

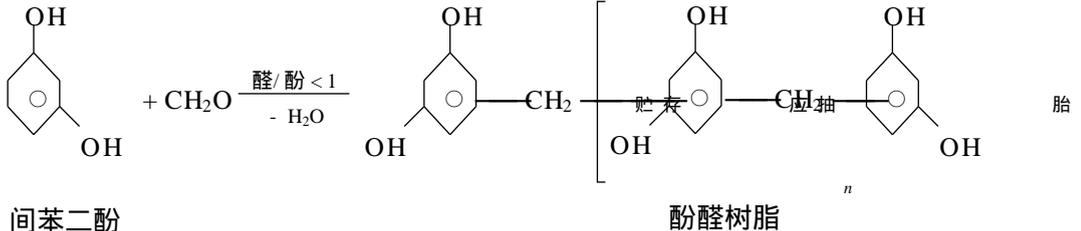
# 用于帘线与橡胶粘合的酚醛树脂

Alex Petterson 著 周伊云摘译 涂学忠校

**摘要** 为了确保轮胎的性能和延长其使用寿命,必须使帘线和橡胶有良好的粘合。可以通过添加间苯二酚和以间苯二酚为基础的粘合剂来提高橡胶与人造丝和尼龙等增强纤维表面的粘合。本文对采用的方法和加工过程作了简要概述。

轮胎、胶管和胶带等产品都是用纤维增强的弹性体复合材料制品。其所能提供的使用性能取决于其增强材料和基质胶的力学性能以及它们之间的粘合性能。含有多层带束层和胎体帘布层的轿车子午线轮胎和载重轮胎都必须具有令人满意的帘线与胶料的粘合性能,以保证轮胎在整个使用寿命期内整体结构的完好性。

间苯二酚和预制的酚醛树脂粘合剂,可作为合成纤维表面的液态间苯二酚-甲醛胶乳(RFL)浸渍剂,也可作为直接混入胶料中的固体粘合剂,用以提供纤维帘线和钢丝帘线与橡胶之间必要的粘合性能。



这些相对分子质量低的聚合物( $M_n$ 为300~500)可制成用于RFL纤维浸渍的水溶液,也可制成用于橡胶配方中的固体粘合树脂。

## 1.1 液体浸渍树脂

典型的RFL纤维粘合剂制备方法是在碱性条件下,将间苯二酚和甲醛混合成水溶液,然后陈化1~4h,在现场生成酚醛树脂,随后将生成的树脂溶液加到丁二烯-苯乙烯-乙烯基吡啶三元聚合胶乳(VP胶乳)中,它的一些基本参数见表1。表1中牌号为Pe-

## 1 酚醛树脂

间苯二酚是熔点为110.8 的白色结晶体,Indspec 化学公司提供的商品是片状的。由于间苯二酚有两个间位羟基,它很容易和甲醛及其它亚甲基给予体在苯环上与羟基相邻的位置起反应。

已研制出商品名为“Penacolite”的预制酚醛树脂作为间苯二酚的替代品,以提高RFL浸渍剂的效率和减少胶料在加工温度超过110 时散发的间苯二酚烟雾。酚醛树脂是通过间苯二酚和甲醛的缩合反应制备的,其反应式和一般化学结构如下:

表1 液体浸渍树脂

项 目	Penacolite 树脂		
	R-2170	R-2200	R-50
外观	红色液体	红色液体	红色液体
固形物质量分数	0.75	0.70	0.50
粘度(23 )/(mPa·s)	4 800	1 200	110

nacolite R-2170, R-2200 和 R-50 的液体浸渍树脂粘合剂可以替代间苯二酚,并能省去1~4h的陈化期。这些树脂在化学上是相似的,它们的差别仅仅在于稀释水的用量不同,目的是为了降低粘度,以利于操作和泵吸。

## 1.2 直接粘合树脂

间苯二酚和固体酚醛树脂与亚甲基给予体如六甲氧基甲基蜜胺(HMMM)、六亚甲基四胺(HMT)和硝基甲基丙醇(NMP)一起加入到帘布胶料配方中,以进一步提高帘线与胶料的粘合强度。直接粘合树脂的一些基本参数见表 2。

表 2 直接粘合树脂

项 目	Penacolite 树脂		
	B-18-S	B-19-S	B-20-S
外观	褐色锭剂	褐色锭剂	褐色锭剂
软化点/	105	106	104
游离间苯二酚质量分数	0.17	0.11	0.30

表 2 中的 Penacolite B-18-S、B-19-S 和 B-20-S 直接粘合树脂是间苯二酚的低烟雾替代品,它们的显著优点是游离间苯二酚的质量分数较小。

可以通过芳烷基化合来制得游离酚质量分数非常小的 B-20-S。这种游离酚质量分数小的树脂可以提高焦烧安全性和略降低使用亚甲基给予体 HMMM 或 HMT 时的固化速度。

Penacolite 树脂除了是粉尘低和可自由流动的锭剂,还是一种低软化点的热塑性酚醛树脂,这有助于改善胶料在密炼机里的混炼性能。

## 1.3 RFL 纤维浸渍剂

RFL 浸渍液配方及其性能见表 3。

表 3 示出了典型的处理聚酯轮胎帘线的一步法 RFL 浸渍工艺,对比了现场制备的间苯二酚和预制的酚醛树脂的浸渍液配方。预制的酚醛树脂预处理时间较短,达到相同的醛/酚量的比需要添加的甲醛较少。无论是用现场制备的间苯二酚还是用预制树脂的 RFL 浸渍剂,与聚酯纤维帘线的粘合值都是相同的。

在制备 RFL 纤维浸渍液中,使用液体预制 Penacolite 树脂的主要优点如下:

(1) 它们能够提供胶料与尼龙、人造丝、

表 3 聚酯 RFL 浸渍液配方及其性能

项 目	RFL 浸渍液	
	预制树脂	现场制备的 间苯二酚
树脂溶液配方/份		
软化水	269.0	271.1
氢氧化钠溶液(50%)	2.8	2.8
R-2170 溶液(75%)	25.3	0
间苯二酚	0	16.5
甲醛溶液(37%)	7.8	14.6
总量	305.0	305.0
陈化时间/h	不需陈化	1~4
最终的 RFL 浸渍液配方/份		
VP 胶乳(41%)	244.0	244.0
树脂溶液	305.0	305.0
软化水	49.6	49.6
Gilbond IL-6 溶液(50%)	30.0	30.0
总量	628.6	628.6
最终的浸渍液性能		
醛/酚量的比	1.2/1	1.2/1
酚+醛/胶乳质量比	22/100	22/100
固形物质量分数	0.22	0.22
pH 值	8.9	9.0
H 抽出(9.5 mm, 23 )		
抽出力/N	128	125
覆胶率/%	80	80

玻璃纤维、聚酯和芳纶等纤维帘线之间令人满意的粘合性能;

(2) 树脂的粘度低,能够方便泵吸,使 RFL 浸渍液的制备加快和变得更为容易;

(3) 制备均匀氨化和碱化的树脂溶液不需要 1~4 h 陈化期;

(4) RFL 浸渍液只需添加较少的甲醛,因此放出的热量少,能较好地控制温度,批次之间的质量比较稳定。

## 2 酚醛树脂的应用

### 2.1 纤维粘合

人造丝、尼龙、聚乙烯醇和玻璃纤维都是用常规的一步法 RFL 浸渍液进行预处理的。反应性较低的纤维,如聚酯和芳纶,既可以用一步法,也可以用两步法进行浸渍加工。聚酯和芳纶的一步法的浸渍液通常含有以封闭型二异氰酸酯和间苯二酚氯化苯酚化合物为基质的添加剂。在两步法中,纤维经 RFL 表

面处理之前,先将以水溶环氧树脂为基础的底层预涂敷到未处理的纤维上。

在 RFL 纤维粘合剂中,间苯二酚和酚醛树脂具有以下几个作用:

(1)通过生成酚醛树脂,提高 RFL 的粘合模量;

(2)通过氢键、亚甲基键和醚键的形成,与纤维发生相互作用和粘合;

(3)通过苯并二氢吡喃环和亚甲基键的形成,与胶乳和基质橡胶之间产生相互作用。

评价未经处理和经过 RFL 处理的尼龙、聚酯及芳纶帘线与胶料粘合性能使用的 NR/SBR 帘布胶料配方:NR 70;SBR1500 30;炭黑 N660 50;氧化锌 4;硬脂酸 2;防老剂 1.8;油 5;硫黄 2.5;促进剂 DM 0.8。它们之间粘合性能的对比见图1。

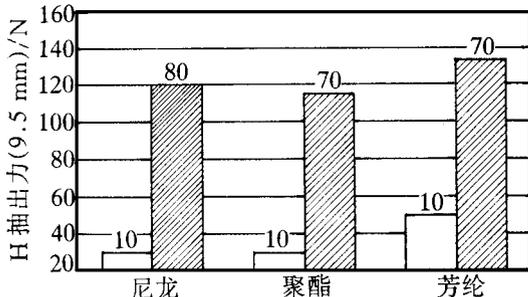


图1 经 RFL 处理和未经处理的帘线与胶料粘合的对比

□—未经处理; ▨—经 RFL 处理。

1400dtex/2 尼龙;1111dtex/2 聚酯;

1667dtex/2 芳纶

图1表明,经过 RFL 处理的帘线能够明显地提高帘线与胶料的粘合。

## 2.2 直接粘合剂

胶料中的粘合剂,有时称作六亚甲基四胺-间苯二酚-粒子水合二氧化硅(HRH)或间-甲-白(RFS)粘合体系,直接加到帘布胶料配方中,以提高帘线与胶料的粘合性能。典型的体系是由间苯二酚或酚醛树脂与 HM-MM, HMT 或 NMP 给予体以及沉淀法白炭黑组成的并用体系。NR/SR 并用的帘布胶料配方中典型的 RFS 粘合体系如下:

(1)间苯二酚粘合体系。间苯二酚 2.0;HM-MM 给予体 2.0;白炭黑 10.0。

(2)预制树脂粘合体系。酚醛树脂 3.0;HM-MM 给予体 2.0;白炭黑 10.0。

用 RFS 体系提高粘合力的预期值通常比用 RFL 处理过的纤维低 30%,更明显的差别则取决于增强纤维的类型、RFL 粘合涂层和帘布胶料的配方。RFS 粘合体系除了提高纤维的粘合性能外,还能提高帘布胶料的定伸应力和抗撕裂性能。

## 2.3 胶料混炼

混炼 RFS 体系胶料时,为了防止与亚甲基给予体的预反应,间苯二酚或酚醛树脂通常在母炼阶段与填料单独加入。用酚醛树脂代替间苯二酚,特别明显地减少了密炼机混炼过程的间苯二酚烟雾。

在终炼时,亚甲基给予体在较低的温度条件下与硫黄和促进剂同时加入。在帘布胶料配方中加入 RFS 体系,提高了胶料的定伸应力,降低了硫化速率,这就要求对填料和硫化剂作适当的调整。

## 2.4 镀黄铜钢丝的粘合

将以有机钴化合物为基础的直接粘合体系和 RFS 粘合体系并用于与镀黄铜钢丝粘合的帘布胶料配方中。

有机钴盐,例如环烷酸钴、新癸酸钴、硼酰化钴配合物和硬脂酸钴等活化了镀黄铜钢丝的表面,生成了枝状  $Cu_xS$  的表面层,该层有助于胶料与钢丝帘线的粘合。镀黄铜钢丝表面的粘合取决于下列因素:

(1)铜/锌比和镀层表面;

(2)帘布胶料配方的组成,如钴盐用量、硫黄和硬脂酸等;

(3)复合物硫化和老化的条件。

业已证明,间苯二酚和酚醛树脂与亚甲基给予体 HM-MM 和钴盐并用,在大多数的老化条件下,胶料与镀黄铜钢丝的粘合都是令人满意的。

对于钴盐-酚醛树脂/HM-MM 体系促进

镀黄铜钢丝与胶的粘合提出以下粘机理:

(1) 钴促进了钢丝帘线与胶料粘合所必需的枝状  $Cu_xS$  的生成。

(2) 在高能量的钢丝表面,极性酚醛树脂/HMMM 生成了一层富含树脂的橡胶层,它具有以下作用:

保护钢丝帘线免受潮气和氧的侵蚀;

减轻了脱锌作用,稳定了  $Cu_xS$  表面并提高了初始及湿老化后的粘合性能;

提高了胶料的撕裂强度和粘合抽出力。

钴盐和钴-B-20-S 粘合体系在 NR 镀黄铜钢丝帘布胶料配方中的粘合对比结果见表 4。

表 4 与镀黄铜钢丝粘合的 NR 帘布胶料配方 份

原材料	粘 合 体 系	
	钴	钴-酚醛树脂
NR 帘布胶料		
NR	100	100
炭黑 N326	55	47
白炭黑	10	8
氧化锌	9.0	9.0
硬脂酸	1.0	1.0
防老剂	2.0	2.0
防焦剂	0.2	0.2
油	3.0	3.0
不溶性硫黄	5.0	5.0
促进剂 DZ	1.2	1.2
粘合体系		
钴盐	0.2	0.1
Penacolite B-20-S	0	3.5
HMMM	0	2.5

RFL 浸渍处理对提高镀黄铜钢丝的粘合作用见图 2。

图 2 中镀黄铜钢丝湿热老化前后的粘合抽出力较高的是钴-B-20-S/HMMM 粘合体系,这就使有关钴-酚醛树脂对镀黄铜钢丝的粘机理得到了证实。

### 2.5 镀锌钢丝的粘合

通常用于增强重型输送带的镀锌钢丝帘线,其锌/氧化锌表面与采用常规硫磺硫化的 NR/SR 帘线胶料的固有粘合力很低。添加用

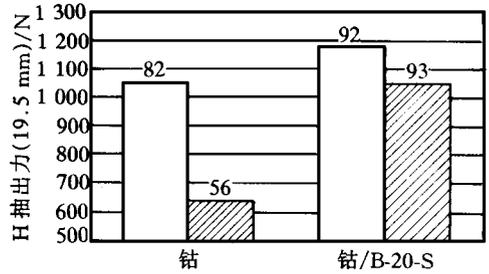


图 2 镀黄铜钢丝的粘合

□—老化前;▨—湿热老化后。  
 $3 \times 0.2 + 6 \times 0.35$  mm,  
 镀层中 Cu 的质量分数为 63.5%

于镀黄铜钢丝的有机钴盐则会促进锌硫化物的形成,以提高镀锌钢丝与胶料的粘合。在帘布胶料配方中添加 RFS 粘合体系,将会进一步提高初始粘合力 and 老化后的粘合力。

用表 5 中所示 NR 帘布胶料评价了添加钴盐和钴-B-20-S 粘合体系对提高镀锌钢丝粘合作用的作用。

表 5 与镀锌钢丝粘合的 NR 帘布胶料配方 份

原材料	粘 合 体 系	
	钴	钴-酚醛树脂
NR 帘布胶料		
NR	100	100
炭黑 N326	45	35
白炭黑	20	15
氧化锌	9.0	9.0
硬脂酸	1.0	1.00
防老剂	2.0	2.0
防焦剂	0.2	0.2
油	3.0	3.0
不溶性硫黄	4.0	4.0
促进剂 DZ	1.0	1.0
粘合体系		
钴盐	0.4	0.2
Penacolite B-20-S	0	4.8
HMMM	0	3.2

钴和钴-B-20-S 与 HMMM 并用的粘合体系老化前后的 H 抽出力见图 3。

由图 3 可知,采用钴-B-20-S/HMMM 并用粘合体系,具有较高的初始粘合力 and

(下转第 46 页)

(上接第 39 页)

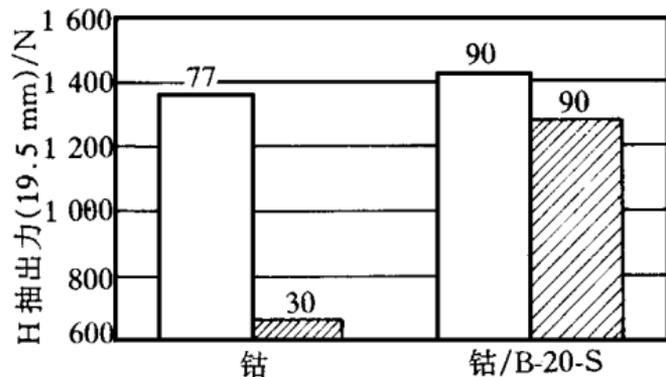


图 3 镀锌钢丝的粘合

□—老化前; ▨—热老化后

7×0.6 mm 钢丝, 镀层中锌的  
质量分数为 1.00

热老化后的粘合抽出力。与镀黄铜钢丝情况相同,在帘布胶料配方中降低钴盐用量,添加 Penacolite 树脂/HMMM,则会明显改善老化后镀锌钢丝的粘合。

### 3 结语

轮胎和橡胶工业制品等弹性体复合材料制品长时期使用性能取决于它们的力学性能和帘线与胶料的粘合性能,因此在设计纤维增强的帘布胶料配方时,必须用最好的材料和使之具有最好的粘合性能。

用于人造丝、尼龙、玻璃纤维、聚酯和芳纶等纤维增强材料表面的间苯二酚和以间苯二酚为基础的粘合剂,提高了帘线与胶料的粘合性能。将粘合剂直接添于间苯二酚或酚醛树脂及亚甲基给予体 HMMM, HMT 或 NMP 为基础的帘布胶料中,也有助于进一步提高纤维和钢丝帘线与胶料的粘合性能。

译自英国“Tire Technology International  
1996”, P118 ~ 122