

国产丁苯吡胶乳的性能与应用

薛 秀¹, 陆书来²

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

摘要:介绍丁苯吡胶乳(VPL)的主要性能指标及其检测方法, 分析 VPL 应用技术中粘合强度的影响因素。指出了国产 VPL 应用过程中常见的问题。国产 VPL 高质量产品达到国际先进水平, 但存在产品质量和生产工艺波动问题。目前国产 VPL 产量仅占需求量的 20% 左右。

关键词:丁苯吡胶乳; 浸胶技术; 粘合强度

中图分类号: TQ331.4⁺6 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2004)11-0665-05

丁苯吡胶乳(VPL)是以丁二烯、苯乙烯和 2-乙烯基吡啶为主要原料通过乳液聚合制成的三元共聚水分散体, 1951 年由 Mighton C J 研制成功^[1]。半个多世纪以来, VPL 发展迅速, 在轮胎帘布和各种管带骨架纤维的浸胶领域得到广泛应用。到目前为止, 还没有更好更经济的其它产品可以取代 VPL。

VPL 的发展与轮胎帘布的演变有密切关系。对于早期使用的棉帘线, 天然胶乳(NRL)或丁苯胶乳(SBRL)通过机械粘合就可以达到使用要求。随着轮胎质量的提高, 棉帘线早已被优良的化学纤维帘线, 例如锦纶、聚酯和芳纶等所取代, NRL 或其它胶乳已不能满足相应的粘合力要求。由于引入了吡啶极性基团, 使得 VPL 与合成纤维的粘合性显著优于 NRL 和其它合成胶乳, 例如 VPL 取代 NRL 或 SBRL 作为浸渍液(RFL)的胶乳组分时, 可使人造丝与橡胶的粘合力提高 0.5~0.7 倍, 锦纶提高近 2 倍^[2]。

1 VPL 的应用技术

1.1 VPL 的主要性能指标及其检测方法

VPL 的主要性能指标包括总固形物的质量分数、粘度、表面张力、机械稳定性、化学稳定性、泡沫高度和 H 抽出力。在 VPL 各项性能指标

中, 粘度和表面张力一般不直接影响使用性能, 或者说对使用性能影响较小, 而其它指标则直接影响浸胶的工艺和质量, 例如 VPL 的机械稳定性和化学稳定性好, 浸胶过程就不会出现凝胶粘辊等不良现象; 泡沫高度小、消泡快, 就不会出现浸胶液外溢的现象。因此, 准确控制和合理调整产品的各项指标非常重要。

在上述 VPL 的各项性能指标中, 机械稳定性、化学稳定性、泡沫高度和 H 抽出力是 VPL 产品的主要应用指标。前 3 项是 VPL 产品满足帘线浸胶工艺要求的条件和基础, 第 4 项则用于 VPL 产品应用性能的评价。因此, 建立和健全各项指标的检测方法, 对 VPL 的生产和应用都是十分必要的。各项指标的检测方法有些可参照相应的国家标准, 有些尚无统一标准。本文结合北京橡胶工业研究设计院(以下简称北京橡胶院)的检测方法予以介绍。

(1) 机械稳定性

机械稳定性按 GB 2955—1982 的规定进行检测, 主要仪器是马隆式机械稳定性仪。

(2) 化学稳定性

VPL 样品按相应的浸胶工艺和浸胶配方配成 RFL 浸胶液, 熟化 12 h 后, 过滤掉上浮物, 然后按机械稳定性方法检测胶乳的凝胶量。上浮物占 RFL 总固形物质量的百分率与按机械稳定性检测的 RFL 凝胶百分率之和为化学稳定性。

(3) 泡沫高度

泡沫高度检测方法是北京橡胶院自行研究设

作者简介:薛秀(1956-), 男, 黑龙江北安人, 北京橡胶工业研究设计院高级工程师, 主要从事骨架材料与橡胶的粘合研究工作。

计的,是以气流带动乳液流动来模拟帘布浸胶过程中的起泡情况,比较接近实际浸胶工艺,检测的数据稳定且与高速浸胶工艺有很好的相关性,目前已在北京橡胶院和大多数生产厂使用。泡沫高度检测装置如图 1 所示,在一定压差下,气流带动胶乳流动产生泡沫,检测泡沫的高度即为样品的泡沫高度值。

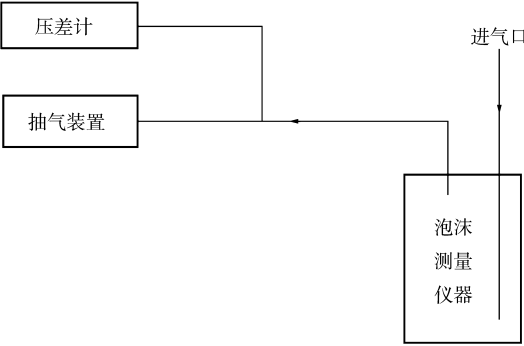


图 1 泡沫高度检测装置示意

(4)H 抽出力

用单丝浸胶机制得浸胶帘线样品,按相关国家标准规定检测 H 抽出力。

1.2 VPL 的应用技术和控制参数

浸胶液是间苯二酚(R)-甲醛(F)树脂液(RF)和胶乳(L)的混合水分散液(RFL)。以锦纶浸胶为例,VPL 为 RFL 的主要组分,RFL 的配方和配制工艺对 VPL 的应用粘合指标及工艺性能影响极大,是 VPL 合理应用的重要环节和关键,其中有 RF 配制过程中 F/R 摩尔比、RF/L 的质量比、L 中 VPL 与 SBRL 的质量比和 RFL 的质量分数以及缩合过程中 RF 的质量分数、温度、时间和工艺条件等,都直接影响浸胶产品的粘合强度和工艺过程。图 2~5 示出在其它参数合理和不变的条件 下改变某一参数对锦纶浸胶帘线粘合强度的影响规律。

从图 2 和 3 可以看出,甲醛与间苯二酚的摩尔比应控制在 2.0~2.1;RF 与胶乳的质量比应为 16.5~18。图 4 表明,对于锦纶帘线,VPL 与 SBRL 的比例在 60 : 40~85 : 15 之间既可保证产品有较高的粘合强度,又可降低生产成本。RFL 质量分数因影响帘线的浸胶量和胶液粘度而影响粘合强度,从图5可以看出,RFL的质量

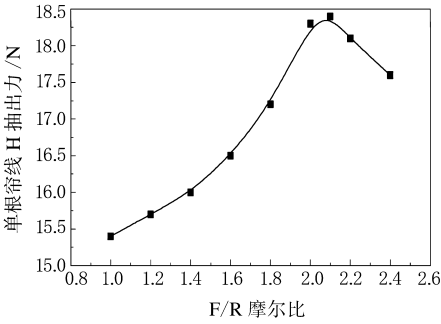


图 2 F/R 摩尔比对粘合强度的影响

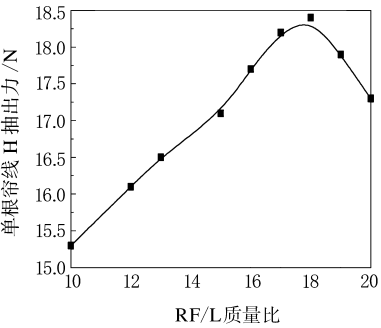


图 3 RF/L 质量比对粘合强度的影响

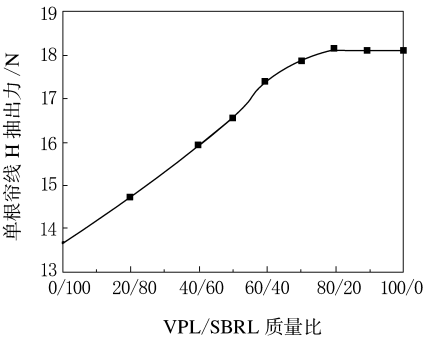


图 4 VPL/SBRL 质量比对粘合强度的影响

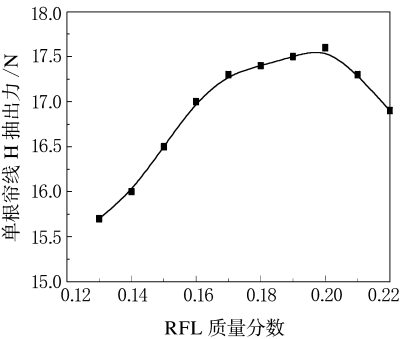


图 5 RFL 质量分数对粘合强度的影响
分数一般控制在 0.16~0.20 是比较合理的。

前述 RF 质量分数、温度及催化剂用量等在 RF 树脂缩合过程中是互相影响的。为提高 RFL 的稳定性和粘合性能,消除由于季节变化而导致的温度变化因素,上述各参数可进行相应的调整。一般缩合温度为 25 ℃时,RF 的质量分数为 0.06~0.065、缩合时间为 6 h、催化剂与 RF 的质量比为 $1.2\times10^{-3}\sim1.6\times10^{-3}$ 较为合适。

2 国产 VPL 的应用概况

目前,我国 VPL 产品在中国石油吉林石化公司研究院(以下简称吉化院)和北京橡胶院共同研究开发的技术成果^[3~5]的基础上已有多家企业生产,生产能力已初具工业化规模。国内主要 VPL 生产厂家有山东淄博合力化工有限公司、秦皇岛万通精化有限公司(以下简称万通公司)和浙江慈溪昌之海化工有限公司等。上述各厂 VPL 装置的年生产能力均为 3 000~5 000 t,2002 年各实际生产 VPL 2 000~2 500 t,总产量近 6 000 t,约占全国需求量的 20%。因此,VPL 在国内市场还具有很大的发展空间,各厂应总结近年来产品在实际应用中暴露出的问题,加强质量管理,保证产品质量的稳定性,扩大生产能力,提高产品的竞争力。

2.1 产品指标

目前,国内已有多家 VPL 生产厂,所产产品性能各异(尚无统一的质量标准),合成工艺也有差异。相对来说,万通公司在吉化院 VPL 合成技术基础上的改进最为明显,经过几年的探索和试验,该公司开发出了具有自己特色的新型乳化体系,不仅提高了乳化效率,减小了乳化剂的用量,而且改善了胶乳的稳定性和粘合性能,获得了较好的产品质量和较满意的应用效果。万通公司 VPL 产品指标与日本同类产品指标对比如表 1 所示。

万通公司的 VPL 指标是北京橡胶院对其 15 批产品进行指标检测得到的平均值和变化范围。从表 1 可以看出,万通公司 VPL 产品指标与日本 Nipol 5218FS 相差甚微,属同等质量水平,可以替代日本 Nipol 5218FS 产品。

2.2 国产 VPL 的应用情况

以万通公司生产的 VPL 为例,简要介绍国产 VPL 在湖南岳阳巴陵石化有限公司(以下简称巴

表 1 万通公司 VPL 与日本同类产品 Nipol 5218FS 的产品指标比较

项 目	万通公司产品	日本产品
总固形物质量分数	0.40±0.005	0.40±0.005
机械稳定性/%	≤0.45	≤0.43
化学稳定性	优	优
粘度/(mPa·s)	20~30	25±3
表面张力/(mN·m ⁻¹)	50±5	46~50
泡沫高度/cm	85	100
H 抽出力/N	176	172

陵石化)、南化泰州化纤公司(以下简称南化泰州)、蚌埠神达工业用布有限公司(以下简称蚌埠神达)和江苏群发化工有限公司(以下简称江苏群发)等帘线浸胶中的应用情况。

(1)巴陵石化对万通公司 VPL 的产品性能及使用 VPL 配制的 RFL 的理化和应用性能进行了检测,结果分别如表 2~4 所示。

从表 2~4 可以看出,万通公司 VPL 和以其配制的 RFL 均合格,完全达到该产品的相关质量标准;各项应用指标也均合格,均达到国家标准的要求。

(2)南化泰州对万通公司 VPL 的性能和应用性能进行了检测,分别如表 5 和 6 所示。

从表 5 和 6 可以看出,万通公司 VPL 性能达到该厂对 VPL 的内控指标,H 抽出力远远高于该厂内控一等品标准,完全能够满足粘合强度的要求。

表 2 巴陵石化对万通公司 VPL 性能的检测结果

项 目	实测	内控标准
总固形物质量分数	0.404 3	≥0.38
pH 值	10.86	10.0~11.5
密度(25 ℃)/(Mg·m ⁻³)	0.983	实测
粘度/(mPa·s)	29.0	20~35
外观	乳白色,无 明显异物	乳白色,无明显 凝块或异物

表 3 巴陵石化用万通公司 VPL 配制的 RFL (VPL/SBRL 质量比为 7/3)的性能检测结果

项 目	实测	内控标准
总固形物质量分数	0.188	0.19±0.01
pH 值	9.7	9.5~10
粘度/(mPa·s)	4.1	3.5~4.2
外观	正常	

表 4 万通公司 VPL 在巴陵石化的应用结果

项 目	实测	GB/T 9102—1988
泡沫	较多	
胶膜、胶皮	无	
布面状况	良好	
锦纶帘线 H 抽出力/N		
1400dtex/2	193.5	≥137.2
1400dtex/3	237.2	≥156.8
2100dtex/2	218.5	≥156.8
1870dtex/2	217.5	≥156.8

表 5 南化泰州对万通公司 VPL 性能的检测结果

项 目	实测	内控标准
总固形物质量分数	0.406	0.400~0.415
pH 值	10.8	10.5~11.5
外观	乳白色,无明显 凝块异物	乳白色或浅色 胶粘状液体

表 6 万通公司 VPL 在南化泰州的应用

结果(H 抽出力)			N
锦纶帘线规格	平均值	内控一等品指标	
1400dtex/3	244.1	≥150	
1870dtex/2	207.6	≥140	

(3)蚌埠神达对万通公司 VPL 性能的检测和应用结果如表 7 和 8 所示。从表 7 和 8 可以看出,万通公司 VPL 各项性能指标均达到该公司对 VPL 的内控标准,各项应用指标均合格,完全满足国优指标要求。

表 7 蚌埠神达对万通公司 VPL 性能的分析结果

项 目	实测	内控标准
总固形物质量分数	0.405 6	0.400~0.415
pH 值	10.88	10.5~11.5
粘度/(mPa·s)	28	20~35
外观	乳白色,无明显 凝块异物	乳白色或浅色 胶粘状液体

表 8 万通公司 VPL 在蚌埠神达的应用结果

项 目	实测	GB/T 9102—1988
胶乳外观	正常	
胶膜、胶皮	无	
粘辊情况	正常	
锦纶帘线 H 抽出力/N		
1400dtex/2	184.8	≥156.8
1400dtex/3	216.2	≥137.2
1870dtex/2	207.6	≥156.8

(4)万通公司 VPL 在江苏群发的应用结果如表 9 所示。表 9 数据表明,使用万通公司生产的 VPL 浸胶工艺正常,各项应用指标均能够达到国家标准要求。

表 9 万通公司 VPL 在江苏群发的应用

结果(H 抽出力)			N
锦纶帘线规格	实测	GB/T 9102—1988	
1400dtex/2	184.8	≥137.2	
1400dtex/3	216.2	≥156.8	
1870dtex/2	207.6	≥156.8	

注:浸胶帘线外观质量均为优,浸胶工艺情况正常。

2.3 应用过程中常见的问题

VPL 是帘线浸胶的主要原料,其对浸胶工艺和浸胶产品质量影响非常显著。近年来,国产 VPL 在应用过程中出现过以下问题。

(1)VPL 产品本身及其对浸胶帘线与橡胶之间粘合的贡献不够稳定,反映出国产 VPL 产品质量和生产工艺的波动,也暴露出部分 VPL 生产厂为降低成本可能降低乙烯基吡啶用量等问题。

(2)浸胶辊粘胶,浸胶帘布上有胶斑点,严重时造成纬纱断裂和帘线劈缝,反映出国产 VPL 合成工艺不稳定以及国产 VPL 机械稳定性和化学稳定性稍差等问题;在使用时往往出现 RFL 浸胶液随缩合时间的延长和缩合温度的升高,RFL 粘度升高,严重时出现胶渣上浮现象。

(3)高速浸胶时,RFL 出现泡沫高的现象,造成浸胶胶槽中的 RFL 外溢,反映出国产 VPL 乳化剂用量大,导致泡沫高度太大和消泡困难。

(4)上述现象和问题在夏季较严重,说明温度偏高造成了合成工艺和配胶工艺的异常,从而导致应用指标的变化,影响浸胶工艺和浸胶产品的质量。

3 结语

丁苯吡胶乳作为帘线浸胶的专用粘合材料已走过了几十年的发展历程,新型帘线的不断出现和浸胶技术的不断发展,必将带动丁苯吡胶乳生产技术和应用的进一步发展。尽管目前国产丁苯吡胶乳在技术水平和生产规模上与国外相比还有一定的差距,产品质量也还存在着这样或那样的问题,但丁苯吡胶乳的大规模国产化和国产丁苯

吡胶乳的大规模应用是大势所趋。因此,丁苯吡胶乳和帘线浸胶的研究、开发和生产单位应该携起手来,为国产丁苯吡胶乳的应用和帘线浸胶技术的进步而共同努力,为我国轮胎工业的发展做出积极的贡献。

参考文献:

- [1] Mighton C J. Adhesion of rubber with cord, metal etc. [P]. USA: USP 2 561 215, 1951-07-17.

- [2] 陆书来, 张溯燕, 薛 秀. 丁苯吡胶乳和羧基丁苯吡胶乳的技术概况[J]. 橡胶工业, 2002, 49(11): 698.
- [3] 陆书来, 李恒光, 赵彦强, 等. 丁苯吡乳液聚合的工程放大研究[J]. 化工科技, 1999, 7(1): 22.
- [4] 陆书来. 搅拌对丁苯吡乳液聚合的影响[J]. 弹性体, 2000, 10(1): 4.
- [5] 陆书来. 丁苯吡乳液聚合的聚合稳定性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 1996.

第二届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文

橡胶小辞典 6 条

贮水用橡胶卷材 rubber sheet for storing water 系用于衬垫水池壁以防止水流失的橡胶防水卷材。一般用气密性好的 SR(如 IIR)等为主体材料,具有耐候、耐水、耐臭氧和气密性好等特点。常用于土质或混凝土水池及水库、水渠、河堤等防渗工程中。

胶辊 rubber roll 以金属或其它材料为芯,外覆橡胶经硫化而制成的辊状制品。按用途可分为造纸胶辊、印刷胶辊、砑谷胶辊及油印胶辊等;按表面形态可分为平辊和花纹胶辊;按材料又可分为丁基胶辊、丁腈胶辊、聚氨酯胶辊及硅橡胶胶辊等。一般由外层胶、硬质胶层、金属芯、辊颈和通气孔组成。其加工包括辊芯喷砂、粘合处理、贴胶成型、包布、铁丝缠绕、硫化罐硫化及表面加工等工序。胶辊主要应用于造纸、印刷、粮食加工、冶金、塑料加工等方面。

造纸胶辊 paper making rubber roll 系用于造纸的胶辊。一台长网造纸机一般要有大小七八十支胶辊。按结构可分为光辊(平辊,表面无花纹)、沟纹辊(包覆层表面有沟槽)、螺纹辊(包覆胶层表面有螺纹槽)、真空辊、活动弧形辊(空心弯辊)及中高辊等。分别用于造纸机的不同部位起挤水、压榨、压光等作用。一般用各种 SR(如 PU 等)制作。

纺织印染胶辊 dyeing rubber roll 用于印染机械,作印花、轧液、轧染、导布之用的胶辊。分主动辊和被动辊两大类。主动辊和被动辊配合使用。主动辊覆盖胶硬度高,邵尔 A 型硬度达到 98~100 度,被动辊覆盖胶具有弹性,硬度较低,邵尔 A 型硬度一般为 70~85 度。按用途有轧染辊、轧水辊和导布辊之分。一般用 NBR 及其与

其它橡胶并用胶料制作。

印刷胶辊 rubber roll for printing 用于印刷机械,作为压印、调墨、传墨之用的胶辊。此类胶辊具有适度的硬度和弹性、高耐油性、耐洗涤溶剂性、耐磨性和形状稳定性。一般用 SBR, CR 和 PU 等制作。

磨米胶辊 rubber roll for rice hulling machine 又称砑谷胶辊。为砑谷机橡胶配件。此种胶辊具有较好的耐磨性、耐热性和抗撕裂性能。

欢迎订阅《浙江化工》

《浙江化工》创刊于 1958 年,以开展化工交流、传播科技及市场信息、促进化工技术进步、为发展经济建设服务为办刊宗旨。内容上重点由学术论文和市场信息两大块组成。学术方面主要涉及技术进展、科学园地、化学配方与制备、分析与测试等内容,其中以精细化学品为主,偏重于纳米材料、氟化工和有机农药合成等。市场信息方面以生产企业对信息的需求为出发点,与市场行情紧密结合,全面报道分析企业最关心的政策走向、新产品开发利用、行情走势、国内外动态等。

《浙江化工》是由浙江省化工研究院、浙江省化工学会、浙江省化工信息有限公司联合主办的科技类综合性期刊,国际标准连续出版物号:ISSN 1006-4184,国内统一连续出版物号:CN 33-1093/TQ。本刊为月刊,大 16 开,定价:90 元/年,欢迎订阅。

地址:浙江省杭州市文三路 133 号恒升花苑恒旺阁 402; 邮编:310012; 电话:(0571) 28812212, 28812217; 传真:(0571) 88368236; 网址:www.zjci.com; E-mail:zjcj@zjci.com。