

尼龙 66 与天然橡胶的粘合

Raj Iyengar *et al.* 著 吴秀兰译 曾泽新校

本文旨在考查尼龙 66 轮胎帘布与天然橡胶(NR)的粘合,特别是从轮胎硫化温度的不断提高(硫化时间缩短)和硫化速度较快的 NR 用作胎体胶料唯一的弹性体日益增多的发展趋势来考查它们的粘合。

尼龙 66 轮胎帘布与 NR 和丁苯橡胶(SBR)并用胶或标准条件下慢速硫化的全天然橡胶有非常优异的粘合性能,保证其在目前较高硫化温度和较短硫化时间(因而提高轮胎生产效率)的条件下仍与全天然橡胶保持这种优异的粘合性能是很重要的。如果粘合性能降低,可以在胶料配方中采取什么补救措施?在讨论这个问题之前有必要回顾一下尼龙帘布/粘合剂/橡胶粘合的有关情况以及杜邦^[1]做的和其它作者^[2,3]谈到的有关胶料配合和特性对尼龙 66 帘布粘合影响的工作。

1 尼龙 66 帘布/粘合剂/橡胶的粘合

织物/粘合剂/橡胶复合件的破坏可能出现在不同的密着层内,也可能出现在界面上。

对于尼龙 66 帘布,聚酰胺织物(内部或表面)由于有强氢键存在,不会出现破坏。因为强氢键和在酚醛树脂胶乳(RFL)中的酚醛树脂(RF)与聚酰胺底层之间的初始化学键都被认为与粘合形成有关^[4],所以织物/RFL 的粘合界面上不可能出现破坏。同样地,在 RFL 内的苯乙烯-丁二烯-乙烯基吡啶弹性体由 RF 树脂补强且由硫化期间从胶料中迁移出的硫化剂交联,因此也可排除在 RFL 内部的粘合破坏。RFL 粘合剂有优异的物理性能(通过对粘合胶片试验证明)^[5,6]。当经 RFL 处理的帘布或织物在胶料硫化前暴露于臭氧、紫外线或荧光灯、化学品、过湿或热的环境中时,RFL 与胶料的界面可能出现破

坏^[7-9]。当避免暴露时,如果胶料在与胶乳中的苯乙烯-丁二烯-乙烯基吡啶橡胶共硫化前硫化速度太快,在这个界面上仍将出现破坏。最后,如果橡胶键的强度比 RFL 与橡胶键的弱,则在橡胶内部会出现破坏。

2 橡胶特性对粘合的影响

从以前的工作中可以看出^[1],RFL 处理的尼龙 66 帘布在温度不高的条件(149℃×40min)下硫化,有两个关键因素影响帘布与橡胶粘合。一是硫化开始时间,即在橡胶工业中众所周知的焦烧时间,二是存在极性填料。测得临界焦烧时间(t_c)对保持良好的粘合效果很重要,焦烧时间比临界焦烧时间短时,粘合力随焦烧时间的缩短而降低;当焦烧时间达到临界焦烧时间时,粘合力最大;超过 t_c 后,粘合力恒定不变(见图 1)。这是因为在开始硫化前,橡胶处于塑性状态,流动时间很短,这对橡胶分散及其后浸润 RFL 处理帘布的外层帘线是必不可少的,就像焦烧时间比 t_c 短一样,浸润不彻底会导致帘布周围的橡胶界面层出现薄弱点。

胶料的焦烧时间取决于硫化体系、弹性体的类型(例如 NR 硫化速度快、SBR 的硫化速度较慢)和配合剂的极性、酸性(例如槽法炭黑、白炭黑)等因素。焦烧时间短的全天然橡胶胶料的粘合性不好,可通过改变硫化促进剂(表 1)来改善。次磺酰胺类迟延促进剂与含二硫化物类快速促进剂相比可延长焦烧时间,从而提高粘合性能。同样,在全天然橡胶中掺入少量 SBR 也有延长焦烧时间和提高粘合性能的效果,详见表 2。这正是多年来胎体胶料中一直采用 NR/SBR 并用胶以保持良好的粘合性能的原因。

以前,实验室的粘合试验一般采用温度

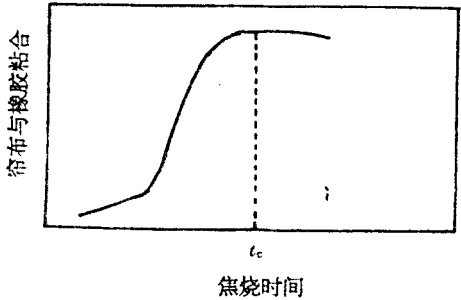


图 1 焦烧时间对帘布与橡胶粘合的影响
 t_c —临界焦烧时间

表 1 尼龙在全天然橡胶胶料¹⁾中的粘合

	硫化促进剂	
	DM ²⁾	CZ ³⁾
门尼焦烧(121℃) t_5 , min	23	41
粘合指数		
静态 ⁴⁾	30	100
动态	33	100

注: 1)参考文献 1 中的表 4; 2)促进剂 DM 1.2 份; 3)促进剂 CZ 0.6 份; 4)单根帘线 H 抽出试验。

表 2 NR¹⁾中加人 SBR 对尼龙粘合性能的影响*

	NR	NR/SBR
	100	80/20
焦烧时间(121℃) t_5 , min	27	42
粘合指数		
静态 ²⁾	24	100
动态	44—66	100

注: * 硫化促进剂采用 DM(1.0 份)和 TMTD(0.1 份); 1)参考文献 1 中的表 6; 2)单层帘布 H 抽出试验。

不太高的硫化条件(149℃×40min)硫化帘布/RFL/橡胶试样。从上述关于橡胶焦烧时间对粘合性能的影响的讨论中可以得出以下结论:NR(特别是不与 SBR 并用时)在高温快速条件下硫化,可能会导致粘合性能降低。良好的粘合所要求的是 t_c 和硫化温度而不仅仅是 t_c , RFL 粘合剂与橡胶的粘合形成类似于焦烧和硫化工艺中时间和温度效应,对这些问题的正确认识是在快速硫化时尼龙 66 与 NR 在轮胎和其它帘布/橡胶复合体中保持较好粘合性的保证。

3 高硫化温度下的粘合

为模拟轮胎中速和快速硫化条件,将尼龙 66 帘布(140tex/1/2)与全天然橡胶胶料

分别在 160℃×20min 和 171℃×10min 条件下硫化。帘布在传统的氨化、碱催化现场配制的 RFL 粘合剂^[10]浸渍并进行热伸张。在用标准方法制备的浸渍剂中,橡胶与 RF 树脂固形物之比为 5.9, F/R 摩尔比为 2。每 100 份 RFL 固形物中含间苯二酚、甲醛、氢氧化钠和氨水分别为 11, 6, 0.3 和 3.18 份^[11]。帘布的热伸张条件见表 3。

表 3 帘布的热伸张条件

	烘 箱		
	1	2	3
伸张率, %	1	12	-2
温度, °C	135.0	215.5	201.0
烘箱放置时间, s	83	48	77

3.1 粘合试验和橡胶胶料

用 1 英寸宽的试样(36 根帘线·英寸⁻¹)通过两层胶片剥离粘合试验确定与胶料的粘合效果。平行的帘布层间由(30±4)密耳(1 密耳=1/1000 英寸)胶料隔开。粘合试样的硫化条件为 160℃×20min(慢速硫化)和 171℃×10min(快速硫化)时,胶料的模量最佳。因为轮胎在行驶中生热,对帘布层间粘合性能的要求是非常严格的,故试样在 120℃(5 英寸·min⁻¹, 180°角)下剥离。记录下剥离力和覆胶率,覆胶率 1 表示帘布与橡胶完全分离,覆胶率 5 表示橡胶撕裂。

以前的工作^[12]揭示出,对一定的胶料,两层胶间的粘合力随胶料模量的增大而降低。因此粘合性能应在模量相近的条件下比较。制备 300%定伸应力相近而焦烧时间不同的 NR 胶料,这些胶料除促进剂体系之外,均含相同配合剂。NR、炭黑、增塑剂和其它配合剂的母炼胶在密炼机上制备,然后加入一定量硫黄和促进剂,最后压延至一定厚度。

NR 母炼胶配方为:NR 100;炭黑 N-351 35;增塑剂(Para-flux) 5;氧化锌 5;硬脂酸 2;增粘剂(Arofene 树脂 8318) 2;抗氧剂(Agerite 树脂 D) 1;合计 150。

测定硫化胶的拉伸强度、定伸应力、扯断伸长率和硬度。用门尼粘度计或振荡圆盘流

变仪在 132, 160 和 171℃ 下测量焦烧时间。在以下的讨论中, 所说的焦烧时间表示 132℃ 时的焦烧时间, 而不是 160 和 171℃ 较高温度下的实际时间。这是因为在如 132℃ 等较低温度下的焦烧时间的差异较大且可更精确测量, 详见表 5。焦烧时间依赖于温度, 温度每升高 10℃, 焦烧时间缩短一半^[13]。这就使反应速率提高 1 倍, 与包括硫化在内的大部分化学反应相似。

表 5 焦烧时间与温度的关系

胶料	焦烧时间, min		
	132℃	160℃	171℃
A	19	3.8	—
B	17	—	2.1
C	13	3.1	1.8
D	11	2.7	—
E	10	2.4	—

4 结果

第一组试验证实, 在 160℃ × 20min 的硫化条件下硫化的 NR 胶料的焦烧时间明显缩短, 故粘合性降低, 见表 6。采用双层胶片粘合试验测量粘合性, 而以前用的是敏感性较差的单层帘布 H 抽出试验。含 2-(吗啉硫代)苯并噻唑(MTBT)次磺酰胺促进剂的 1" 胶料焦烧时间长, 粘合性能优异, 而含二硫化物型的 DM 及二硫化四甲基秋兰姆超速促进剂的 2 号胶料发生焦烧, 粘合性能很差, H 抽出试验后, 帘线和橡胶明显分离。

下面提出的第 2 组 3 个试验胶料, 则用以确定提高硫化温度对粘合的影响(快速硫化相对慢速硫化)。其中的 3" 胶料仅含促进剂 MTBT, 余下的 4", 5" 胶料含促进剂 MTBT 和 DM。这 3 个胶料的焦烧时间都较长(132℃ 下 12—17min)。含促进剂 DM 的胶料的焦烧时间比仅含 MTBT 的短。胶料性能及尼龙帘布与橡胶的粘合性能列于表 7。

3 个胶料在慢速(160℃ × 20min)和快速(171℃ × 10min)硫化条件下都显示出优异的粘合性能(主要是橡胶撕裂)。5" 胶料的焦

表 6 胶料性能及帘布与橡胶的粘合*

	胶料	
	1"	2"
硫化体系, 份		
硫黄 ¹⁾	2.5	2.5
促进剂 ²⁾		
MTBT	1.0	—
MBTS	—	1.26
TMTD	—	0.16
门尼焦烧(132℃) t_5 , min	19	10
硫化胶性能(160℃ × 20min)		
拉伸强度, MPa	24.0	24.4
300%定伸应力, MPa	8.13	7.30
扯断伸长率, %	580	600
邵尔 A 型硬度, 度	53	54
2 层粘合(120℃)		
剥离力, kN · m ⁻¹	8.4	4.2
覆胶率	3.5	1.0

注: * 用表 4 的 NR 母炼胶加硫化剂制备的首批胶料; 1) 含油 20% 的不溶性硫黄; 2) MTBT 为 2-(吗啉硫代)苯并噻唑; DM 为二硫化苯并噻唑; TMTD 为二硫化四甲基秋兰姆。

烧时间最短, 模量最高, 粘合性能比 3" 和 6" 胶料稍低。从表 6 和 7 的有关粘合和焦烧时间的数据可以看出, 这些胶料的临界焦烧时间大约为 11min。

这些胶料所用配合剂种类会对影响临界焦烧时间(t_c)的胶料流动特性(粘性)和湿润性(极性)产生影响。因此橡胶配方人员应弄清所用胎体胶料的 t_c , 如果有必要, 调整硫化剂, 使设计的胶料在加工过程中, 焦烧时间明显比 t_c 长, 以确保粘合始终保持良好。

4.1 粘合性能与焦烧时间和温度的关系

从以前的工作可以推断出, 临界焦烧时间对于一定的胶料是一个绝对值, 高温快速硫化可能会降低粘合性能。目前的工作已证明, 此推断是错误的。在特定的焦烧或硫化时间内, 临界焦烧时间随硫化温度的提高而缩短。不同硫化温度下帘布与橡胶粘合性与焦烧时间的关系曲线示于图 2。图 3 示出了观察和计算的 t_c 值与硫化温度的关系曲线¹⁵。

RFL 粘合剂与胶料在硫化期间的粘合与硫化的时间和温度有关, 而硫化温度又受

表7 胶料性能及帘布与橡胶的粘合性能*

	胶 料					
	3"		4"		5"	
硫化体系,份						
硫黄 ¹⁾	3.1		3.1		3.1	
促进剂 ²⁾						
MTBT	1.25		1.18		1.18	
DM	—		0.14		0.25	
门尼焦烧时间						
(132℃) t_5 , min	17		13		12	
性能 ³⁾						
	A	B	A	B	A	B
拉伸强度, MPa	26.4	26.0	26.8	25.3	24.9	26.8
300%定伸应力, MPa	9.1	8.1	8.7	7.9	9.9	9.2
扯断伸长率, %	560	590	580	580	540	590
邵尔A型硬度, 度	61	59	63	59	62	61
两层粘合 ³⁾ (120℃)						
剥离力, $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	8.7	8.4	8.6	8.7	8.2	7.9
覆胶率	4.8	4.5	4.9	4.8	4.5	4.5

注: * 由表4 NR母炼胶加硫化剂制备的第2组胶料;
1) 含20%油的不溶性硫黄; 2) 见表6; 3) A胶料的硫化条件为160℃×20min; B胶料的硫化条件为115.5℃×10min。

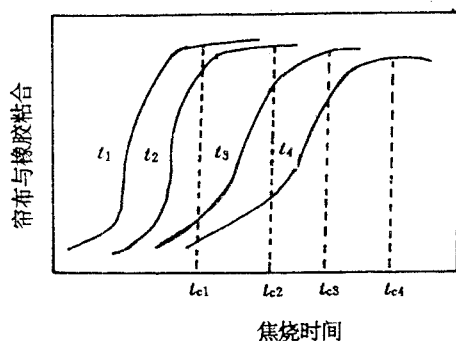


图2 粘合性能与焦烧时间和硫化温度的关系

注: 硫化温度: $t_1 > t_2 > t_3 > t_4$

到临界焦烧时间的制约。在较高的硫化温度下, 较短的焦烧时间即足以形成良好的粘合, 因为在较高温度下, 未硫化胶流动较快, 能在帘布上迅速扩散并充分浸润。

4.2 尼龙66快速硫化的优点

尼龙66轮胎生产有较明显的经济效益, 它可通过提高硫化速度来提高每个模型每天硫化的轮胎条数。尼龙6帘布高温(171℃)快速硫化条件下强力损失较大, 其原因是尼龙6的软化点(160—194℃)比尼龙66(230—240℃)低得多。即使在含湿率(1%—2%)较低的情况下, 尼龙6帘布在171℃的出模温

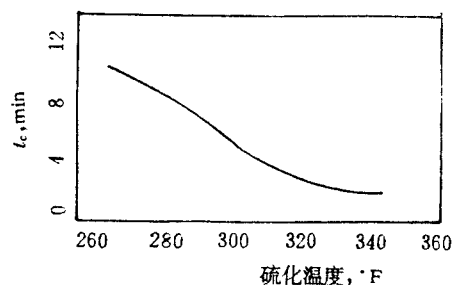


图3 临界焦烧时间与硫化温度的关系

度下强力损失也高达约10%^[14]。在含湿率(5%—6%)较高的情况下, 强力损失更大(30%)。

由于纤维生产厂对高强度尼龙66丝线的不断开发^[15]以及诸如在硫化胶中强力保持率极高的聚酰胺单丝新产品的问世^[16,17], 在快速硫化NR胎体胶料中使用尼龙66(相对尼龙6)变得更有吸引力了。帘布尺寸、层间橡胶厚度以及热伸张温度对尼龙66粘合影响的资料已有报道^[12]。

5 结论

只要胶料焦烧时间比形成良好粘合所要求的临界焦烧时间长, 则在高温短时间的硫化条件下, 甚至当采用快速硫化天然橡胶胶料时, 尼龙66帘布的粘合也不成问题。任何希望用尼龙66帘布作轮胎增强材料, 尤其是在快速硫化天然橡胶胶料中使用的生产者, 都应对其在胶料中的粘合性能进行试验。如果不能获得正常粘合性, 则通过调整促进剂体系, 使胶料的焦烧时间比 t_c 长, 将会缓解这个问题。如果在目前硫化条件下, 生产者已能使尼龙66与天然橡胶胶料获得良好的粘合, 那么高温快速硫化也不应会降低其粘合性能。

参考文献(略)

译自美国“Rubber World”, 208[1],
31—32(1993)