

丁苯吡胶乳和羧基丁苯吡胶乳的技术概况

陆书来¹, 张溯燕¹, 薛 秀²

(1. 中国石油吉林石化公司 研究院, 吉林市 132021; 2. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

摘要: 介绍了丁苯吡胶乳(VPL)和羧基丁苯吡胶乳的聚合配方、聚合工艺、聚合方法、产品性能及其 RFL 浸渍液的配制和在胶帘线中的应用。VPL 和羧基丁苯吡胶乳是化学纤维与橡胶粘合的高性能胶粘剂。不同制品、不同工艺、不同应用场合采用不同的 VPL 和羧基丁苯吡胶乳聚合配方、聚合方法及 RFL 浸渍液配合技术。羧基丁苯吡胶乳能提高聚酯帘线的耐热粘合性; 其 RFL 浸渍液适用于浸渍子午线轮胎聚酯帘线。

关键词: 丁苯吡胶乳; 羧基丁苯吡胶乳; 胶乳聚合; 胶粘剂; RFL 浸渍液; 帘线

中图分类号: TQ331. 4⁺99; TQ433. 4⁺39 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2002)11-0698-06

丁苯吡胶乳(VPL)是由丁二烯(BD)、苯乙烯(ST)和 2-乙烯基吡啶(2-VP)通过乳液聚合制成的三元共聚物水分散体。由于吡啶环上氮原子的极性, 使得 VPL 与合成纤维的粘合性显著优于天然胶乳和其它合成胶乳。各种胶乳与人造丝和涤纶纤维的相对粘合强度见表 1。

表 1 各种胶乳的相对粘合强度

胶乳种类	相对粘合强度	
	人造丝	涤纶纤维
VPL	100	100
高温聚合丁苯胶乳	60	45
天然胶乳	75	55
低温聚合丁苯胶乳	85	70
高温聚合丁苯胶乳/VPL(共混比 80/20)共混胶乳	95	80

注: 各种胶乳配制成间苯二酚-甲醛-胶乳(RFL)浸渍液(RF树脂量一定)并以 VPL 的 RFL 浸渍液粘合强度为 100 计。

VPL 广泛用作轮胎、胶带、胶管等骨架材料——纤维帘线、帘布和线绳等的浸胶胶粘剂, 是橡胶-纤维复合制品不可缺少的配套材料。目前, 有 10 多个国家的 20 余家公司生产数十种牌号的 VPL, 全世界 VPL 的总产量已近 20 万 t·a⁻¹。

我国帘线产量和 VPL 需求量正迅速增大, 1995 年帘线产量为 14. 5 万 t, 相应的 VPL 需求

量为 1. 75 万 t; 1998 年帘线产量为 20 万 t, 相应的 VPL 需求量为 2. 5 万 t。

我国早在 20 世纪 60 年代中期就开展了 VPL 的技术开发, 先后开发成功了低速浸胶(浸渍速度 20 ~ 30 m·min⁻¹)和高速浸胶(浸渍速度 70 ~ 80 m·min⁻¹) VPL, 并分别于 1978 和 1993 年通过原化工部鉴定。目前, 高速浸胶 VPL 已在山东淄博合力化工有限公司等几家公司实现了工业化生产, 总生产能力约为 1 万 t·a⁻¹。同时, 高速浸胶 VPL 的工业化产量达到 1 万 t·a⁻¹及 VPL 新产品开发已列入国家“十五”发展规划, 在短期内我国 VPL 的生产和应用将会有长足的进步。

1 VPL

1. 1 聚合用单体

VPL 生产所用的单体是 BD, ST 和 2-VP。其中, BD 和 ST 是合成橡胶用一般单体, 2-VP 是合成 VPL 专用单体。表 2 示出了 VPL 聚合用单体的主要物化指标。

1. 2 聚合用助剂

VPL 聚合的常用助剂有: ①阴离子型乳化剂: 松香酸钾或松香酸钾与脂肪酸钠的混合液; ②助乳化剂(扩散剂或分散剂): 萘磺酸钠甲醛缩合物; ③引发剂: 过硫酸钾或过硫酸铵; ④相对分子质量调节剂: 叔十二碳硫醇; ⑤电解质: 氯化钾; ⑥络合剂: 乙二胺四乙酸四钠盐; ⑦终止剂: 对苯二

作者简介: 陆书来(1969-), 男, 山东梁山县人, 中国石油吉林石化公司研究院工程师, 天津大学在读博士生, 主要从事乳液聚合和聚合物乳液的研究开发工作。

表 2 聚合用单体的主要物化指标

单 体	指 标
BD	
纯度/ %	> 99. 0
阻聚剂质量分数× 10 ⁶	40 ~ 70
过氧化物质量分数× 10 ⁶	< 5
羰基质量分数× 10 ⁶	< 50
乙炔质量分数× 10 ⁶	< 300
二聚物质量分数× 10 ⁶	< 0. 2
ST	
纯度/ %	> 99. 5
折光指数(25 ℃)	1. 534 5
阻聚剂质量分数× 10 ⁶	10 ~ 16
聚合物质量分数× 10 ⁶	< 10
外观	清澈液状
2-VP	
纯度/ %	> 98. 0
折光指数(25 ℃)	0. 546 0
阻聚剂质量分数× 10 ⁶	950 ~ 1 050
水分质量分数× 10 ²	< 0. 5
聚合物质量分数	0

酚等。

1.3 聚合配方

Mighton 早在 1951 年就获得了浸渍纤维用的乙烯基吡啶胶乳聚合配方及使用方法专利^[1]，其配方为：BD 75，2-VP 25，油酸钠 4，分散剂 NF 1，氢氧化钠 0.5，过硫酸钾 1，铁氰化钾 0.1，水 150；苯胺类防老剂[聚合反应(40 ℃)进行 20 h(总固形物质量分数达 0.40)后加入] 2 份。

1.4 聚合工艺

VPL 的聚合工艺一般为间断(分批)聚合工艺，即按聚合配方，将所需的单体和助剂分批从贮罐(槽)送入聚合釜后在搅拌和设定的温度下分段进行聚合反应；当单体转化率(聚合率)达到 95% 以上时，加入终止剂停止聚合反应。

聚合反应分为低温(5 ~ 10 ℃)和高温(50 ~ 60 ℃)聚合反应。目前，除国外个别牌号产品采用低温聚合法生产外，绝大多数牌号产品采用高温聚合法生产。高、低温聚合法的主要区别在于聚合所用的引发剂不同。高温聚合法采用过硫酸盐(如过硫酸钾)作引发剂，低温聚合法采用氧化-还原体系化合物(如铁螯合剂、有机过氧化氢)作引发剂。另外，高温聚合转化率较低温聚合高，结果重复性好。

1.4.1 聚合反应动力学

对 BD/ST/2-VP 并用比为 70/15/15、用过硫酸钾作引发剂的 VPL 聚合研究表明^[2]，在聚合反应初期，聚合速度与乳化剂质量分数的 0.6 次方、引发剂质量分数的 0.39 次方成正比，基本符合 Smith-Ewart 理论(该理论的相应值分别为 0.60 和 0.40)；在聚合反应后期，聚合速度与引发剂质量分数的 0.26 次方成正比，与理论发生偏离。这是由于 2-VP 单体的亲水性较大，对均相成核过程有一定影响，胶束消失后生成约占粒子总数 13% 的新粒子造成的。图 1 是典型的 VPL 聚合动力学曲线。

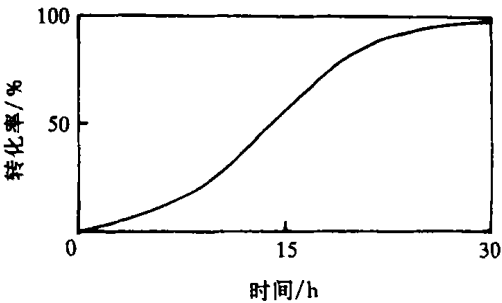


图 1 典型的 VPL 聚合动力学曲线

电解质对聚合反应速度的影响与乳化剂质量分数有关，乳化剂质量分数越小，电解质对聚合反应速度的影响越大；乳化剂质量分数大时，电解质对聚合反应速度的影响几乎表现不出来。在具体的聚合过程中，在反应初期，电解质使反应速度加快；而在反应后期，反应速度明显减慢。

Kenzo UENO 等^[2]由试验得此系统聚合反应表观活化能平均值为 66.88 kJ·mol⁻¹。按基本配方，聚合反应速度常数 k_p 在 60 ℃时为 101.5 L·(mol·s)⁻¹，40 ℃时为 25.2 L·(mol·s)⁻¹，共聚前频率因子约为 1.6×10¹¹。

1.4.2 工艺流程

VPL 生产装置通常由单体贮存、化学品溶液配制、聚合、脱气、胶乳整理、成品贮存及装运等设备单元组成。国外一般采用 SBR 或 NBR 生产装置生产 VPL，故 VPL 的生产工艺与 SBR 和 NBR 基本相同。

1.5 聚合方法

对 VPL 的研究以前大多集中在聚合配方和聚合助剂的选择上，近年来已转向开发新的聚合

工艺和 VPL 新品种。

1.5.1 乳化剂和水分批加入聚合法

日本瑞翁公司采用乳化剂和水分批加入聚合法生产 VPL。具体操作过程是:在并用比为 70/15/15 的 BD/ST/2-VP 并用体系中,将乳化剂和水分 4 次加入,即在聚合开始时(60 ℃)加入 2 份松香酸钾和 90 份水,单体转化率达到 40%时加入 1 份松香酸钾和 5 份水,单体转化率达到 60%时加入 1 份松香酸钾和 3 份水,单体转化率达到 80%时加入 2 份松香酸钾和 6 份水,单体转化率达到 95%时终止反应,完成 VPL 的制备。

1.5.2 种子聚合法

种子聚合法在乳液聚合中已进入工业化实用阶段。用种子聚合法可制得单分散、粒径大且均匀的胶乳。此法是先一种或几种单体聚合出种子胶乳,然后再用少量种子胶乳与单体进行聚合反应,以制备出具有核壳结构粒子的胶乳。

1.5.3 二段聚合法

二段聚合法也称互穿网络聚合法。这种方法是先使第一部分单体聚合生成相当数量的共聚物粒子,然后加入一定量的第二部分单体并搅拌,使共聚物粒子被第二部分单体液滴溶胀、吸收;第二部分单体引发聚合反应生成的共聚物粒子和第一部分单体生成的共聚物粒子交织在一起,形成具有复杂结构的共聚物粒子。

1.5.4 特殊粒子结构 VPL 聚合法

目前,VPL 的主导产品仍然是传统的细颗粒热聚胶乳,但新聚合工艺的出现使得特殊粒子结构 VPL,如粗粒 VPL、异形结构 VPL(同时存在“萨拉米香肠”和网状等多层结构)、核壳结构 VPL 等也有较大发展,从而适应了提高纤维与橡胶粘合性能,特别是热粘合性能要求。

1.6 产品性能

不同生产厂家的 VPL 性能有较大差别。现将几种商品 VPL 性能指标列于表 3,以便进行比较。

1.7 产品应用

VPL 是很好的浸胶胶粘剂,特别适用于与橡胶粘合的化学纤维浸渍,是轮胎、输送带、传动带等橡胶制品纤维骨架材料不可缺少的粘合浸渍材料。使用时,先将 VPL 与间苯二酚、甲醛水溶液

表 3 几种商品 VPL 性能指标

项 目	Nipol 2518FS	Pyratex	JSR0650	Bunatex
总固形物质量				
分数	0.406	0.418	0.410	0.400
pH 值	10.2	9.1	10.6	11.9
粘度/ (mPa·s)	24.9	29.8	17.8	14.6
表面张力/ (mN·m ⁻¹)	54.5	52.6	50.3	52.6
冻融稳定				
性(-5 ℃)	不冻	冻结	不冻	冻结
粒径/nm	82.1	86.3	102.0	107.6
门尼粘度*	35.5	43.3	63.0	39.7
起泡高度/%	100	102	122	125
凝胶质量分数	0.60	0.01	0.69	0.70
VP 质量分数	0.142	0.128	0.144	0.880

注: *ML(1+4)100 ℃。

按一定比例配制成 RFL 浸渍液,再用浸渍液浸渍纤维和帘布,浸渍后的纤维和帘布干燥后与橡胶复合制成各种制品。

RFL 浸渍液的配制方法是:将间苯二酚和甲醛配制成酚醛母液,在室温下静置熟成 6~8 h 后,混入 VPL,静置 12~24 h 使用。VPL 的典型 RFL 浸渍液配方见表 4。

国内在帘线生产中使用 VPL 的企业很多,主要有中国神马集团有限责任公司、上海化纤十一厂、上海化纤十四厂、北京合成纤维厂、浙江慈溪

表 4 典型的 RFL 浸渍液配方

项 目	浸渍纤维	
	人造丝	锦纶纤维
酚醛母液		
间苯二酚用量/份	11	11
甲醛用量/份	6	6
氢氧化钠用量/份	0.3	0.3
合计/份	17.3	17.3
总固形物质量分数	0.05	0.05
pH 值	7~7.5	7~7.5
胶乳浸渍液		
VPL 用量/份	20	100
丁苯胶乳用量/份	80	0
酚醛树脂母液		
用量/份	17.3	17.3
氨水(质量分数 0.28)用量/份	0	11.3
总固形物质量		
分数	0.120	0.120
pH 值	8~8.5	10~10.5

帘子布厂、徐州帘子布厂、泰州帘子布厂、牡丹江纺织厂、陕西国棉九厂、青岛国棉二厂、无锡太极集团、湖北化纤厂、苏州宏达帘子布厂、湖南岳阳集团、广东开平帘子布厂、无锡太湖帘子布厂和无锡三力帘子布厂等。

2 羧基丁苯吡胶乳

羧基丁苯吡胶乳是在 BD, ST, 2-VP 三元共聚物中再引入一种或几种含羧基的化合物作第四单体所得到的四元或多元共聚物胶乳。

近年来, 由于聚酯纤维尺寸稳定性好、伸展度小和性能/ 价格比高而被广泛用作轮胎, 特别是子午线轮胎帘线。然而, 由于聚酯帘线与橡胶的粘合强度随着轮胎行驶里程的提高而逐渐降低, 因此聚酯帘线很难用于载重轮胎上。羧基丁苯吡胶乳由于既有羧基基团, 又有吡啶基团, 能够生成氢键而形成交联网状结构, 因而提高了聚酯纤维的热粘合强度, 因此近年来发展较快。

国外自 20 世纪 80 年代甚至 70 年代就开始了羧基丁苯吡胶乳的生产和应用技术研究工作, 并已有多项技术获得专利^[3~14], 而国内目前还没有这方面的研究报道。

2.1 羧基丁苯吡胶乳改善聚酯帘线热粘合性能的机理³⁾

聚酯帘线热粘合性能差是橡胶中含有的胺化合物通过胶粘剂层从橡胶部分迁移到聚酯部分而引起聚酯酯键胺解的缘故, 因此从理论上讲, 如果胶粘剂层能够起到阻止胺化合物从橡胶层迁移到聚酯层的作用, 那么聚酯帘线的热粘合性能就能改善。

2.1.1 羧基丁苯吡胶乳的特性

用电导滴定法测定羧基丁苯吡胶乳和 VPL 粒子表面官能团, 结果见表 5。从表 5 看出, VPL 不含羧基基团。

羧基丁苯吡胶乳和普通 VPL 的粒子结构模

型如图 2 所示。

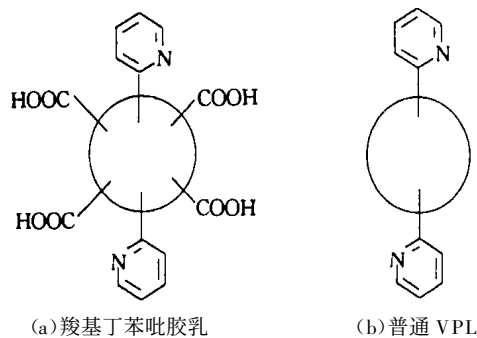


图 2 胶乳粒子结构模型

2.1.2 羧基和吡啶基基团形成的交联网状结构

羧基丁苯吡胶乳的羧基基团与吡啶基基团形成的交联网状结构如图 3 所示。由于羧基丁苯吡胶乳的交联点比 VPL 多得多(普通 VPL 由于不含羧基基团而几乎没有交联点), 同时羧基基团和吡啶基团会形成氢键, 因此羧基丁苯吡胶乳具有更大的阻止胺化合物迁移的能力。

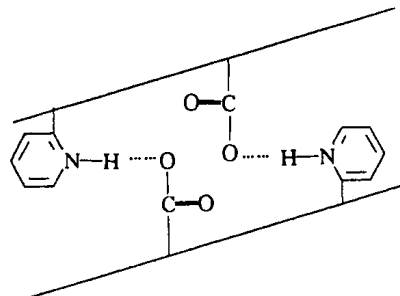
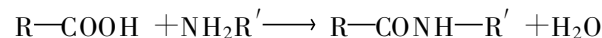


图 3 羧基丁苯吡胶乳的交联网状结构

2.1.3 羧基丁苯吡胶乳对聚酯的保护机理

羧基丁苯吡胶乳能够与胺反应, 阻止其侵入聚酯帘线; 同时, 羧基基团与吡啶基基团形成的交联网状结构能有效阻止胺化合物渗透通过胶粘剂层, 大大减弱胺导致的聚酯酯键胺解, 从而改善了聚酯帘线的热粘合性能。羧基与胺的化学反应式如下:



2.2 聚合方法

羧基丁苯吡胶乳的聚合在酸性介质(pH 值为 2~4)中进行, 因此聚合用乳化剂大多采用阴离子型乳化剂, 如烷基芳基磺酸盐、烷基磺酸盐、烷基硫酸盐和聚氧乙烯烷基醚等。这些乳化剂在酸性介质中不会失活, 所得的胶乳稳定性好。

表 5 乳液粒子表面的官能团浓度

胶乳类型	mmol·(100 g) ⁻¹	
	羧基	吡啶基
羧基丁苯吡胶乳	60	30
普通 VPL	0	30

2.2.1 一段聚合法

日本瑞翁公司^[4,5]用聚氧乙烯月桂基醚作乳化剂,采用一段聚合法,用表 6 所示的单体配合在 50℃下聚合至单体转化率 95%制得羧基丁苯吡胶乳。生产中,除调节剂在聚合开始和单体转化率 50%时分批加入外,单体和其它助剂均在聚合开始时一次加入聚合釜中,所得胶乳的粘合性能见表 6。从表 6 可以看出,羧基丁苯吡胶乳对提高聚酯帘线热粘合强度有明显效果,但对初始粘合强度的影响与不含羧基的 VPL 无明显差别。

表 6 羧基丁苯吡胶乳的单体配合及粘合性能

项 目	试验号			
	1	2	3	4
BD 用量/份	70	70	70	70
ST 用量/份	15	9	9	7
2-VP 用量/份	15	15	15	15
丙烯酸用量/份	0	0	6	0
甲基丙烯酸用量/份	0	6	0	4
衣康酸用量/份	0	0	0	4
聚酯帘线初始粘 强度 ¹⁾ /(kN·m ⁻¹)	15.5	15.7	15.7	15.6
聚酯帘线热粘 强度 ²⁾ /(kN·m ⁻¹)	9.8	13.8	14.2	14.0

注:1)硫化条件为 150℃×30 min;2)硫化条件为 170℃×90 min。帘线用 RFL 浸渍液浸渍。

住友瑞加塔克公司^[6]用聚氧乙烯月桂基醚作乳化剂,按 BD 45、ST 36、2-VP 11.5、丙烯腈 6、衣康酸 0.5、丙烯酸 1 的单体配合,采用一段聚合并分 2 次加入调节剂的方法,在 50℃下聚合制得羧基丁苯吡胶乳。用该胶乳配制的 RFL 浸渍液,可使聚酯帘线的初始粘合强度达到 19.2 kN·m⁻¹,热粘合强度达到 16.9 kN·m⁻¹。该公司^[7]用相对分子质量为 1 000~5 000 的具有特殊结构的齐聚物作乳化剂,采用一段聚合法制得羧基丁苯吡胶乳。用该胶乳 RFL 浸渍液浸渍的聚酯帘线热粘合性能优良。该胶乳的单体配合和粘合性能见表 7。

2.2.2 种子聚合法

日本瑞翁公司^[8]用十二烷基硫酸钠作乳化剂,采用种子聚合法制得的粒子表面羧基含量较大的羧基丁苯吡胶乳可使聚酯帘线的热粘合强度从 10.0 kN·m⁻¹提高到 14.0 kN·m⁻¹。该种子胶乳聚合的单体配合为:BD 30、ST 9、甲基丙

表 7 胶乳单体配合及粘合强度

项 目	试验号	
	1	2
BD 用量/份	70	62
ST 用量/份	15	15
2-VP 用量/份	15	15
丙烯腈用量/份	0	5
衣康酸用量/份	0	3
齐聚物 A 用量/份	4	0
齐聚物 B 用量/份	0	3
聚酯帘线初始粘 合强度 ¹⁾ (kN·m ⁻¹)	18.5	18.5
聚酯帘线耐热粘 合强度 ²⁾ (kN·m ⁻¹)	12.3	13.4

注:1)硫化条件为 140℃×45 min;2)硫化条件为 170℃×90 min。帘线用 RFL 浸渍液浸渍。

烯酸 1;聚合条件为 60℃×15 h(单体转化率 60%)。在聚合完的种子胶乳中加入 40 份 BD、5 份 ST 和 15 份 2-VP,在 60℃下继续聚合至单体转化率 95%终止反应。

2.2.3 二段聚合法

住友瑞加塔克公司^[9]用十二烷基苯磺酸钠作乳化剂,采取二段聚合法,即先将 BD、ST 和含羧基的单体进行一段聚合,然后再在此胶乳中加入 ST 和 2-VP 进行二段聚合,制得的胶乳及其 RFL 浸渍液稳定性好,并可大幅度地提高各种纤维与橡胶的粘合强度。其单体配合为:一段:BD 70、ST 28、丙烯酸 1.5、富马酸 0.5;二段:ST 60、2-VP 40。聚合在 50℃下进行,单体转化率达到 95%。该胶乳使聚酯帘线的初始粘合强度达到 17.6 kN·m⁻¹,热粘合强度达到 12.3 kN·m⁻¹。该公司^[10]用聚氧乙烯月桂基醚作乳化剂,采用二段聚合法制备羧基丁苯吡胶乳的具体过程是:第一段按 BD 70、ST 15、2-VP 15 的单体配合共聚;第二段加入 15 份丙烯酸/ST(共混比 80/20)共混物,在 50℃条件下聚合至单体转化率 97%。RFL 浸渍液浸渍的聚酯帘线初始粘合强度为 17.5 kN·m⁻¹,热粘合强度为 12.3 kN·m⁻¹。

2.2.4 胶乳混合法

住友瑞加塔克公司^[11]用松香酸皂作乳化剂,采用一段聚合法分别制得 VPL 和羧基丁苯胶乳,即 VPL 按 BD 70、ST 15、2-VP 15 的单体配合在 50℃下聚合而成;羧基丁苯胶乳按 BD 55、

ST 37, 衣康酸 8 的单体配合在 50 °C 下聚合而成, 然后按照适当的比例将两种胶乳混合使用。用并用比为 70/30 的 VPL/羧基丁苯胶乳混合胶乳配制 RFL 浸渍液, 可使聚酯帘线的初始粘合强度达到 $18.5 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$, 热粘合强度达到 $15.8 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

日本瑞翁公司^[12]的胶乳混合方法是, 采用 50 份 BD/ST/2-VP/甲基丙烯酸(共混比为 70/14/15/1)单体共混物共聚, 所得共聚物混合 50 份丁苯吡胶乳, 浸渍该胶乳 RFL 浸渍液的聚酯帘线热粘合强度明显提高。

2.3 RFL 浸渍液浸渍技术

2.3.1 瑞翁公司

日本瑞翁公司^[13, 14]采用的 RFL 浸渍液浸渍技术是: 在 333.5 份水中加入间苯二酚 16.6 份, 甲醛水溶液(质量分数 0.37)14.6 份, 氢氧化钠 1.3 份, 在 25 °C 下搅拌反应 2 h, 然后加入 100 份羧基丁苯吡胶乳, 在 25 °C 下搅拌反应 20 h, 再加入 30 份二异氰酸酯, 得到固形物质量分数为 0.20 的 RFL 浸渍液。该公司^[8]还采用如下的 RFL 浸渍液浸渍配合: 胶乳 100; 间苯二酚 5.6; 甲醛水溶液(质量分数 0.37) 146; 间苯二酚-4-氯酚-甲醛树脂 30。

2.3.2 住友瑞加塔克公司

住友瑞加塔克公司^[9, 10]用于浸渍聚酯帘线的 RFL 浸渍液制备方式为: 在 333.5 份水中加入氢氧化钠 1.3 份, 间苯二酚 16.6 份, 甲醛水溶液(质量分数 0.37)14.6 份, 在 25 °C 下搅拌反应 2 h 得到 RF 树脂; 然后, 在 100 份胶乳中加入 RF 树脂 23.3 份, 在 25 °C 下反应 20 h 后, 加入 2,6-双(2',4'-二羟苯基亚甲基)-4-氯酚 35 份, 再用水将总固形物质量分数调节至 0.15。

3 结语

VPL 作为帘线浸胶的专用粘合材料已有几十年的发展历史。新型帘线的不断出现和浸胶技术的不断进步, 必将带动 VPL 进一步发展。羧基丁苯吡胶乳作为 VPL 的一个新品种, 为聚酯帘线使用范围的进一步扩大提供了可能。我国 VPL 的生产规模和技术水平及羧基丁苯吡胶乳的技术

开发与国外相比有一定的差距, 因此胶乳和帘线的研究、生产和应用部门应该携起手来, 为我国 VPL 生产技术、帘线浸胶技术和橡胶工业的发展共同努力。

参考文献:

- [1] Mighton C J. Adhesion of rubber with cord, metal etc[P]. USA: US 2 561 215, 1951-07-17.
- [2] Kenzo UENO, Susumn ABN. Kinetic studies of emulsion polymerization of diene type vinylpyridine latex[J]. Journal of the Chemical of Japan, 1965, 68(2): 401-408.
- [3] Hiroshi Hisaki, Souichi Suzuki. Properties of a new carboxylated VP-latex on the adhesion of PET tire cord to rubber[J]. Rubber World, 1989, 201(2): 19, 22-24.
- [4] Hiroshi Kuki, Masayoshi Sekiya. Adhesives for tire cord[P]. JPN: JP 6 126 629, 1984-07-17.
- [5] Hiroshi Kuki. Adhesives for tire cord[P]. JPN: JP 6 126 630, 1986-02-05.
- [6] Yasushi Toyoda, Saburo Mitsushiba. Vinylpyridine copolymer latex-containing adhesive compositions for bonding rubber to fibers[P]. JPN: JP 02 263 883, 1990-10-26.
- [7] Yasushi Toyoda, Saburo Mitsushiba, Takashi Takenaka. Adhesive for bonding rubber to fibers[P]. JPN: JP 01 174 580, 1989-07-11.
- [8] Hiroshi Hisaki, Katsuo Hagiwara, Yasuhiro Nakano, *et al.* Diene copolymer latex adhesives for bonding fibers to rubber[P]. JPN: JP 6 270 411, 1987-05-27.
- [9] Yosushi Toyoda, Saburo Mitsushiba, Toshitaka Nishioka. Adhesive for reinforcing in rubber compositions[P]. JPN: JP 6 381 184, 1988-04-12.
- [10] Yasushi Toyoda, Saburo Mitsushiba, Toshitaka Nishioka *et al.* Adhesive for bonding rubbers and fibers[P]. JPN: JP 63 125 587, 1988-05-28.
- [11] Yasushi Toyoda, Saburo Mitsushiba, Toshitaka Nishioka. Adhesive compositions for bonding rubbers and polyester fibers[P]. JPN: JP 0 102 283, 1989-04-11.
- [12] Hiroshi Kuki, Yasuhiro Nakano, Satorn Takinami. Latex compositions as adhesives for rubbers and fibers[P]. JPN: JP 02 151 640, 1990-06-11.
- [13] Hiroshi Hisaki, Katsuo Hagiwara, Yasuhiro Nakano, *et al.* Adhesive compositions for rubber and fibers[P]. JPN: JP 6 239 679, 1987-02-20.
- [14] Hiroshi Kuki, Katsuo Hagiwara, Yasuhiro Nakano, *et al.* Bonding of polyester fibers to rubber[P]. JPN: JP 62 149 982, 1985-10-20.

收稿日期: 2002-05-22