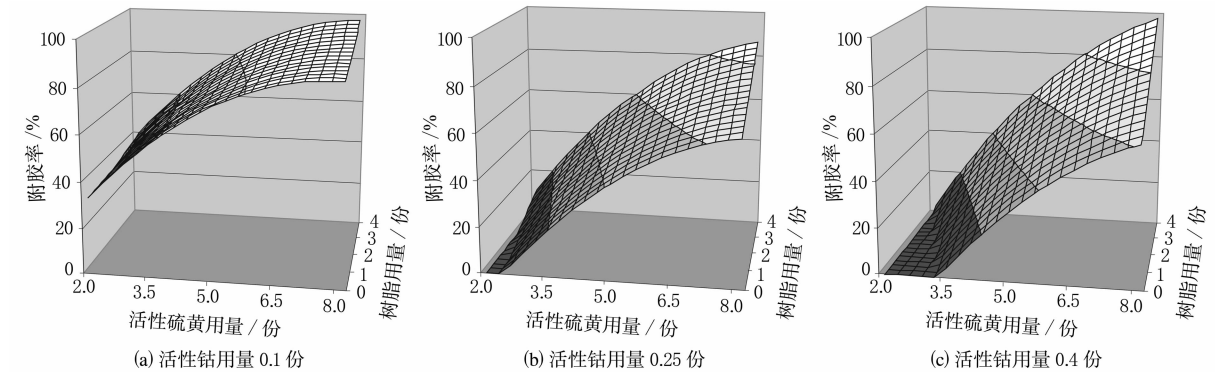


图11 粘合配方对湿气老化后附胶率的影响

相似,即硫黄和树脂用量增大对提高附胶率有正面影响,而钴盐用量增大则有负面影响。两者之间的区别在于,钴盐用量增大后,树脂用量增大对附胶率的正面影响要比钴盐用量较小时更大。这表明树脂可能抵消了高钴盐用量对蒸汽老化后粘合性能的一些负面影响。该结论与 Hamed 和 Huang^[2] 得出的结论一致。

湿气老化后抽出力和附胶率变化情况(见图 10 和 11)与蒸汽老化试验后相似。当活性钴用

量较小(0.1 份)时、硫黄用量为 6 份可使抽出力达到最大;而树脂用量的增大仅对抽出力产生微弱的有利影响。对于湿气老化后的附胶率,当活性钴用量较低(0.1 份)时,增大硫黄用量会提高附胶率,而增大树脂用量的影响极小。随着活性钴用量的增大,附胶率会减小(尤其是在硫黄和树脂用量较小时),而树脂发挥的有利作用会增大,表明树脂可能抵消了高钴盐用量所带来的一些不利影响。

2.2 确定优化配方

使用需求函数确定了实现最佳粘合(未老化抽出力、未老化附胶率、蒸汽老化后抽出力、蒸汽老化后附胶率、湿气老化后抽出力和湿气老化后附胶率)的优化配方。在优选过程中未考虑其它物理性能,如拉伸性能或硫化特性。优选中,对以上提及的 6 个参数赋予了相同的权重,对每个参数都在预测值范围内进行了线性定标。通过几何方法对每一参数的性能需求进行计算后得出最佳方案。针对两种粘合体系配方(有树脂配方和无

树脂配方)确定了最佳方案。综合成本未纳入优化计算中。

由图 12 可见,无论硫黄或钴盐用量如何,增大树脂用量都会得到更好的粘合性能。钴盐用量增大至 0.4 份使总体性能下降。活性钴用量最小(0.1 份)时,硫黄用量(6 份以下)会对综合粘合性能产生显著的正面影响,而当硫黄用量超过 6 份时,其影响又开始减弱。钴盐用量增大后,硫黄用量在试验的整个范围都发挥着有利的影响。

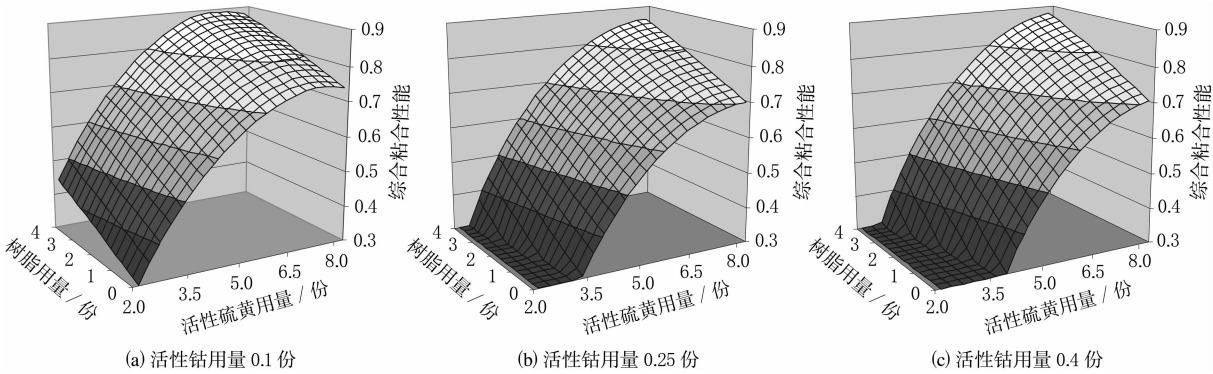


图 12 配方对综合粘合性能的影响

具有最佳粘合性能的有树脂配方为:活性硫黄 7.1,活性钴 0.1, Penacolite B-20-S 树脂 4,活性 HMMM 2.66。无树脂最佳配方除了不添加树脂和 HMMM 以外与有树脂配方完全相同,但其总体粘合性能大大低于有树脂配方。对于有树脂最佳配方,通过试验确定的粘合力值与通过表 2 中的回归方程算出的值相当吻合。但是,对于仅使用钴盐的最佳配方,试验值和计算值则有些差异(如表 3 所示)。

3 结论

通过在设计的试验中改变 Penacolite B-20-S 树脂、硼酰化钴和硫黄的用量而优选出具有最佳(由需求函数确定)未老化、蒸汽老化和湿气老化后粘合性能的配方。该配方为:Penacolite B-20-S 树脂 4,硼酰化钴(活性钴) 0.1,不溶性硫黄(活性) 7.1,HMMM(活性) 2.66。

间苯二酚-甲醛树脂为改善橡胶与钢丝的长期粘合性能提供了一个极佳的途径,而苯乙烯树脂(如 Penacolite B-20-S 树脂)则实现了去除材料吸湿性和消除烟雾的功能,可以创造更加良好的

加工环境。

致谢:在此谨向 INDSPEC 公司的 Michael Enright 和 Michael Walkup 表示感谢,感谢他们为此篇论文所提供的帮助。

表 3 估算的最佳粘合力值与试验值的比较

项 目	总体最佳配方		无树脂最佳配方	
	试验值	估算值	试验值	估算值
综合粘合性能指数	0.89	0.89	0.75	0.75
配方用量/份				
Penacolite B-20-S 树脂	4	4	0	0
硼酰化钴(活性钴)	0.1	0.1	0.1	0.1
硫黄(活性)	7.1	7.1	7.1	7.1
HMMM(活性)	2.66	2.66	0	0
粘合性能				
未老化粘合				
抽出力/N	1 385	1 306	1 028	961
附胶率/%	90	98	75	79
蒸汽老化后				
抽出力/N	1 279	1 308	882	1 082
附胶率/%	95	100	85	100
湿气老化后				
抽出力/N	979	1 053	604	855
附胶率/%	80	96	40	86

参考文献:

- [1] Montgomery, Douglas C. Design and Analysis of Experiments [M]. New York: John Wiley & Sons, 1997. 604.
- [2] Hamed, Gary R, Huang J. Combining cobalt and resorcinolic

bonding agents in brass-rubber adhesion[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1991, 64(2): 295.

第二届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文
(三等奖)

瑞翁计划在中国开办母炼胶厂

中图分类号: TQ333 文献标识码: D

英国《欧洲橡胶杂志》2003 年 185 卷 10 期 16 页报道:

瑞翁公司将在中国广州建立一家公司生产和销售汽车橡胶配件用的炭黑母炼胶(CMB)。该公司将于 2004 年 7 月投产, 年生产能力为 5 000 t。

广州地区汽车原配件制造厂和日本汽车零部件制造厂的数量不断增长, 使该地区 CMB 的需求量不断扩大。为了扩大中国 CMB 用户基础, 新公司将调查市场对耐油 SR 的需求量。瑞翁自称是全球耐油 SR 的主要供应商。

瑞翁广州公司的初始投资额为 300 万美元, 由日本 4 家公司出资。

(涂学忠摘译)

国内外简讯 10 则

△双星集团赛车专业鞋首批产品出口比利时获用户一致好评。该鞋的橡胶大底具有良好的耐油和防滑性能, 真皮中底具有良好的耐磨、吸汗和透气性能, 反牛绒等特殊材料制成的帮面具有良好的耐油和防火性能, 独特的高帮设计可极好地保护脚腕, 以适应赛车急转、急刹车的要求。

(双星集团宣传处 王开良供稿)

△日本 Shin-Etsu 化学公司被授予 6 514 428 号美国专利, 该专利涉及一种可吸收电磁波的导热硅橡胶。胶中添加了磁性软金属粉和导热填料, 可有效防止计算机 CPU 失灵。

RW, 228[7], 13(2003)

△杜邦公司将投资 1 500 万美元在上海附近建立一个研发中心, 以支持在亚太地区日益拓展的业务。上海中心将有 200 名科研人员, 设有办公室、实验室和试验生产车间。

RW, 229[3], 6(2003)

△2003 年世界炭黑产量增长 3.1%, 达到

780 万 t, 而 2002 年为 760 万 t。2003 年世界炭黑产能达到 894 万 t, 产能利用率达到 87%。

RW, 229[3], 12(2003)

△2003 年德国橡塑机销售额增长 5%, 2004 年还将增长 5%。2003 年德国橡塑机出口增长 10%, 主要出口地为中欧、东欧、土耳其和巴尔干地区, 而来自中国的订单持续增多。

RW, 229[3], 12(2003)

△2004 年 4 月固特异安大略州鲍曼维尔输送带厂将停产。这是固特异结构调整、降低成本和保持行业领先的举措之一, 它将使 160 人失去工作。鲍曼维尔厂自 1910 年以来一直是固特异的下属厂。

TA, [11], 8(2003)

△世界卫生组织(WHO)在老挝举行的年会上要求增加数以百万计的避孕套供应亚洲, 以帮助减少艾滋病的传播和控制人口出生率。WHO 特别提到中国、缅甸、蒙古、越南、老挝和菲律宾等国需要大大增加避孕套用量。

ERJ, 185[10], 2(2003)

△拜耳公司将于 2004 年上半年关闭在德国马尔的 Co-BR 生产装置, 该装置年产 Co-BR 4.5 万 t。随着 Co-BR 逐步被 Li-BR 替代, 为了提高利润率, 拜耳公司不得不进行这种产品结构调整。

ERJ, 185[10], 16(2003)

△中国是 DSM 公司希望投资的场所, DSM 与中石油的谈判已到最后阶段, 双方希望在中国建立一个生产 EPDM 的合资厂, 为日益增长的中国汽车工业服务。如果最后谈判成功并获董事会批准, 新厂将于 2006 年年初投产。

ERJ, 185[10], 22(2003)

△道康宁公司计划将它在上海“中国应用中心”的规模扩大一倍, 以增强其技术服务和产品研发能力。

RPN, 2003-12-15, P4