

橡胶与骨架材料的粘合机理

蒲启君

(北京橡胶工业研究设计院 100039)

摘要 分析了异质材料粘合常用的胶粘剂、键合剂和粘合促进剂概念的不同和产生粘合力的原因以及我国粘合剂的归类方法。重点评述了橡胶型胶粘剂产生粘合的吸附理论、静电理论和扩散理论。指出间苯二酚树脂型直接粘合剂体系(HRH)和浸渍粘合体系(RFL)不仅可与纤维产生缩合成键作用和氢键作用,而且可与橡胶产生氧杂蔡交联作用和亚甲基交联作用;有机钴盐对促进橡胶与黄铜产生键合的活性硫化亚铜具有调制作用;白炭黑粒子的硅烷醇酸性表面可消除水分对粘合界面的破坏作用。

关键词 胶粘剂, 键合剂, 粘合促进剂, 粘合力, 粘合机理, 钴盐, 间-甲-白粘合体系

1 基本概念

在橡胶工业中, 粘合是指橡胶与同质或与异质材料表面相接触, 靠范德华力物理作用或键合力化学作用所产生的结合。通常, 把能够将材料相邻表面结合一体的物质称作粘合剂。实际上, 粘合和粘合剂是广义的概念, 粘合剂在叫法上就有胶粘剂、粘结剂、粘着剂、键合剂、粘合促进剂和增粘剂等, 十分混乱。更确切地说, 真正意义上的粘合剂应当分成胶粘剂和键合剂^[1~4]。

1.1 胶粘剂

胶粘剂(adhesive)通常包括胶水、胶糊、胶泥、粘带等多种类型。胶粘剂产品大多是由粘料(橡胶和树脂)、固化剂、稀释剂和其它助剂配制成的混合物, 其中粘料是主要成分。

如果所用粘料中的橡胶和树脂具有反应活性, 称作反应型胶粘剂, 如反应型丁腈橡胶胶粘剂、氯丁橡胶胶粘剂等。与之相反, 所用粘料中的橡胶和树脂不具有反应活性, 至少在使用温度下不可能起反应, 称作非反应型胶粘剂, 如胶水、粘带等。

胶粘剂通常采用喷、涂、贴等工艺达到粘合的目的。在两种材料表面之间形成以粘料为主

成分的中间粘合层是胶粘剂粘合作用的重要特征。

1.2 键合剂

在轮胎、输送带和胶管等橡胶制品加工中, 要添加一种或多种具有反应活性的化学物质, 使橡胶与纤维织物或钢丝骨架材料在硫化温度下可以发生化学键合, 这类化学物质就是键合剂(bonding agent), 习惯上称为粘合剂。由于这类粘合剂是在混炼胶料时随其它助剂一起直接加入胶料中, 因此又称添加型直接粘合剂, 如亚甲基给予体-间苯二酚给予体-白炭黑, 即间-甲-白粘合体系或HRH 粘合体系。这种键合型粘合剂, 在产生结合的两个材料表面上并不存在以粘合剂为主成分的中间层, 只存在着粘合剂成分经反应生成新物质并在橡胶与骨架材料之间形成的化学键合的特征。

1.3 粘合促进剂

自身不直接产生材料之间的物理吸附作用或化学键合作用, 但是能够促进粘合作用发生的化学物质称作粘合促进剂或粘合增进剂(adhesion promoting agent), 如在橡胶与镀黄铜钢丝帘线粘合过程中起促进粘合作用的有机钴盐就是一种粘合促进剂。这种粘合促进剂也是作为配合剂直接加入胶料中并在硫化温度下使两种材料相互结合, 习惯上也称作粘合剂。

1.4 浸渍粘合剂

将间苯二酚、甲醛和胶乳三组分的氢氧化钠乳液通过浸渍工艺覆着在纤维织物表面, 在硫化温度下, 粘合剂胶膜可使橡胶与织物产生化学键合, 这种间苯二酚-甲醛-胶乳浸渍液称

作者简介 蒲启君, 男, 教授级高级工程师。1965 年毕业于四川大学化学系。主要从事橡胶助剂制备及应用的研究。完成了硫化剂不溶性硫黄 IS 系列、钴盐粘合剂 RC 系列、间甲体系粘合剂 R 系列、增粘剂 TKB 系列和 TKO 系列的工业化开发。获 1978 年全国科学大会奖 1 项, 科技进步部级三等奖 3 项, 二等奖 3 项, 国家级二等奖 2 项。现从事长效耐湿增粘剂和高性能增强剂的研究。已发表论文 40 余篇。

为浸渍粘合剂或 RFL 浸渍粘合剂。为区别于添加型直接粘合剂, 又被称为间接粘合剂。

1.5 增粘剂

增粘剂的英文词是 tackifier, 词根 tack 源于希腊语的“明暗不清”之意, 技术术语意为“粘性”。粘性是材料的一种表面性质。

在橡胶工业中, 粘性被定义为两个同质胶片在小负荷、短时间压合后, 将其剥离开所需的力或所做的功。在轮胎加工过程中, 如果未硫化胶片缺乏粘性, 必须要在其上涂刷汽油或胶浆使之增加粘性, 才能把不同配方的胶片贴合为一体, 直至成型。

在橡胶工业中, 将能够增加未硫化胶粘性的化学物质称作增粘剂, 如石油树脂、苯乙烯-茚树脂、古马隆树脂、非热反应性对烷基苯酚甲醛树脂都是常用的橡胶增粘剂。

增粘剂并不是普通意义上的粘合剂, 不仅词意表达不同, 而且定义和评价方法上有着本质的区别。粘合剂主要用于橡胶-纤维、橡胶-金属、橡胶-塑料等的粘合, 界面产生化学键合, 属于功能性助剂, 而增粘剂只是在多层橡胶制品加工过程中增加胶料的表面粘性, 便于胶层间粘贴加工, 其界面产生物理吸附, 属于加工助剂。

2 橡胶粘合剂的分类

在轮胎、输送带、平带、胶管等橡胶-金属复合制品中, 由于被粘材料不同, 因此应采用不同类型的粘合剂。这些粘合剂的分类见表 1。

3 粘合力

两种材料通过界面的相互作用产生粘合力, 使其粘接为一体。粘合力的性质决定于粘合剂和被粘材料的化学结构, 分主价键力和次价键力。主价键力即化学键合力, 存在于原子或离子之间, 包括离子键、共价键和金属键。次价键力即分子间作用力, 包括取向力、诱导力、色散力(合称为范德华力)和氢键。

3.1 化学键合力

(1)离子键

离子键又称电价键, 是依靠正、负离子间的静电引力而产生的一种化学键。由原子间通过价电子转移而形成。无方向性和饱和性, 其强

表 1 橡胶粘合剂的分类

类 型	工艺特征	典型品种	粘合材料
胶 粘 剂	喷、刷、贴	天然橡胶胶粘剂	橡胶、织物、
		丁苯橡胶胶粘剂	金属、木材、
		丁腈橡胶胶粘剂	混凝土
		氯丁橡胶胶粘剂	
		丁基橡胶胶粘剂	
		异氰酸酯橡胶胶粘剂	
直接粘合剂	配合、混炼	间-甲-白体系 *	橡胶、织物、 黄铜、锌
浸渍粘合剂	浸渍	RFL 体系	橡胶、织物
粘合促进剂	配合、混炼	硼酰化钴 RC- B23	橡胶、黄铜、
		硼酰化钴 RC- B16	锌、织物
		新癸酸钴 RC-D20	
		环烷酸钴 RC-N 10	
		环烷酸钴 RC-N 12	
		硬脂酸钴 RC-S95	
		金属复盐 RM-23	
金属复盐 RM-20			

注: * 间: 间苯二酚、RS、RS-11、RH、RE、RF、R-80; 甲: HMT, A, RA, RA-50, RA-65, H-80 白: 白炭黑。

度与正、负离子电价的乘积成正比, 与正、负离子间的距离成反比。

(2)共价键

共价键又称原子键, 一般指由两个原子通过共用电子对而产生的一种化学键。每一共用电子对产生一个共价键。如果电子对是两个原子平均共有的, 称作非极性共价键; 如果电子对不是平均共有, 而是偏属于某一原子的, 称作极性共价键, 极性共价键因其电子对偏属程度不同, 而具有不同程度的极性; 如果共用电子对由其中一个原子单独供给, 这种特殊的共价键称作配价键。

(3)金属键

金属原子依靠流动的自由电子相互结合形成金属键。无论金属或合金, 在其晶体或熔融体中, 金属原子的自由电子(由原子上脱落下来的电子)都可移动或流动形成金属键。

各种主价键的键能(单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)分别为: 离子键 583.8~1 042.5; 共价键 62.5~708.9; 金属键 112.6~346.1。

主价键具有较高的键能, 若在粘合界面上引入主价键, 其粘合强度将有显著提高。

3.2 分子间作用力

(1)取向力

取向力是极性分子永久偶极之间产生的引力。取向力与分子的偶极矩(分子内正、负电荷

中心间距离与所带电荷的乘积)的平方成正比,与两分子间距离的六次方成反比。分子的极性越大,分子之间距离越小,产生的取向力就越大。取向力与绝对温度成反比,绝对温度越高,分子的取向力越小。

(2) 诱导力

诱导力是分子固有偶极和诱导偶极之间的静电引力。诱导偶极的产生是由极性分子和非极性分子相互靠近时,极性分子固有偶极的电场作用使非极性分子的电子云吸向偶极的正端,非极性分子的电子云与原子核之间因诱导发生了相对位移,由此产生静电引力。

诱导力与极性分子偶极矩的平方成正比,与被诱导分子的变形度成正比,与两分子间距离的六次方成反比。诱导力与温度无关。

(3) 色散力

色散力是分子色散作用产生的引力。色散作用是指分子内电子对原子核的瞬间不对称状态。由于电子处于不断运动之中,正、负电荷中心的瞬时不重合状态总是存在的。由这种瞬时的不重合作用产生了瞬时偶极,瞬时偶极又诱导邻近分子产生瞬时诱导偶极。

色散力与分子间距离的六次方成反比,与环境温度无关。低分子物质的色散力较小,由于色散力具有加和性,因此高分子材料的色散力相当可观。非极性高分子材料中,色散力占全部分子作用力的 80%~100%。

取向力、诱导力和色散力均随分子间距离增大而急剧下降。上述力作用的有效距离约为 1 nm,其作用过程没有方向性和饱和性。

(4) 氢键

在化合物分子中,凡是和电负性较大的原子相连的氢原子都有可能再和同一分子或另一分子中电负性较大的原子相连接,这样形成的键称作氢键。能形成氢键的电负性原子(如氮、氧和氟等)都具有较小的原子半径和共用电子对。

氢键与普通键不同,其键长较大而键能较小,容易遭到破坏。氢键力大小与电负性原子的电负性有关。电负性越大,氢键力也越大。此外,电负性原子的半径越小,邻近氢原子接近它的机会越多,其氢键力也越大。

氢键可以发生在分子内(称分子内氢键),

也可以发生在分子之间(称分子间氢键)。氢键力比主价键力小得多,但大于范德华力。氢键力有饱和性和方向性。

分子间作用力广泛存在于粘合体系中。各种次价键力的最大键能(单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)分别为:氢键 50.0;色散力 41.7;取向力 20.8;诱导力 2.08。

3.3 界面静电引力

当金属与非金属材料(如高分子胶粘剂)紧密接触时,由于金属材料对电子的亲合力低,容易失去电子,而非金属材料对电子的亲合力高,容易得到电子,因此电子可以从金属材料移向非金属材料,使粘合界面产生接触电势,从而形成双电层,产生了静电引力。

除此之外,一切具有电子给予体和电子接受体性质的两种材料相互接触时都可能产生界面静电引力。

3.4 机械作用力

从物理化学观点看,机械作用不是产生粘合力的因素,只能认为摩擦能改进粘合效果。

4 粘合机理

4.1 胶粘剂的粘合机理^[2~4]

胶粘剂与被粘物形成的粘合有 3 种理论解释:

(1) 吸附作用与吸附理论

吸附理论认为,粘合力主要产生于胶粘体系的分子作用。胶粘剂分子与被粘物表面分子的相互作用过程有两个阶段。第一阶段是液体胶粘剂分子借助于热布朗运动向被粘物表面扩散,使二者所有的极性基团或链节相互靠近。在此过程中,升温、施加接触压力、降低胶粘剂粘度等因素都有利于热布朗运动的加强。第二阶段是吸附力的产生,当胶粘剂分子与被粘物分子间的距离达到 1~0.5 nm 时,便产生相互吸引作用,并使分子间的距离进一步缩短到能够处于最稳定状态的距离。

吸附理论正确地把粘合现象与分子间力的作用联系起来。粘合力的大小与胶粘剂极性有关,但最主要的是决定于胶粘体系分子在接触区的稠密程度。

(2) 静电作用与静电理论

当胶粘剂与被粘物体系是一种电子给予体

和电子接受体的组合形式时,由于电子从给予体(如金属)转移到接受体(如聚合物),在界面区两侧形成了双电层。双电层电荷的性质相反,从而产生了静电引力。如果把被粘物剥离,就像分开电容器的两个极板一样,能产生电位差。电位差的数值随极板间隙的增大而升高,到了一定程度时便开始放电。

在干燥环境中,从金属表面快速剥离胶层时,可用仪器或肉眼观察到放电的光、声现象,这就证实了粘合界面上静电作用的存在。但静电作用仅存在于能够形成双电层的粘合体系,因此不具有普遍性。一般认为只有双电层的电荷密度达到 10^{21} 电子 $\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,静电吸引力才能对粘合强度产生较明显的影响。而双电层迁移电荷产生电荷密度的最大值只有 10^{19} 电子 $\cdot\text{cm}^{-2}$ 。因此,静电引力虽然确实存在于一些特殊的粘合体系中,但绝不是对粘合起主导作用的因素。

(3) 扩散作用与扩散理论

两种聚合物在具有相容性的前提下,当它们相互紧密接触时,由于分子的布朗运动或链段的摆动会产生相互扩散现象。这种扩散作用是在聚合物-胶粘剂-聚合物上相互穿越界面进行的。扩散的结果导致界面的消失和过渡区的产生。粘合体系借助扩散作用形成了牢固的粘合结构。

在粘合体系中,适当降低胶粘剂的相对分子质量有助于提高扩散系数,改善粘合性能。如天然橡胶通过适当的塑炼降解,可显著提高粘合性能。聚合物分子链排列堆集的紧密程度不同,其扩散行为有显著不同。大分子结构中有空穴或分子间有空洞结构者,其扩散作用就比较强。扩散作用还受到两聚合物的接触时间、粘合温度等因素的影响。一般是接触温度越高,时间越长,其扩散作用也越强,由扩散作用产生的粘合力就越高。

4.2 HRH 直接粘合体系的粘合机理^[2 5~9]

在橡胶与纤维、织物、镀黄铜或镀锌钢丝等骨架材料的干胶粘合技术中,采用间苯二酚或其衍生物作为间苯二酚给予体、六亚甲基四胺或六甲氧基甲基蜜胺作为亚甲基给予体、白炭黑(水合二氧化硅)作为粘合剂,组成间-甲-白粘合体系,国际上叫作HRH 粘合体系。

HRH 粘合体系的粘合功能表现在间苯二酚与亚甲基化合物在硫化温度下反应,生成具有很强粘合活性的间苯二酚树脂,因此又称为间苯二酚树脂型粘合剂。

间-甲-白粘合体系是目前国内外制造轮胎、输送带、平带、胶管的主要粘合剂品种。

我国常用的间苯二酚给予体为:

间苯二酚、间苯二酚复合物(R-80, RS, RS-11)、过量间苯二酚的预缩合树脂(RF, RE)、间苯二酚-六亚甲基四胺络合物(RH)。

亚甲基给予体为:六亚甲基四胺(HMT)、六亚甲基四胺复合物(H-80)、六甲氧基甲基蜜胺(粘合剂A)、六甲氧基甲基蜜胺复合物(RA, RA-50, RA-60, RA-65)。

HRH 体系的粘合机理中,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,也有直接粘合的干胶粘合理论和间接粘合的浸渍粘合理论。

间-甲-白粘合机理的核心都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再进行与纤维织物的以化学键合和分子间作用为特征的粘合反应以及与橡胶的以亚甲基桥和氧杂萘结构为特征的硫化反应。

白炭黑的粒子表面具有酸性硅烷醇结构,对间-甲粘合树脂的生成起催化作用,并且延迟了硫黄的硫化反应,使硫化温度下进行的硫化反应与粘合反应同步,因此白炭黑是这两个反应的调节剂。

4.2.1 间苯二酚-甲醛树脂粘合机理^[3]

在碱性催化剂的作用下,间苯二酚与甲醛反应生成活性间苯二酚-甲醛树脂,如 RF 树脂。也可以由间苯二酚与乙醛反应生成活性间苯二酚-乙醛树脂,如 RE 树脂。间苯二酚与甲醛的反应式见图 1。

实际上,能够继续进行粘合反应和硫化反应的间苯二酚-甲醛树脂具有网状结构和线形结构,结构图分别见图 2 和 3。

间苯二酚-甲醛树脂的羟甲基与尼龙纤维分子中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。间苯二酚-蜜胺树脂与尼龙纤维也可发生类似粘合反应。间苯二酚-甲醛树脂与纤维的粘合反应式见图 4。

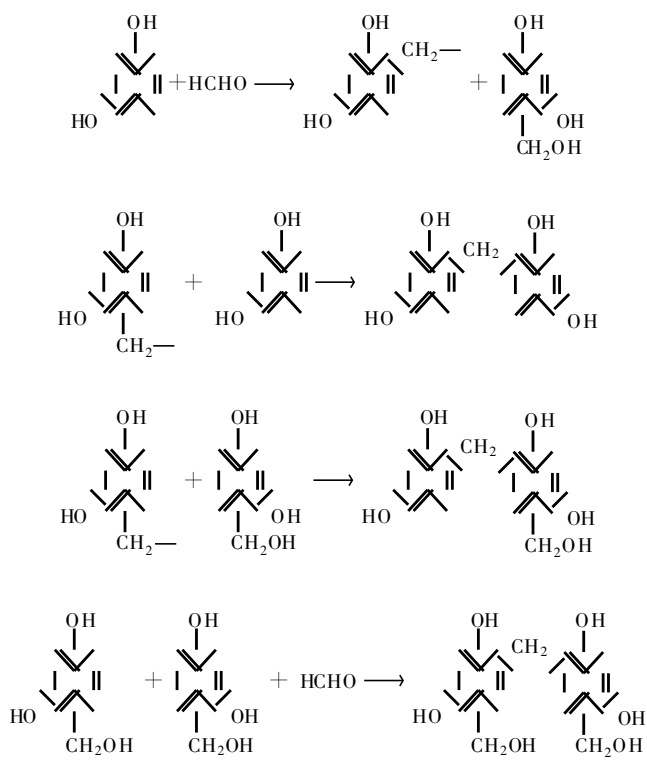


图 1 间苯二酚与甲醛的反应式

与此同时, 间苯二酚-甲醛树脂的羟甲基可以通过脱水作用与二烯类橡胶的碳-碳双键缩合形成氧杂萘结构交联, 与亚甲基缩合形成亚甲基交联, 反应式见图 5。

间苯二酚-甲醛树脂上的羟甲基可以与丁腈橡胶分子中的腈基进行加成反应, 反应式见图 6。

4.2.2 间苯二酚-蜜胺树脂的直接粘合机理^{6,7}

由三聚氰胺和甲醛在酸催化下生成六羟甲基蜜胺, 再用甲醇醚化, 可以制得蜜胺型亚甲基给予体 (粘合剂 A 或复合产品 RA-50 和 RA-65), 反应式见图 7。

间苯二酚或其给予体可以与这种蜜胺型亚甲基给予体缩合生成具有继续反应能力的间苯二酚-蜜胺树脂, 反应式见图 8。

这种具有活性的间苯二酚-蜜胺树脂具有与间苯二酚-甲醛树脂类似的与纤维织物的粘合反应和与橡胶的硫化反应。

4.2.3 间苯二酚-六亚甲基四胺直接粘合机理^{8,9}

间苯二酚与六亚甲基四胺首先生成多种含

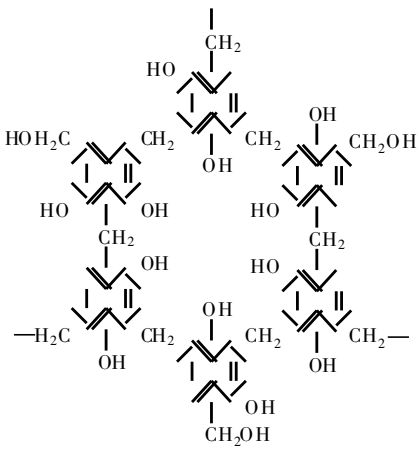


图 2 间苯二酚-甲醛树脂的网状结构

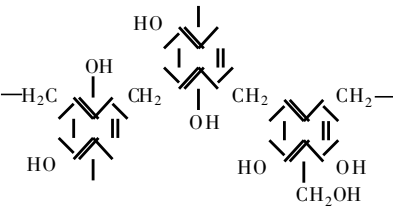


图 3 间苯二酚-甲醛树脂的线形结构

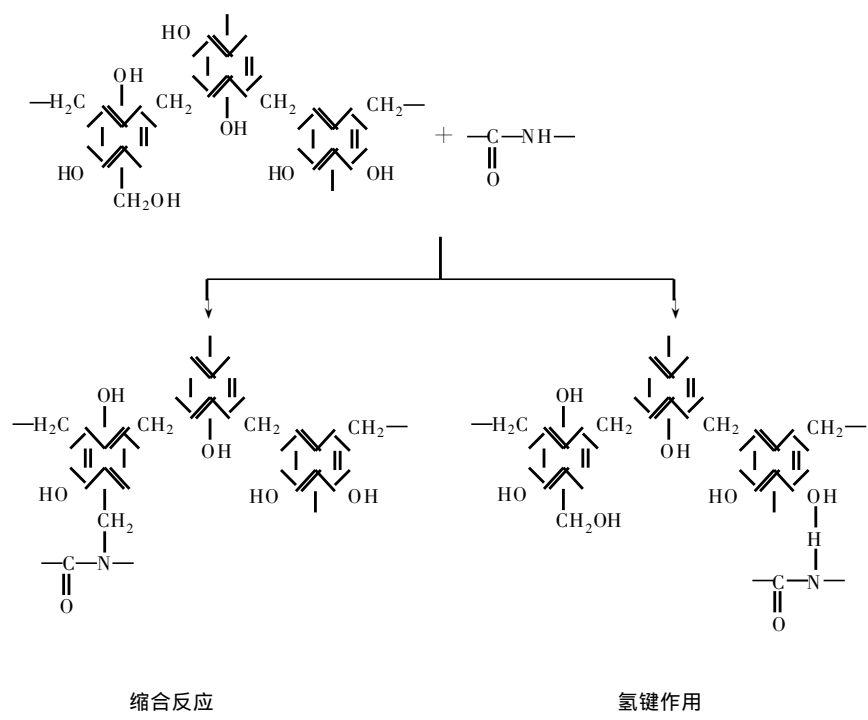


图 4 间苯二酚-甲醛树脂与纤维的粘合反应式

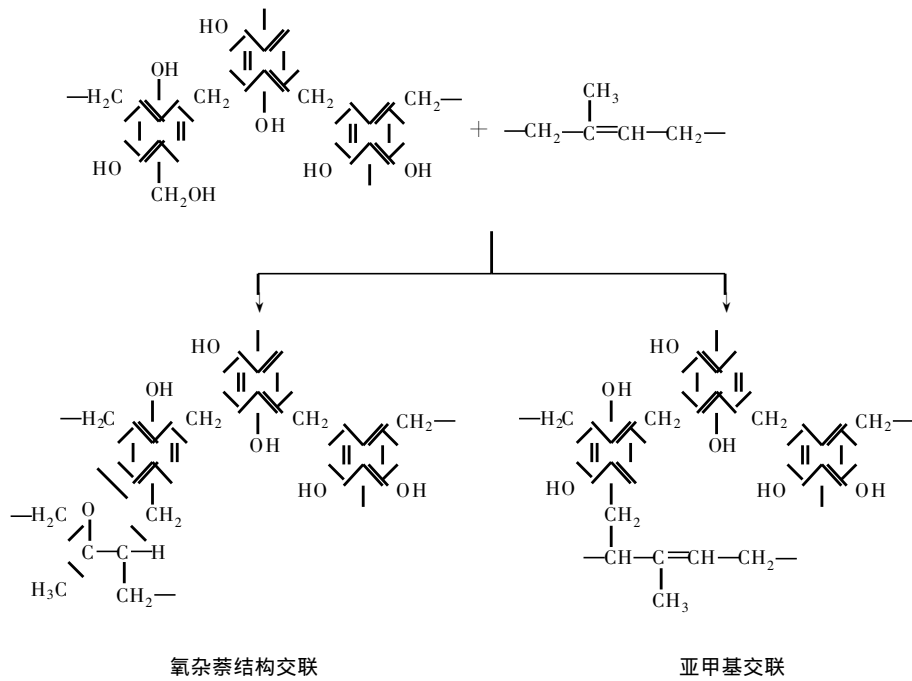


图 5 间苯二酚-甲醛树脂与二烯类橡胶的交联反应式

氮亚甲基结构特征的活性氨基间苯二酚型树脂, 反应式见图 9。

如果提高硫化温度, 更有利于 I 和 II 型反应进行, 生成具有典型的氨基亚甲基结构特征

的树脂, 见图 10。这种氨基间苯二酚-甲醛型树脂与间苯二酚-甲醛型树脂和间苯二酚-蜜胺型树脂一样, 可以继续与纤维织物进行粘合反应和与橡胶进行硫化反应。

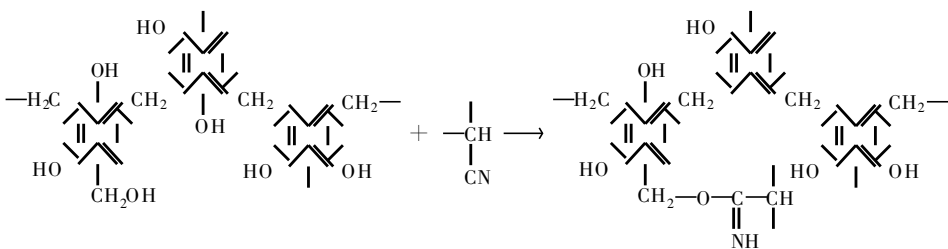


图 6 间苯二酚-甲醛树脂与丁腈橡胶的加成反应

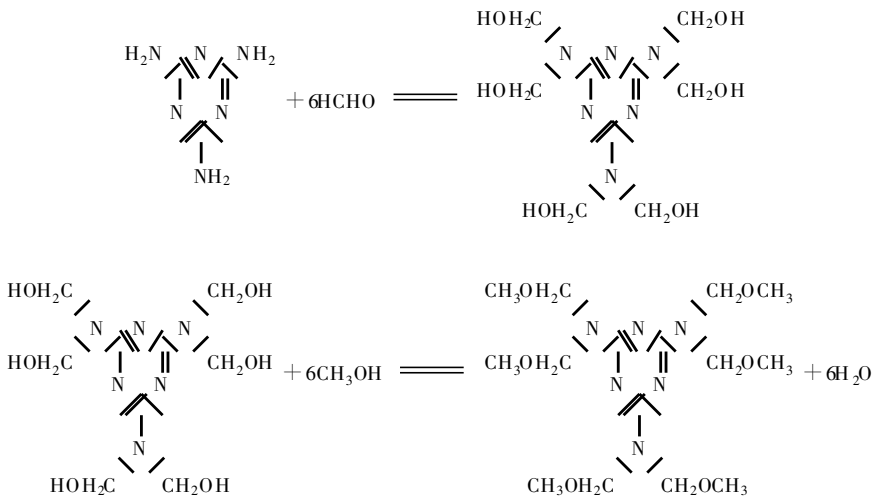


图 7 蜜胺型亚甲基给予体制备反应

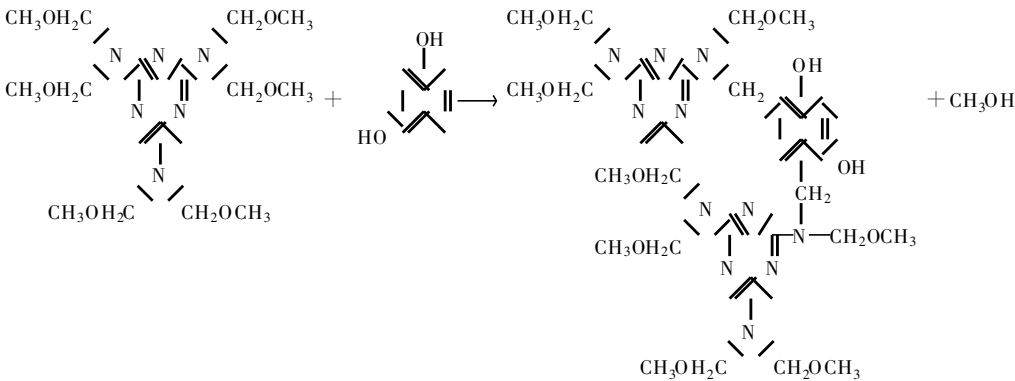


图 8 间苯二酚-蜜胺树脂的生成反应

4.3 RFL 浸渍体系的粘合机理^[8]

除间-甲-白(HRH)直接粘合方法之外, 橡胶与纤维织物的粘合方法还有间苯二酚-甲醛-胶乳(RFL)浸渍粘合法以及直接法与浸渍法并用的粘合技术。

RFL 浸渍法广泛用于尼龙、聚酯、人造丝、玻璃纤维与橡胶的粘合, 粘合效果几乎与直接

粘合法相同。但是直接粘合法对于未浸渍的聚酯织物是无效的。

由于橡胶与纤维在模量、分子极性和化学活性方面存在很大差异, 因此要求 RFL 浸渍液中粘合剂的性质具有介于二者之间的模量、分子极性和化学活性, 为此通常采用极性高的活性树脂; 橡胶与织物结合界面尽可能柔软, 具

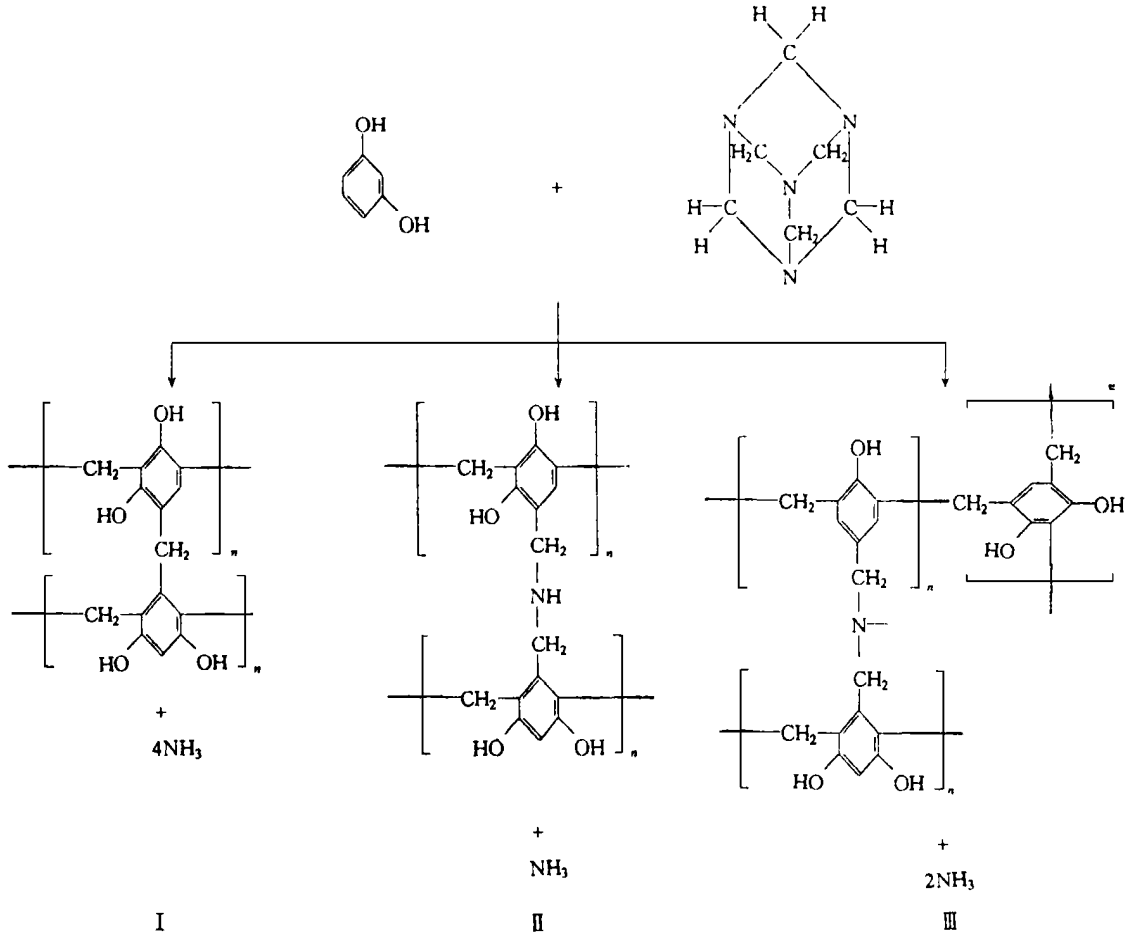


图9 间苯二酚与六亚甲基四胺的反应式

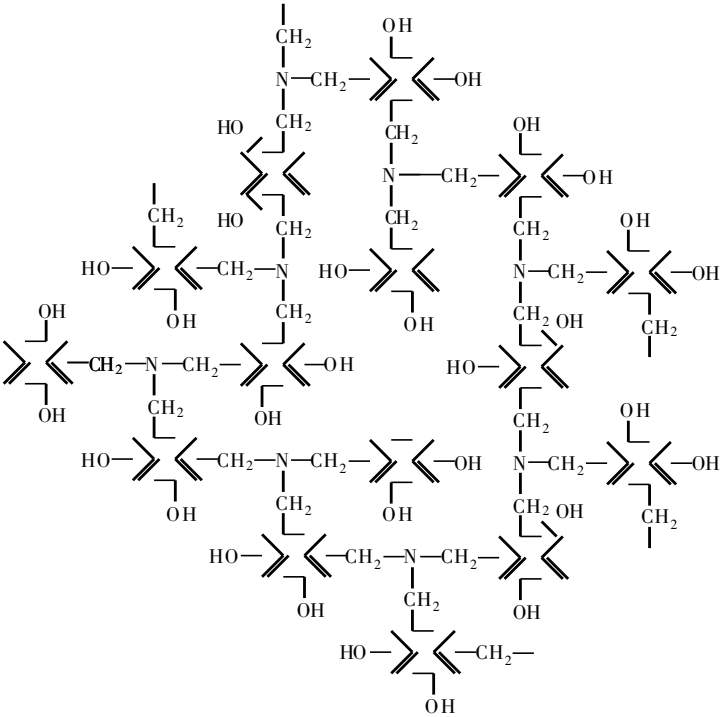


图10 间苯二酚-六亚甲基四胺型粘合树脂结构

有类橡胶状的柔性; 结合界面具有耐热和耐疲劳性能, 能形成三维网状结构, 在高温和高压下不流动且有韧性; 间苯二酚-甲醛树脂在干燥过程中是流体, 干燥后要有较高的韧性。

在浸渍液中, 间苯二酚-甲醛树脂属于直接粘合剂, 胶乳提供柔性。这种具有高活性的酚醛树脂被吸附在胶乳表面上, 再随胶乳向纤维织物扩散, 基本上被吸附在纤维无定形区的表面上。

在浸渍的干燥过程中, 可以推断间苯二酚

与甲醛缩合生成含有羟甲基的间苯二酚, 再由羟甲基自动氧化生成含有亚甲基和羟甲基的可溶性间苯二酚-甲醛树脂, 进而生成具有韧性和能够继续反应的三维网状间苯二酚-甲醛树脂。间苯二酚-甲醛树脂生成过程见图 11。

间苯二酚-甲醛树脂与橡胶产生化学键合, 形成氧杂萘结构, 见图 12。

或者, 通过羟甲基自动氧化成亚甲基酮后再进行化学反应, 见图 13。

如果在 RFL 浸渍液中的胶乳不是普通胶

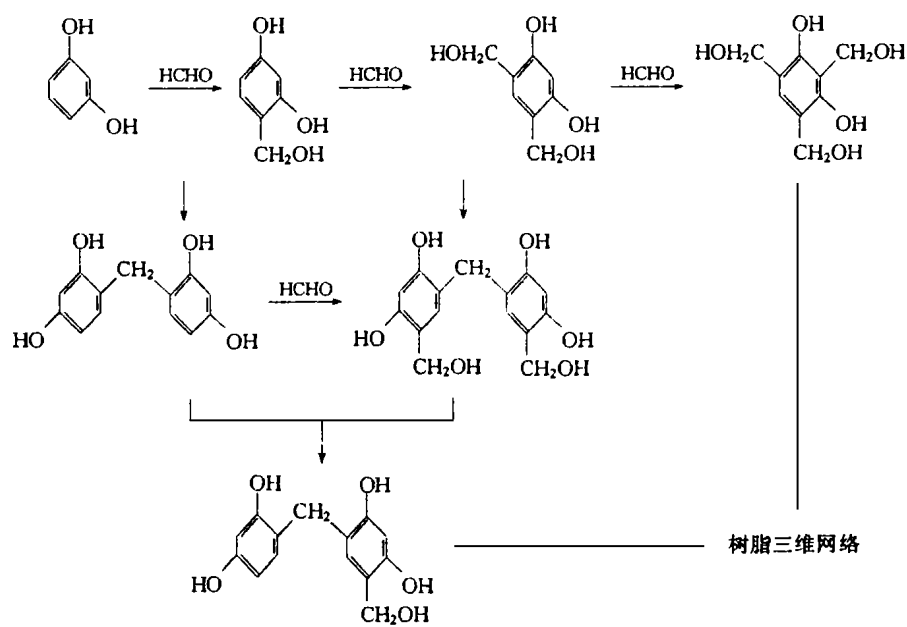


图 11 间苯二酚-甲醛树脂生成过程

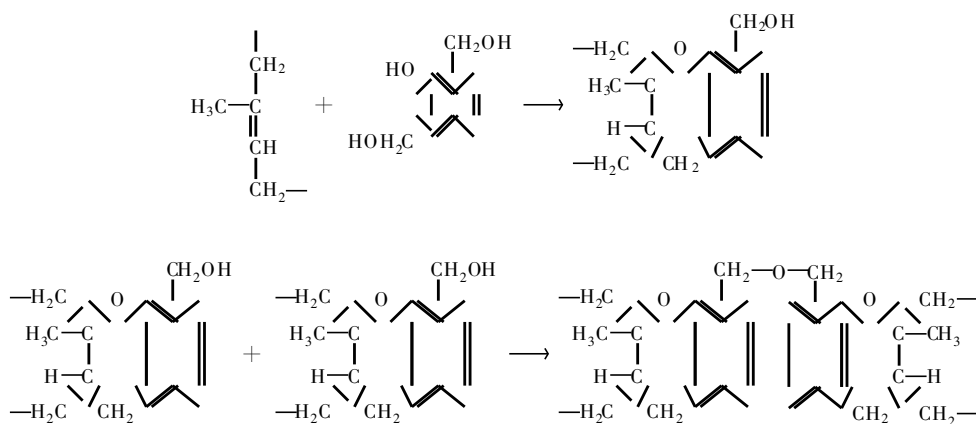


图 12 间苯二酚-甲醛树脂与橡胶的化学键合作用

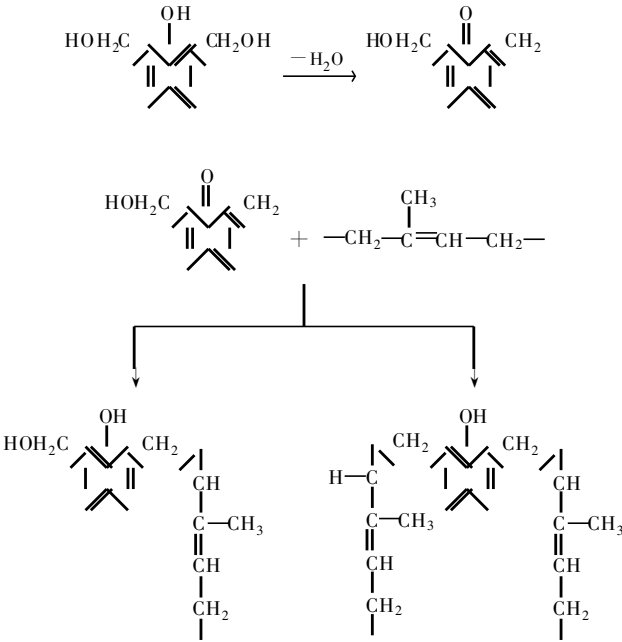
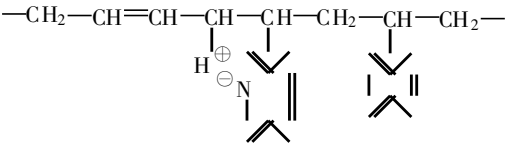


图 13 羟甲基自动氧化后与橡胶的反应式

乳,而采用丁吡胶乳,那就不仅是发生上述反应,而且丁吡基的氮原子与邻近的 α-亚甲基相互极化,使氮原子也可以与间苯二酚-甲醛树脂的酚羟基之间形成氢键:



RFL 浸渍体系中的间苯二酚-甲醛树脂与聚酰胺分子的反应和 HRH 直接粘合体系相似,既有形成 $\text{—C—N—CH}_2\text{—}$ 键合的化学作用,也有聚酰胺的仲氨基氢原子与酚羟基氧原子之间的氢键作用。

对于人造丝纤维而言,间苯二酚-甲醛树脂可以通过酚羟基与人造丝分子中六圆环上的羟基脱水生成醚键键合。

4.4 Pexul-RFL 浸渍体系粘合机理

商品名为 Pexul 的树脂是间苯二酚-对氯苯酚-甲醛的预缩合树脂。在 RFL 浸渍液中配加这种 Pexul 树脂,可专门用于聚酯纤维与橡胶的粘合。由于 Pexul-RFL 浸渍树脂的内聚能密度和聚酯分子中氧原子与酚羟基之间的氢键作用相互协调,Pexul 热缩聚所交联成的强韧性薄膜通过 RFL 作用与橡胶键合成一个整体。

此外,聚酯纤维与橡胶粘合还有采用异氰酸酯与 RFL 并用体系,如 Aminimide-RFL, D417-RFL 和 Santobond-RFL 体系。

4.5 钴盐促进粘合的作用^[10~12]

4.5.1 产品技术特征

有机酸钴盐是橡胶与镀黄铜或镀锌钢丝帘线或绳的专用粘合促进剂,可以单独用于高性能钢丝子午线轮胎、高负荷钢丝输送带和高压钢丝胶管的制造。目前,在国内外广泛使用的钴盐品种有环烷酸钴、硬脂酸钴、新癸酸钴和硼酰化钴。

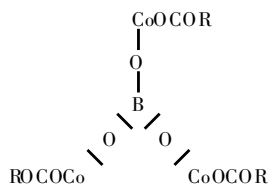
我国生产的钴盐产品 RC 系列的技术特征见表 2。

表 2 我国钴盐粘合促进剂 RC 系列的技术特征			
钴盐	牌号	钴质量 分数	化学结构
环烷酸钴	RC-N10	0.100	$(C_nH_{2n+1}COO)_2Co +$ $(C_nH_{2n-3}COO)_2Co$
	RC-N12	0.120	$(C_nH_{2n+1}COO)_2Co +$ $(C_nH_{2n-3}COO)_2Co$
硬脂酸钴	RC-S95	0.095	$(C_{17}H_{35}COO)_2Co$
新癸酸钴	RC-D20	0.020	$[C_5H_8(CH_3)_2C_2H_5COO]_2Co$
硼酰化钴	RC-B11	0.110	RC-B16+ 活性填料
	RC-B16	0.155	$[C_5H_8(CH_3)_2(C_2H_5)COOCo]_3B$
	RC-B23	0.225	$[C_5H_8(CH_3)_2(C_2H_5)COOCo]_3B$

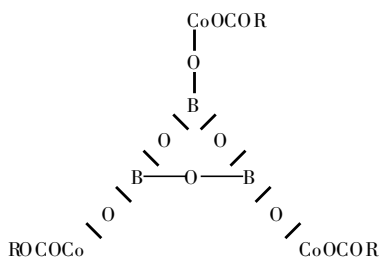
黄铜复合制品,选择具有合适铜锌比的镀黄铜金属骨架材料也是必要的。

4.5.4 硼酰化钴的耐腐蚀性

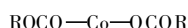
硼酰化钴和普通癸酸钴、环烷酸钴、硬脂酸钴等二酸钴的分子结构见图 15。硼酰化钴的酸/钴摩尔比为 1, 而二酸钴为 2。显然, 在含等量金属钴的胶料中, 二酸钴的成酸或成盐的羧基浓度为硼酰化钴的 2 倍, 因此硼酰化钴具有优异的耐腐蚀性。



(a) 星形结构



(b) 三角形结构



(c) 二酸钴的分子结构

图 15 钴盐粘合促进剂的分子结构

通过加热测定含钴盐的丁醇/水溶液对定量镀黄铜钢丝的质量损失率可知, 环烷酸钴的腐蚀速率是硼酰化钴的 3 倍。其原因在于星形或三角形结构的硼酰基都具有两性作用, 在热激发下, 解离出来的硼酰基“沉淀”在镀黄铜或镀锌钢丝的周围胶料中, 吸收酸或碱性介质、盐分或水分, 可以使胶料的 pH 值保持为 7~9, 具有缓冲剂和抑制剂的作用, 从而阻止腐蚀作用的发生。

5 白炭黑在粘合中的作用^[1, 13]

5.1 白炭黑的化学结构

白炭黑的分子式是 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。白炭黑

粒子实际上是通过氢键作用相互吸附在一起的聚集结构,并具有三维点阵的结构性。其聚集态的形成机理见图 16。

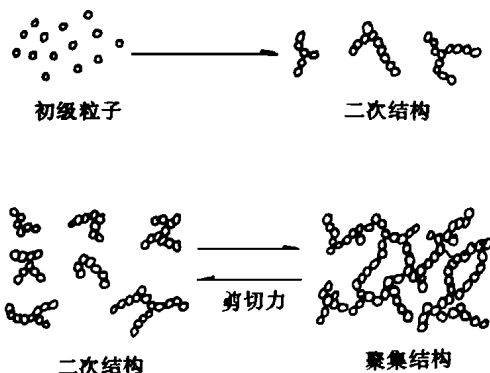


图 16 白炭黑的形态变化机理

从白炭黑粒子表面化学模型知道,其表面有硅氧烷结构、间隔羟基结构和相邻羟基结构。实际上,白炭黑粒子表面是一个反应活性很强的以硅烷醇结构为特征的酸性表面,见图 17 和 18。

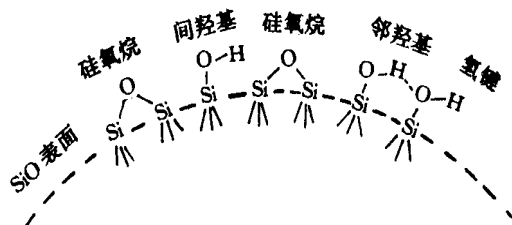


图 17 白炭黑粒子的表面化学模型

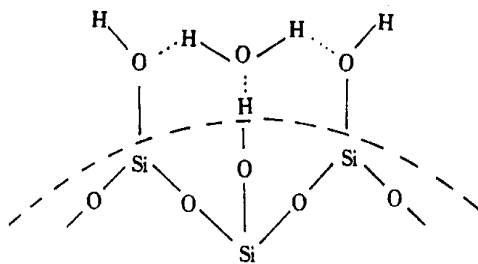


图 18 白炭黑粒子表面的氢键作用

5.2 白炭黑在粘合中的作用

白炭黑对橡胶与镀黄铜钢丝或纤维织物的粘合作用可以从试验看出。

在加白炭黑的胶料中,使白炭黑粉料表面吸附 3% ~ 10% 的水。结果发现,尽管各个胶料的含水量有很大的差别,但是橡胶与镀黄铜钢丝的粘合力却无多大差别。其原因在于:水分吸附于白炭黑粒子的活性表面,与硅烷醇产

生氢键作用,最终以化学态水的形式存在.由于这种氢键作用将水束缚并均匀分布于整个胶料中,因此大大减少了水在橡胶与镀黄铜钢丝之间界面上富集,阻止了水对粘合结构的破坏.

与之相反,在不加白炭黑的胶料中,尽管水的质量分数只有 0.004,但却使粘合强度大幅度下降.这是由于水分大部分是以游离态存在,而且富集在橡胶与镀黄铜钢丝之间的界面上,产生催化作用,形成了若干活性物质,一方面与界面胶料中的硫黄反应,另一方面又与铜反应生成不起粘合反应的硫化铜,因此导致了橡胶与镀黄铜钢丝的粘合力下降.

另外,在进行 XPS 法(X-衍射光谱法)试验时,用氩离子轰击含 HRH 体系粘合剂的胶料与镀黄铜钢丝的粘合界面时发现,干胶料和水质量分数为 0.01 的湿胶料经过硫化反应后,两者的界面层的组成和厚度都发生了极大的变化.湿胶料界面层的厚度为干胶料的 6 倍,并且界面上没有或很少有硫化锌生成,而是形成了大量的氧化锌.同时,还观察到铜、锌和硫在干或湿胶料中的电子束缚能差异较小.这就说明,在湿胶料中水的净效应表现为所生成的大量氧化锌对界面层起了增厚的作用.对两种胶料界面层的反应产物及其厚度的分析结果如下:

胶料	反应产物	厚度/nm
干胶料	ZnS, Cu_xS	100
湿胶料	ZnO, Cu_xS	600

显然,在湿胶料中,锌与水的反应活性超过了锌与硫的,结果没有生成硫化锌,胶料中的水分在黄铜镀层表面生成大量氧化锌,并增加了界面层的厚度.湿胶料形成的 $ZnO-Cu_xS$ 界面层的抗张力比干胶料形成的 $ZnS-Cu_xS$ 界面层低.这就是胶料与镀黄铜钢丝粘合强力随胶料中水分增多以及随界面层厚度增大而降低

的原因.

以上试验事实证明,白炭黑因氢键作用可以将胶料中游离态水吸附生成化学态水,阻止水对粘合结构的破坏,从而增进了橡胶与镀黄铜钢丝或纤维织物的粘合作用.

白炭黑因具有弱酸性还是 HRH 发生粘合反应的催化剂.

参考文献

1 Kaelble D H. Rheology of adhesion. Rubber Chem. and Technol , 1972, 45(6): 1 604

2 Skeist I. Handbook of adhesive technology and application. New York: Van Nostrand Reinhold Co. , 1990. 661

3 杨玉昆, 廖增琨, 余元照, 等. 合成胶粘剂. 北京: 科学出版社, 1985. 22~31

4 王孟钟, 黄应昌. 胶粘剂应用手册. 北京: 化学工业出版社, 1987. 22~27

5 Nichols M J, Ohm R F. Compounding for elastomer adhesion , Part I . An alternative for hexamethylenetetramie in the HRH adhesion system. Rubber Chem. and Technol , 1970, 49(2): 409

6 蒲启君, 吴锦伟, 李花婷, 等. 预分散型新的 R 系列间-甲体系粘合剂的研究与粘合试验. 橡胶工业, 1996, 43(12): 716

7 常州曙光化工厂, 北京橡胶工业研究院. 新型粘合剂 A、RS 和 RL 的应用. 橡胶工业, 1976(6): 44

8 北京橡胶工业研究院. 橡胶和尼龙帘线直接粘合机理的探讨. 橡胶工业, 1977(6): 17

9 Cunningham W K, Hart D R. Evaluation of resotropin as an adhesion promoter for use with brassed steel wire cord. Rubber Chem. and Technol , 1975, 48(2): 346

10 蒲启君, 严忠庆, 赵忠礼, 等. 钴盐粘合剂 RC 系列的特性及其应用. 橡胶工业 1991, 38(5): 260

11 Ooij W J V. Fundamental aspects of rubber adhesion to brass-plated steel tire cords. Rubber Chem. and Technol , 1979, 52(3): 605

12 Ooij W J V. Mechanism and theories of rubber adhesion to steel tire cords. An Overview, 1984, 57(3): 421

13 Ooij W J V. Mechanism of rubber-brass adhesion. Part 1: X-ray photoelectron spectroscopy study of the rubber-to- brass interface. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1997, 30(10): 739

收稿日期 1999-05-05