

# 聚酯帘线与橡胶粘合用间苯二酚-甲醛树脂胶乳混合液改性剂的合成

祁世宇

[山西省化工研究所(有限公司),山西太原 030021]

**摘要:**从改性一次浸渍工艺出发,合成间苯二酚-甲醛树脂胶乳(RFL)混合液改性剂,并研究其对聚酯帘线与橡胶粘合性能的影响。结果表明,当酚醛物质的量的比为1:1.7、反应时间为6 h时合成产物收率最佳,在RFL浸渍液中加入改性剂后可以大幅提高聚酯帘线与橡胶的粘合强度。

**关键词:**间苯二酚-甲醛树脂胶乳;改性剂;聚酯帘线;橡胶;粘合

**中图分类号:**TQ330.38<sup>+9</sup>;TQ330.38<sup>+7</sup> **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2018)-0000-03

聚酯帘线是骨架材料发展的一个重要方向,随着子午线轮胎技术的发展,对帘线的要求也不断提高,高模量低收缩聚酯帘线是当今最先进的轮胎增强材料之一<sup>[1-2]</sup>。聚酯帘线具有模量高、尺寸稳定性好、耐热、耐疲劳、弹性好、蠕变小和耐腐蚀等优点,被广泛用作橡胶制品的增强材料<sup>[3]</sup>。

间苯二酚-甲醛树脂(RF)由于固化速度快,在粘合剂、胶合板和表面涂布剂等领域得到广泛应用,尤其在汽车轮胎领域,RF及其胶乳(RFL)混合液是目前普遍使用的粘合剂<sup>[4-5]</sup>。

聚酯帘线的结构中只含有酯键以及两端的醇羟基和羧基,化学性质不活泼,因此聚酯帘线不易与RF的甲基发生缩合反应<sup>[6]</sup>。目前在聚酯帘线与橡胶的粘合工艺中常采用一次浸渍工艺,具有良好的效果,它具有工艺简单、省时省力、效率高等优点。一次浸渍工艺是指在普通的RFL浸渍体系中加入改性剂,通过增加聚酯帘线的活泼基团,提高表面活性,从而改善其与橡胶的粘合效果<sup>[7-8]</sup>。

本工作从改性一次浸渍工艺出发,以4-氯间苯二酚、间苯二酚和甲醛为原料合成RFL的改性剂,考察酚醛比和时间对产物收率的影响,并对其粘合性能进行测试。

**作者简介:**祁世宇(1981—),男,山西广陵人,山西省化工研究所(有限公司)工程师,硕士,主要从事橡胶助剂方面的研究工作。

**E-mail:**shiyu8110@163.com

## 1 实验

### 1.1 主要试剂

间苯二酚(分析纯),天津市光复精细化工研究所产品;4-氯间苯二酚(质量分数为0.98),青岛凯莫斯生化科技有限公司产品;浓硫酸(分析纯)和氨水(分析纯),太原市瑞正特化学试剂有限公司产品;氢氧化钠(分析纯),天津市化学试剂三厂产品;RF树脂液(工业品),宜兴市良兴化工厂产品;甲醛(质量分数为0.37),市售品。

### 1.2 试验步骤

在带有回流冷凝管的四口瓶中加入一定量的4-氯间苯二酚和0.1 g浓硫酸,搅拌并升温至回流温度110 ℃,然后逐渐滴加一定量的甲醛,约20 min滴完,继续搅拌反应0.5 h;然后降温至40 ℃,加入70 mL 1,4-二氧六环、1 g氢氧化钠和10 mL水,再滴加一定量的甲醛,4-氯间苯二酚与甲醛总量的物质的量比为 $n$ ,20 min左右滴完,继续反应1 h;将适量的间苯二酚(与4-氯间苯二酚的物质的量比为1:1)溶于20 mL水中,加入四口瓶,升温到120 ℃下反应1 h,之后抽滤,用热水洗涤3次,除去未反应的间苯二酚和甲醛,产品在40 ℃以下真空干燥24 h左右。

### 1.3 分析与测试

(1)红外光谱分析。采用Spectrum100型傅里叶变换红外光谱仪(PerkinElmer)测定合成产物的红外光谱。

(2)H抽出力。按照GB/T 2942—2009测定聚酯帘线与橡胶的粘合强度<sup>[9]</sup>。采用天然橡胶(NR)/丁苯橡胶(SBR)并用胶(NR 65,SBR 35,炭黑 N330 50,氧化锌 5,硬脂酸 1.5,操作油 3,防老剂RD 1.5,硫黄 0.4,促进剂TMTM 1。硫化条件为160 °C×30 min),RF树脂液中加入丁吡胶乳和氯丁胶乳得到RFL浸渍液,合成的改性剂配制成质量分数为0.2的氨水溶液,加入RFL浸渍液中,将聚酯帘线放到浸渍液中一定时间,取出再经过热处理后,与橡胶制备成试样进行H抽出力测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应条件对产物收率的影响

影响反应进行的主要是4-氯间苯二酚与甲醛的物质的量比,只有适当的物质的量比才能反应合成出目标产物。在酸性介质下,酚醛树脂的第2步缩合反应速率远高于第1步的加成反应速率,易生成线型结构分子,因此更应注意甲醛的用量,当甲醛用量达到一定程度时,合成反应易发生交联。在碱性介质下,酚醛树脂合成的第1步产物继续进行加成反应形成二元羟甲基酚的速率远比一元羟甲基酚生成的速率快,也比一元羟甲基酚继续反应速率快,更有利于生成二元羟甲基酚,形成带支链的分子结构。

其次是反应时间的影响,时间过短,反应不充分,影响产物收率;时间过长,则影响合成效率。酚醛比和反应时间对产物收率的影响如图1所示

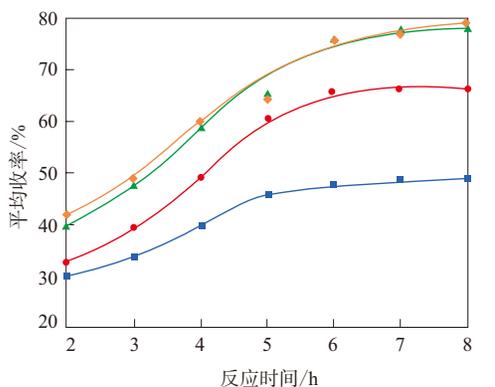


图1 酚醛比和反应时间对产物收率的影响  
酚醛比: ■—1 : (0.5+0.5); ●—1 : (0.5+1); ▲—1 : (0.7+1); ◆—1 : (0.7+1.3)。

图1 酚醛比和反应时间对产物收率的影响

(括号中数值分别为第1步和第2步的加入量)。

从图1可以看出:在酚醛比相同的情况下,随着反应时间的延长,合成产物的收率逐渐增大,当反应时间达到6 h后,增大趋势不明显;在反应时间相同的情况下,随着甲醛总量的增大,产物收率增大。综合考虑,酚醛比为1 : 1.7、反应时间为6 h是最佳反应条件,产物收率和效率最高。

### 2.2 红外光谱分析

改性剂产品的红外光谱如图2所示。由图2可见,3 426.17  $\text{cm}^{-1}$ 处是—OH的伸缩振动峰;2 865.32  $\text{cm}^{-1}$ 处是亚甲基、羟甲基或甲醚键中C—H的伸缩振动峰,这说明4-氯间苯二酚与甲醛发生了反应,生成了亚甲基;1 615.87  $\text{cm}^{-1}$ 处是苯环上C=C键的伸缩振动峰;1 166.24  $\text{cm}^{-1}$ 处是—CO的伸缩振动峰;974.89  $\text{cm}^{-1}$ 处是羟甲基的伸缩振动峰,峰值弱说明间苯二酚与4-氯间苯二酚发生了反应。

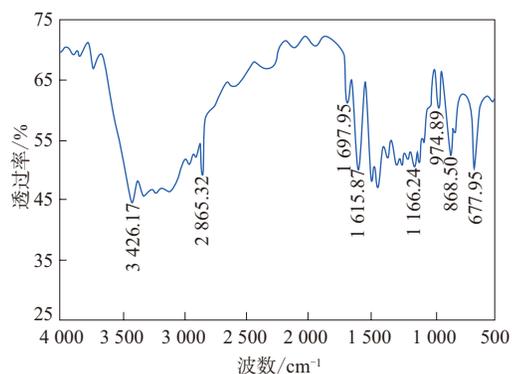


图2 改性剂产品的红外光谱

### 2.3 粘合性能

RFL浸渍液中改性剂与RFL的用量比分别为0,0.1,0.2,0.3,0.4,0.5和0.6时,聚酯帘线的H抽出力分别为89.1,124.1,154.5,159.7,168.4,169.9和167.0 N。可以看出,在普通的RFL浸渍液中加入所合成的改性剂,可以很大程度地提高聚酯帘线与橡胶的粘合强度,当改性剂与RFL的配比达到0.4以后,H抽出力不再增大,表明改性剂的加入量为RFL浸渍液的40%时,聚酯帘线与橡胶的粘合性能最佳。

## 3 结论

(1)从改性一次浸渍工艺出发,合成了RFL浸

渍液的改性剂,试验结果表明,酚醛比为1:1.7,反应时间为6 h是合成改性剂的最佳反应条件。

(2)加入改性剂可以大幅提高聚酯帘线与橡胶的粘合强度。

#### 参考文献:

- [1] 丁剑平,俞淇,林惠音,等. 子午线轮胎用纤维骨架材料的发展概况[J]. 橡胶工业,2004,51(5):302-308.
- [2] 李涛,刘希华,陈山,等. 我国橡胶工业用化纤织物骨架材料的研发及应用[J]. 橡胶工业,2016,63(7):440-444.
- [3] 高称意. 纤维骨架材料的现状和新材料开发动向[J]. 橡胶工业,2004,51(6):371-375.
- [4] 杜少忠,朴泰玖,吴英烈,等. 几种间苯二酚甲醛粘合剂的应用比较[J]. 广州化工,2010,38(3):73-75.
- [5] 李红伟,佟艳斌,解晓军. 几种酚醛树脂在子午线轮胎三角胶中的应用研究[J]. 橡胶科技,2017,15(2):28-32.
- [6] 杨慈文,赵三桥,廖碧云. 略论胶管中聚酯织物的粘合问题[J]. 天津橡胶,2001(4):31-34.
- [7] 覃毅,熊联明,李璐,等. 聚酯帘线与橡胶粘合技术的研究进展[J]. 橡胶工业,2007,54(10):632-635.
- [8] 许其军,贺惠英,王晓龙,等. 环保型浸胶液的应用性能研究[J]. 轮胎工业,2017,37(5):296-299.
- [9] GB/T 2942—2009,硫化橡胶与纤维帘线静态粘合强度的测定 H-抽出法[S].

收稿日期:2018-06-30

## Synthesis of Resorcinol-formaldehyde Resin Latex Mixture Modifier for Adhesion of Polyester Cord to Rubber

QI Shiyu

[Shanxi Chemical Research Institute (Co., Ltd), Shanxi 030021, China]

**Abstract:** Starting from the modification of one-step dip process, the resorcinol-formaldehyde resin latex (RFL) mixture modifier was synthesized and its effect on the adhesion properties of polyester cord and rubber was studied. The results showed that the production yield was the best when the amount ratio of matter 4-chlororesorcinol to formaldehyde was 1:1.7 and the reaction time was 6 h. The adhesion strength between polyester cord and rubber could be greatly improved by adding the modifier.

**Key words:** resorcinol-formaldehyde resin latex; modifier; polyester cord; rubber; adhesion