

[文章编号] 1004-0609(2001)01-0140-04

# 金属-橡胶粘合促进剂硼酰化镍的制备及性能<sup>①</sup>

李晓如, 吴海鹰, 成本诚

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

**[摘要]** 研究了以碳酸镍、硼酸酯和混合羧酸合成新的金属-橡胶粘合促进剂硼酰化镍的新方法。系统地考察了各种因素对合成硼酰化镍的影响。以 2-乙基己酸和硼酸三丁酯为有机原料合成的硼酰化镍, 通过检测, 与英国 Manobond 公司产品 680 C 比较, 二者红外光谱数据、300% 定伸强度、拉伸强度、硬度和硫化曲线非常接近, 而拉伸率、热空气老化的粘合性能则前者稍低。实验表明, 制备的硼酰化镍可用作金属-橡胶粘合促进剂。

**[关键词]** 硼酰化镍; 金属-橡胶粘合促进剂; 碳酸镍; 硼酸酯

**[中图分类号]** O 623.25

**[文献标识码]** A

在橡胶复合材料如钢丝子午线轮胎、运输带和增强胶管的加工制造中, 常需加入粘合促进剂<sup>[1, 2]</sup>, 使橡胶与金属骨架材料牢固结合, 以提高橡胶制品的质量和使用寿命。作为金属-橡胶粘合促进剂的主要是有机酸的钴盐(如环烷酸钴、硬脂酸钴等)和硼酰化钴(如 Manobond 公司的 680 C)等钴盐<sup>[3~12]</sup>, 也有使用镍盐的(如硼酰化镍)<sup>[3, 6, 12]</sup>。相比较而言, 金属镍价格便宜, 镍盐制备成本低, 而钴的价格比镍昂贵, 钴盐制备成本高; 但钴盐特别是硼酰化钴, 作为粘合促进剂性能较镍盐优良, 因而使用较普遍<sup>[4, 5, 7~11]</sup>。我国镍资源丰富, 价格低廉, 为镍化合物的制备提供了充足的原料。作者用镍代替钴, 制备了一种分子结构与硼酰化钴类似的化合物硼酰化镍。实验结果表明, 以碳酸镍、异辛酸和硼酸三丁酯合成的硼酰化镍, 分子结构为



其红外光谱数据与英国 Manobond 公司的 680 C 产品非常相似, 官能团吸收峰基本一致, 并测定了它的有关理化性质; 经应用性能检测, 表明它与英国 Manobond 公司的 680 C 产品非常接近, 作为金属-橡胶粘合促进剂具有良好的应用前景。

## 1 实验

### 1.1 主要试剂和仪器

#### 1.1.1 主要试剂

硫酸镍、碳酸钠、乙酸和硼酸三丁酯均为化学纯, 异辛酸为工业级(含量  $\geq 98\%$ )。

#### 1.1.2 主要测试仪器

有机合成仪, 10ZG 型气相色谱仪, Perkin-Elmer-983 红外光谱仪。

### 1.2 实验方法

由硫酸镍与碳酸钠制得的碳酸镍, 按 0.2 mol 的量进行试验。将碳酸镍投入 250 mL 三口烧瓶中, 再加入一定量的异辛酸、乙酸和溶剂, 经搅拌、回流反应一段时间后, 改用蒸馏装置, 以除尽反应生成的水及溶剂, 即得中间产物混合羧酸镍。将蒸馏装置改成原来的反应装置, 加入一定量的硼酸三丁酯, 在同一反应瓶内搅拌回流反应一定时间后, 减压蒸馏除去反应生成的副产物乙酸丁酯, 趁热倒出, 即得固体产品硼酰化镍。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成路线的选择

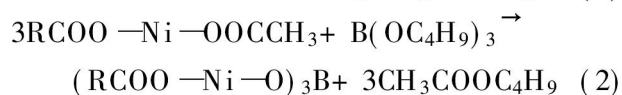
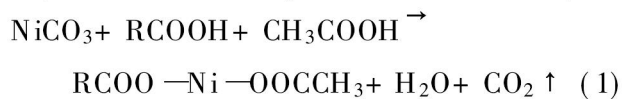
由于硼酰化镍的合成方法未见文献报导, 作者参照硼酰化钴的合成方法进行探索。硼酰化钴的合成路线为: 第一步是以  $\text{Co}(\text{OH})_2$  和一种低级脂肪酸(如乙酸、丙酸和丁酸)及另一种高级羧酸(含  $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ ) 混合后进行反应, 制得混合羧酸钴; 第二步是以混合羧酸钴和硼酸酯加热反应制得硼酰化钴。

作者曾使用硫酸镍溶液与氢氧化钠溶液制得

① [基金项目] 湖南省科委自然科学基金资助项目(01-962-50-2)  
[作者简介] 李晓如(1963-), 男, 副教授, 博士。

[收稿日期] 2000-02-29; [修订日期] 2000-05-25

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ , 再以  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  与乙酸及异辛酸混合, 这是一个酸碱中和反应, 应容易进行。但经多次试验发现,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  与脂肪酸很难作用, 即使加热很长时间, 也有部分始终不反应。这表明所制得的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  反应活性不高。其原因可能是  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的溶度积太小 ( $8.7 \times 10^{-19}$ ), 难以与高级羧酸反应。改用碱式碳酸镍或碳酸镍(均为自制)作原料, 发现只有在一定条件下制得的碳酸镍与混合羧酸反应, 其反应活性很好。因此以碳酸镍为起始原料合成硼酰化镍, 其合成路线如下( $\text{RCOOH}$  代表异辛酸):



## 2.2 碳酸镍的制备及其反应活性

由硫酸镍和碳酸钠在水溶液中反应可制得碳酸镍。反应要注意两个问题, 一是要求碳酸镍的转化率要高, 二是制得的碳酸镍反应活性要好。实验发现, 当控制反应终了 pH 为 8.8~9.0, 所得沉淀经过滤、洗涤和干燥, 即为碳酸镍, 其外观为浅绿色颗粒, 镍含量为 48.9% (理论值为 49.5%), 转化率大于 99.9%, 用该法制得的碳酸镍反应活性优良。

由于所使用的一元脂肪酸是弱酸, 故和  $\text{NiCO}_3$  反应不如简单的中和反应那么容易。通过对配料比、加料方式、 $\text{NiCO}_3$  烘干温度等多种条件试验, 发现在 60 °C 搅拌反应 0.5 h 后, 过滤、洗涤和烘干至恒重, 可得活性良好的碳酸镍, 它在室温下可与异辛酸反应, 放出大量  $\text{CO}_2$ 。在这些制备条件中, 加料方式与烘干温度是关键。

## 2.3 混合羧酸镍的制备

按上述式(1)制备混合羧酸镍。由于是固液相反应, 必须在回流温度下强烈搅拌以加快反应速度。从式(1)可知, 碳酸镍、异辛酸和乙酸反应的摩尔比为 1:1:1, 经探索其实际用量为 1:1:1.1。实验着重考察了反应时间对混合羧酸镍制备的影响。结果见表 1。

由表 1 可见, 随着反应时间的延长, 馏出液酸量逐渐减少, 到 1.5 h 碳酸镍基本反应完全。为使碳酸镍充分反应完全, 反应时间以 2 h 为好。表 1 中编号 4 和 5 的实际耗酸量大于理论量 0.4 mol, 可能是少量乙酸被挥发的缘故。

为了使下一步硼酰化反应能顺利进行, 当反应

表 1 反应时间对混合羧酸镍制备的影响

Table 1 Effect of reaction time on preparation of mixed nickelous carboxylate

No.	Reflux time/h	Acid in distillate/mol	Real consumed acid/mol	Mole ratio of nickel to real consumed acid
1	0.5	0.064	0.356	1: 1.78
2	1.0	0.045	0.375	1: 1.88
3	1.5	0.023	0.390	1: 1.99
4	2.0	0.010	0.410	1: 2.05
5	2.5	0.008	0.412	1: 2.06

式(1)结束后, 体系应绝对无水, 否则水的存在会使硼酸三丁酯水解。为此, 加入一种惰性有机溶剂, 通过蒸馏把水除尽。试验结果见表 2。

表 2 惰性有机溶剂对除水量的影响

Table 2 Effect of inert organic solvent(IOS) on removal of water

No.	Addition of IOS	Amount of removed water/g
1	No	2.61
2	No	3.15
3	Addition	3.62
4	Addition	3.61
5	Addition	3.65

由表 2 可知, 加溶剂后蒸出水量增多, 原因是该惰性溶剂把包裹在混合羧酸镍中的水进一步带出所致。带出的水量接近理论出水量 0.2 mol (3.6 g), 由此可见, 通过蒸出水量可判断皂化反应的终点。

## 2.4 硼酰化镍的制备

按上述式(2)制备硼酰化镍。从它的分子组成可见, 该硼酰化镍含有 3 个碳链较长的异辛酸根和 3 个镍原子, 并通过氧原子与硼原子结合, 可预计其软化点和流动点都较高。为使反应物各分子充分接触, 必须在较高温度下反应, 且需强烈搅拌。实际上控制油浴温度在 200~250 °C, 反应瓶内仍为极粘稠之浆状物。回流反应一段时间后, 不断蒸出反应产生的乙酸丁酯, 以使反应完全。时间对混合羧酸镍与硼酸三丁酯(稍过量)反应的影响见表 3。

由表 3 可知, 反应 6 h 后产品中镍含量已不再增加, 反应基本完全。产品中的镍含量比理论值 (26.4%) 偏低的原因, 可能是副产物乙酸丁酯未能完全蒸出, 少量包裹在粘稠物中。该粘稠物在高温下倒出立即形成固体, 即硼酰化镍, 它具有明显的水果香味, 可能是含有少量的某种酯。文献[3]中列出的一种硼酰化镍, 其镍含量为 20.7%, 而其计算值应为 23.5%, 可能也是夹有少量酯的原故。

表3 反应时间对产品镍含量的影响

Table 3 Effect of reaction time on nickel content in product

Reaction time/h	Nickel content in product/%
2.5	19.2
3.0	21.1
4.0	21.8
5.0	22.4
6.0	23.4
6.5	23.5

为了证实本试验的反应是按上述式(2)进行,将减压蒸出的馏液测沸点,它与乙酸丁酯的沸点相同。此乙酸丁酯与化学纯乙酸丁酯同时进行气相色谱分析,其出峰时间二者完全一致。由此证实副产物为乙酸丁酯。

用本法由碳酸镍制备硼酰化镍,镍在反应过程中无任何损失,理论上其收率应为100%,但实际上单程收率为91%。原因是在高温下粘稠物倒出时,少量残留在反应瓶壁上的产品因降温而迅速固化,不能全部倒出。如果用不锈钢反应器即可铲出固体物,可提高收率。

2.5 硼酰化镍的性质及其红外光谱分析

所合成的硼酰化镍其元素组成及性能见表4。

该产品外观与文献[3]报导的一致,其它则未见报导。该硼酰化镍中硼含量比计算值(1.63%)偏低,其原因也是与产品中含有少量乙酸丁酯有关。

将产品硼酰化镍与进口硼酰化钴680C进行红外光谱分析对比,二者的谱图相似。它们的特征峰

B—O(分别为1297 cm<sup>-1</sup>和1299 cm<sup>-1</sup>)和COO<sup>-</sup>(分别为1418 cm<sup>-1</sup>, 1571 cm<sup>-1</sup>和1416 cm<sup>-1</sup>, 1567 cm<sup>-1</sup>)几乎相同,而羟基峰位置则完全相等。原料硼酸三丁酯的B—O特征峰则完全消失。

2.6 硼酰化镍的应用性能

合成的硼酰化镍(NC—201)经某橡胶厂子午胎车间进行应用试验,有关性能指标见表5。

由表5可知,将产品NC-201与代表国际先进水平的680C相比,其胶料硫化速度、胶料硬度和300%定伸强度都非常接近,其它某些指标如扯断伸长率、热空气老化的粘合性能则NC-201稍低。该应用试验,其镍用量是参照定型产品硼酰化钴用量试验的,并未作镍用量的条件试验,故对该新产品NC-201的应用试验并不是最佳条件的应用试验,这可能是某些指标偏低的原因之一。

文献[5]提到,以辛酸镍对天然橡胶与镀铜钢丝帘线进行粘合性能试验时,当其用量增加33%时,热空气老化力增加13%。作者合成的硼酰化镍热老化粘合性能比辛酸镍高25.5%,表明本产品比不含硼的辛酸镍有更好的应用效果。其原因是硼酰化镍的分子中含有硼酸基,它具有两性,可以吸收胶料中的酸性或碱性物,有效地减缓了具有锈蚀性的分子残片或水对金属的锈蚀,因而具有良好的抗腐蚀作用,所以表现出能提高老化后的粘合性能。

3 结论

1) 提出了以碳酸镍制备硼酰化镍的新合成路线,其优点是合成条件易于控制,操作简单,碳酸

表4 硼酰化镍的理化性能

Table 4 Physical and chemical properties of nickel borate acylate

Nickel content / %	Boron content / %	Solvent (gasoline)	Heat distortion point / °C	Pour point / °C	Relative density	Appearance
23.5	1.53	Dissolvable	110	145	1.20	Deep green, brittle, solid

表5 硼酰化镍NC—201和硼酰化钴680C应用性能对比

Table 5 Applied properties comparison of nickel borate acylate NC-201 with cobalt borate acylate 680 C

Adhesion promotor	300% fixed extension strength / MPa	Tensile strength / MPa	Tensile failure extensibility / %	Hardness	Force of hot air aging / N	Cure curve turning point / min	
						t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>
680 C	13.6	21.2	445	70	311	7.8	18.6
NC-201	14.0	20.0	404	71	301	7.3	18.8

镍反应活性好, 可使皂化和硼酰化反应顺利进行。该合成路线的技术关键是制备活性好的碳酸镍。

2) 以乙酸、异辛酸和碳酸镍合成混合羧酸镍, 并将反应生成水除尽; 以硼酸三丁酯进行硼酰化则要在 200 °C 以上进行反应, 并尽可能除去副产物乙酸丁酯。所得产品红外光谱与进口硼酰化钴 680 C 一致。

3) 产品的应用试验表明, 其粘合性能明显优于辛酸镍, 但比 680 C 略差, 其它物理力学性能则与 680 C 相近。因此所合成的硼酰化镍作为金属-橡胶粘合促进剂有良好的应用前景。

### [ REFERENCES ]

- [ 1 ] WANG Jun(王 军). 金属-橡胶粘合的钴盐类促进剂 [ J ]. Shenyang Chemical Engineering(沈阳化工), 1988 (6): 45- 48.
- [ 2 ] DAI Jir yu(戴近禹). 橡胶与钢丝帘线粘合配方的研究 [ J ]. China Rubber Industry(橡胶工业), 1991, 38 (5): 267- 272.
- [ 3 ] Yasuyoshi E, Fumiaki Y and Yoshihisa O. Rubber-steel cord adhesion promoter [ P ]. EP150840, 1985.
- [ 4 ] Davis J A and Koch R C. Cured rubber skim stocks having improved metal adhesion and metal adhesion retention by use of organo-metal complexes and halogenated pdymer [ P ]. US4376838, 1983.
- [ 5 ] Philip T and Russed E. Adhesion of rubber to metals [ P ]. EP148782, 1985.
- [ 6 ] Davis J A and Koch R C. Rubber compositions and their articles having improved metal adhesion and metal adhesion retention [ P ]. US4480066, 1984.
- [ 7 ] Davis J A, Kang J W and Koch R C. Rubber compositions with improved rubber-metal adhesion [ P ]. EP190398, 1986.
- [ 8 ] Davis J A. Adhesion of rubber to metal reinforcement [ P ]. US4594381, 1986.
- [ 9 ] Davis J A and Kang J W. Cured rubber skim stock compositions having improved metal adhesion and metal adhesion retention, and the time [ P ]. EP26294, 1981.
- [ 10 ] Davis J A. Rubber compositions with good metal adhesion retention [ P ]. US4435477, 1984.
- [ 11 ] Kang J W and Davis J A. Rubber compositions and articles thereof having improved metal adhesion and adhesion retention [ P ]. EP149731, 1985.
- [ 12 ] Davis J A and Koch R C. Cured rubber skim compositions exhibiting better humidity aged metal adhesion and metal adhesion retention [ P ]. US4267079, 1981.

## Preparation and properties of nickel borate acylate

LI Xiao-ru, WU Hai-ying, CHENG Ben-cheng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China)

**[ Abstract ]** The synthetic method for nickel borate acylate(NBA), a kind of rubber-steel cord adhesion promoter, through nickelous carbonate borate and mixed carboxylic acids was studied, and many factors influencing the synthesis of NBA were investigated systematically. By detection and comparison with product 680 C from Manobond Company of England, the NBA synthesized through isocrotonic acid and tributyl borate is very similar with product 680 C in IR data, 300% fixed extension strength, tensile strength, hardness and cure curve, and is a little lower than product 680 C in tensile failure extensibility and hot air aging. The experimental results show that the prepared NBA can be used as rubber-steel cord adhesion promoter.

**[ Key words ]** nickel borate acylate; rubber-steel cord adhesion promoter; nickel carbonate; borate

(编辑 袁赛前)