

直接粘合体系对天然橡胶与镀黄铜 钢丝帘线粘合的影响

宋修信

(山东轮胎厂 264200)

周永胜

(黑龙江汽车胶件厂 152100)

摘要 几种直接粘合体系(间甲、间甲白、间甲白钴、间甲钴及单用钴),对天然橡胶与钢丝帘线粘合的对比实验表明,加入间甲白或间甲白钴直接粘合体系能获得良好的粘合性能;并且验证加入粘合剂 NMP 能提高胶料的强伸性能,初始粘值好,盐水老化后粘保持率高。

关键词 天然橡胶,钢丝帘线,粘合

天然橡胶胶料与镀黄铜钢丝帘线之间的粘合,对钢丝子午线轮胎是极其重要的。通常认为,除了钢丝帘线本身的影响(如结构、镀层厚度、铜锌比等)外,在胶料中直接加入粘合剂是解决这一问题的重要手段,所加粘合剂的品种和用量都是影响粘合的重要因素。对此国内外的技术人员都作了大量的研究工作。

本文通过不同粘合体系的对比试验,分析了其对胶料的物理机械性能、与钢丝帘线的初始粘合及防腐等方面的影响。

1 试验

1.1 主要原材料

钢丝帘线:3+9×0.22(Cu/Zn=67/33),湖北钢丝绳厂产。

粘合体系中所用的原材料见表1。

1.2 试验方案

本试验选用间甲、间甲白、钴、间甲钴及间甲白钴5种粘合体系进行对比实验,另外又选用美国ANGUS公司的粘合剂NMP代替粘合剂A,以验证不同的粘合体系对钢丝的粘合效果。试验方案见表2。

表1 原材料特征

名称	特征	产地
粘合剂 A	游离甲醛 2.52% 结合甲醛 43.20%	常州曙光化工厂
粘合剂 RE	红棕色 软化点 78℃	常州曙光化工厂
粘合剂 NMP	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	美国 ANGUS 公司
硼酰化钴(RC-16)	钴含量 16%	镇江冶炼厂
Hi-Sil 255N	SiO ₂ 含量 16% 吸油值 3.13	南吉化学有限公司

1.3 试验方法

(1)抽出试样热空气老化,用老化箱进行,条件为100℃×48h。

(2)盐水老化采用20%浓度的NaCl溶液(室温下)。

(3)其它性能均按国家有关标准试验。

(4)硫化特性测试,采用美国孟山都产ODR2000型流变仪。

1.4 胶料制备

在实验室用6英寸开放式炼胶机制备胶料,工艺过程如下:

表 2 试验方案

材 料	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
	单用钴	间甲钴	间甲白钴	间甲白	间甲	间甲钴 (NMP)	间甲白钴 (NMP)
粘合剂 RE	—	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80
粘合剂 A	—	2.50	2.50	2.50	2.50	—	—
硼酰化钴 RC-16	1.88	1.88	1.88	—	—	1.88	1.88
Hi-Sil 255N	—	—	8.00	8.00	—	—	8.00
炭 黑	58	58	50	50	58	58	50

基本配方: 1#烟片胶 100; 氧化锌 10; 硬脂酸 1; 不溶性硫黄 IS-7020 5; 防老剂 3; 芳烃油 4; 促进剂 DZ

1.4.

表 3 不同粘合体系的硫化特性(145℃)

项 目	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
	单用钴	间甲钴	间甲白钴	间甲白	间甲	间甲钴 (NMP)	间甲白钴 (NMP)
$t_{10}, \text{min} : \text{s}$	3 : 55	4 : 55	4 : 58	6 : 02	5 : 28	4 : 50	5 : 03
$t_{90}, \text{min} : \text{s}$	12 : 06	17 : 01	15 : 54	22 : 58	21 : 20	14 : 21	14 : 32
$M_L, \text{N} \cdot \text{m}$	0.70	0.70	0.57	0.78	0.86	0.69	0.63
$M_H, \text{N} \cdot \text{m}$	4.90	5.39	4.76	4.71	4.62	7.13	6.96

辊温 55℃, 辊距 1.5mm, 天然橡胶包辊 2min, 加小料、白炭黑 3min, 加炭黑、芳烃油 5min, 加硫黄、促进剂 2min, 并以 0.5mm 辊距薄通 4 次。

2 结果与讨论

2.1 不同粘合体系对胶料硫化特性的影响

不同粘合体系的硫化特性见表 3。

从表 3 的结果可见, 焦烧时间 t_{10} 依次为: 单用钴 < 间甲钴 < 间甲白钴 < 间甲白 < 间甲白钴(NMP) < 间甲 < 间甲白, 含有钴盐的胶料焦烧时间明显缩短。

正硫化时间 t_{90} 依次为: 间甲白 > 间甲 > 间甲钴 > 间甲白钴 > 间甲白钴(NMP) > 间甲钴(NMP) > 单用钴, 含钴盐胶料的正硫化时间缩短。

试验表明, NMP 能明显地提高胶料的最大扭矩, 而最小扭矩变化不大; 其余各粘合体系的最大及最小扭矩无太大差异。

2.2 不同粘合体系对硫化胶物理机械性能的影响

不同粘合体系硫化胶性能见表 4。

从表 4 结果看, 不同的增粘体系对胶料的拉伸强度和 300% 定伸应力的影响较小,

表 4 不同粘合体系胶料的物理机械性能

项 目	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
	单用钴	间甲钴	间甲白钴	间甲白	间甲	间甲钴 (NMP)	间甲白钴 (NMP)
300% 定伸应力, MPa	17.6	19.8	16.7	16.6	16.1	24.0	23.8
拉伸强度, MPa	23.0	22.0	21.5	23.2	25.0	25.3	27.7
扯断伸长率, %	396	338	395	417	460	323	360
邵尔 A 型硬度, 度	74	76	74	68	71	82	81
100℃ × 48h 老化后							
拉伸强度保持率, %	30.8	42.9	49.7	72.3	82.0	30.4	35.3
扯断伸长率保持率, %	9.0	10.9	13.8	31.8	27.7	5.2	7.4

而含有 NMP 的胶料,拉伸强度、300%定应力及硬度有明显增大,这与流变仪所反映的结果相一致。

含有钴盐的胶料,扯断伸长率都明显地低于无钴盐的胶料。

含钴盐胶料耐热老化性能差。无钴盐的胶料经 100℃×48h 热空气老化后,其拉伸强度保持率在 70%以上,扯断伸长率保持率在 30%左右;而含钴盐胶料同样老化后,前者只有 30%—40%,后者只有 10%左右。其中尤其以含 NMP 胶料的保持率最低,说明其耐热老化性能不好。

在含钴盐胶料中加入白炭黑,对胶料的抗热老化性能有所改善。

2.3 不同粘合体系对胶料与钢丝绳线粘合性能的影响

不同粘合体系对胶料与钢丝绳线粘合的影响见表 5 和附图。

2.3.1 对初始粘合的影响

附图表明,不论单用钴盐、间甲(白),还是间甲白钴复合体系,都赋予了胶料与钢丝

帘线良好的初始粘合力,其中间甲白体系和间甲白钴复合体系获得了最佳的粘合作用。

2.3.2 对热空气老化后粘合作用的影响

各种粘合体系的试样经 100℃×48h 热空气老化后,表现出不同的粘合作用。从表 4 老化后粘合作用保持率来看,单用钴盐、间甲白、间甲白钴、间甲及间甲白钴(NMP)都获得了较好的结果,其中以间甲体系保持率最高,而间甲钴体系(不论采用粘合剂 A 还是 NMP)都比较低。

2.3.3 对盐水老化后粘合作用的影响

不同粘合体系耐盐水老化的效果为:以间甲白钴(A-3 和 A-7 配方)最好,间甲体系次之,间甲钴体系(A-2 和 A-6 配方)较差。

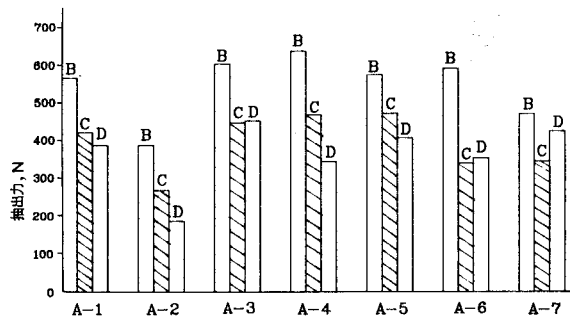
2.3.4 不同粘合体系对粘合作用影响的对比

(1)硼酰化钴因分子中引入的硼酰基,有效地抑制了热、湿等的腐蚀,获得了良好的初始粘合作用及热老化和盐水老化的保持率。

(2)间甲白钴复合体系与间甲白或钴盐单独使用时相比,具有相近的初始粘合作用和抗

表 5 不同粘合体系在老化后的抽出力保持率

项 目	%						
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
	单用钴	间甲钴	间甲白钴	间甲白	间甲	间甲钴(NMP)	间甲白钴(NMP)
100℃×48h 热老化	76	69	74	74	82	57	73
盐水老化 7d	68	48	75	75	71	58	89



附图 不同粘合体系胶料老化前后抽出力对比

B—老化前; C—100℃×48h 热老化后;

D—20%浓度盐水老化后

热老化,且抗盐水老化作用明显,体现了间甲白体系和钴盐体系的协同作用。这与有关资料介绍的研究成果相一致。

(3)在钴盐存在下,白炭黑的加入能有效地提高胶料与钢丝帘线之间的粘合及良好的抗热老化和抗腐蚀性能。

(4)间甲白钴复合体系中以 NMP 代替粘合剂 A,获得了最佳的耐盐水老化性能。

3 结语

(1)含钴盐胶料明显地缩短胶料的焦烧时间和正硫化时间,胶料的耐热老化性较差,

老化后拉伸强度和扯断伸长率的保持率很低。

(2)间甲白钴复合体系具有极好的初始粘合力 and 老化后的粘合保持率。

(3)间甲白和间甲体系同复合体系相比较,也获得了良好的粘合强度。

(4)粘合剂 NMP 能明显地提高胶料的300%定伸应力和拉伸强度。在间甲白钴复合体系中,采用 NMP 代替粘合剂 A 获得了最佳的老化后粘合保持率,特别是耐盐水老化。

收稿日期 1994-06-24

统计资料

欧洲轮胎销售量

百万条

品种	1990年	1991年	1992年	变化百分率	1993年	变化百分率	1994年(估计)
轿车轮胎	178.6	181.7	183.2	-7.0	170.4	+0.9	172.0
原配胎	67.8	64.3	65.1	-12.0	57.3	-4.0	55.0
替换胎	110.8	117.4	118.1	-3.8	116.7	+0.3	117.0
载重轮胎	11.7	11.6	11.4	-14.0	9.8	+1.0	9.9
原配胎	3.4	3.4	3.1	-	2.2	-	2.4
替换胎	8.3	8.2	8.4	-	7.6	-	7.5
农业轮胎	1.81	1.61	1.54	-5.2	1.46	-3.4	1.41
原配胎	0.87	0.70	0.65	-	0.57	-	0.56
替换胎	0.94	0.91	0.89	-	0.89	-	0.85
摩托车轮胎	4.10	4.13	4.15	-3.6	4.00	-1.8	3.93
原配胎	0.44	0.38	0.34	-	0.30	-	0.31
替换胎	3.66	3.75	3.81	-	3.70	-	3.62

黄丽萍译自英国“European Rubber Journal”, 9(1994/1995)专辑