

钢丝帘线不同粘合体系应用研究

马国华

(朝阳浪马轮胎有限责任公司, 辽宁 朝阳 122009)

摘要:研究有机钴盐品种和用量对载重子午线轮胎带束层胶料-镀铜钢丝帘线粘合力的影响。结果表明,加入硬脂酸钴、硼酰化钴和癸酸钴任何一种钴盐,胶料初始粘合力均较高,但硬脂酸钴胶料老化后的粘合性能较差,癸酸钴胶料的粘合性能略好,癸酸钴理想用量为 0.58~0.81 份。间/甲/白/钴粘合体系胶料老化前后的粘合性能均较好,粘合性能保持率较高,胶料的物理性能以及与钢丝的动态粘合性能均比生产配方胶料有所提高。

关键词:全钢载重子午线轮胎;带束层;粘合体系

中图分类号:U463.341⁺.6;TQ330.38⁺7 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8171(2004)08-0465-04

有机钴盐作为橡胶与金属的粘合增进剂早已得到广泛应用。随着子午线轮胎的迅猛发展,人们逐渐认识到解决橡胶与骨架材料的粘合问题是保证子午线轮胎质量的关键技术之一,采用性能优良的新型粘合体系有助于提高粘合水平。为此,我们对硬脂酸钴、硼酰化钴和癸酸钴及其粘合体系在带束层胶料中进行了应用对比试验。

1 实验

1.1 主要原材料

NR(牌号为 SMR10[#]),马来西亚产品;硬脂酸钴(牌号为 RC-S95)、硼酰化钴(牌号为 RC-23)和癸酸钴(牌号为 RC-D20),彤程化工有限公司提供;炭黑 N220,抚顺汇江炭黑厂产品;白炭黑,无锡恒亨白炭黑有限责任公司产品;粘合剂 R-80,亚特曼化工有限公司产品。

1.2 基本配方

NR 100,炭黑 N220 57,氧化锌 8,防老剂 3,硫化剂、促进剂 5.5,防焦剂 0.35,钴盐变品种、变量。

1.3 主要仪器

EK2000 型硫化仪、T10 型电子拉力机和旋转型动态粘合试验机。

1.4 性能测试

胶料性能按相应的国家标准进行测定。

2 结果与讨论

2.1 钴盐的性能及用量选择

在生产配方其它组分不变的情况下,分别采用硼酰化钴和癸酸钴变量替代硬脂酸钴(生产配方)进行应用对比试验,结果示于表 1 和 2。

从表 1 可以看出以下结果。

(1)加入硼酰化钴的胶料强伸性能比生产配方胶料的低,硬度相差不大,拉断永久变形小。这是由于无机硼化物对硫化胶物理性能有影响的缘故。另外,随着硼酰化钴用量的增大,硫化速度有逐渐加快的趋势。

(2)加入硼酰化钴的胶料老化后粘合力高于生产配方胶料,说明胶料中使用硼酰化钴的粘合效果较使用硬脂酸钴好。

(3)硼酰化钴的理想用量为 0.3~0.7 份。

从表 2 可以看出以下特征。

(1)含癸酸钴胶料的拉伸强度和 300%定伸应力略高于生产配方胶料,硬度和拉断永久变形相差不大。随着癸酸钴用量的增大,硫化速度和最小转矩有逐渐增大的趋势。

(2)随着癸酸钴用量的增大,胶料蒸汽老化后的粘合力逐渐减小,热老化后粘合力保持率在癸酸钴用量为 0.58~0.81 份时获得了较高值,盐水老化后癸酸钴用量大于 0.81 份时也获得了较高的粘合力。

(3)癸酸钴用量为 0.58~0.81 份较理想。

对比表1和2,可以得出如下结论:胶料中加

表 1 硼酰化钴和硬脂酸钴的应用对比结果

项 目	硼酰化钴用量/份				硬脂酸钴 ¹⁾ 用量/份
	0.3	0.5	0.7	1	1
硫化仪数据(150 ℃)					
M _L /(N·m)	1.56	1.76	1.64	1.88	1.48
M _H /(N·m)	11.74	11.64	11.76	11.86	11.84
t _{s2} /min	4.6	4.2	4.5	4.1	4.7
t ₉₀ /min	17.5	17.7	16.7	15.0	18.5
硫化胶性能(145 ℃×45 min)					
邵尔 A 型硬度/度	82	84	83	85	85
拉伸强度/MPa	19.54	20.66	17.65	15.62	23.94
拉伸伸长率/%	198	203	219	172	236
拉伸永久变形/%	7.6	11.2	11.6	9.6	16.8
粘合力/N					
初始(145 ℃×30 min)	1 774	1 846	1 903	1 887	1 997
蒸汽老化(100 ℃×72 h)	933	869	844	611	297
热老化(100 ℃×72 h)	1 106	1 356	1 109	1 296	1 062
盐水老化(盐水质量分数 0.2,4 d)	1 788	1 628	1 635	1 725	1 059

注:1)第 1 批制备胶料。

表 2 癸酸钴和硬脂酸钴的应用对比结果

项 目	癸酸钴用量/份				硬脂酸钴 ¹⁾ 用量/份
	0.35	0.58	0.81	1.15	1
硫化仪数据(150 ℃)					
M _L /(N·m)	1.64	1.72	2.4	1.82	1.46
M _H /(N·m)	11.40	11.46	11.36	11.18	11.28
t _{s2} /min	4.5	4.3	4.7	4.3	4.7
t ₉₀ /min	16.9	16.9	19.1	15.0	22.2
硫化胶性能(145 ℃×45 min)					
邵尔 A 型硬度/度	80	83	83	84	83
300%定伸应力/MPa	—	20.96	21.2	21.48	19.59
拉伸强度/MPa	20.20	21.14	21.48	21.67	20.49
拉伸伸长率/%	281	303	302	305	317
拉伸永久变形/%	15.6	21.2	18.8	22.0	20.8
粘合力/N					
初始(145 ℃×30 min)	1 774	1 832	1 849	1 924	1 842
蒸汽老化(100 ℃×72 h)	1 257	1 409	1 011	439	1 041
热老化(100 ℃×72 h)	1 044	1 360	1 373	1 252	1 061
盐水老化(盐水质量分数 0.2,4 d)	1 396	1 243	1 788	1 897	1 545

注:1)第 2 批制备胶料。

入钴盐后都获得了较大的初始粘合力,并且钴盐的用量对初始粘合力的影响不大;老化后,癸酸钴和硼酰化钴胶料获得了比硬脂酸钴胶料更高的老化后粘合力保持率;癸酸钴胶料的物理性能略好于加入硬脂酸钴和硼酰化钴的胶料。因此,选择癸酸钴作为粘合增进剂开展新型粘合体系的研究,其用量定为 0.8 份。

2.2 粘合体系对比试验

提高橡胶与钢丝的粘合力除了单独使用钴盐

外,还采用树脂型或钴盐-树脂复合型粘合体系。表 3 所示为生产配方(N-1)、调整后的硬脂酸钴配方(N-2)以及癸酸钴(N-3)、间/甲/钴(癸酸钴,N-4)、间/甲/白/钴(癸酸钴,N-5)、间/甲/白(N-6)和间/甲(N-7)粘合体系配方的应用试验结果。由表 3 可以看出,采用间/甲/白/钴粘合体系胶料老化前后的粘合性能比其它几种体系的要好,粘合性能保持率较高。

有人^[1]认为,由于间/甲/白/钴粘合体系中有

白炭黑,其表面的硅烷醇官能团通过锌离子发生质子置换,从而释放出可迟延树脂固化所需的质子,对胶料硫化有迟延作用,使胶料保持流动态的时间较长。也有人^[2]认为,白炭黑在橡胶与钢丝的界面上起“润湿”作用,即在树脂、橡胶和钢丝之间提供活性基团,使树脂与钢丝表面紧密结合,促进粘合反应。同时,白炭黑可调整树脂化反应酸度,使之与硫化反应协调。总之,白炭黑在间/甲/白/钴粘合体系中起着举足轻重的作用。这可能也是间/甲/白/钴粘合体系优于其它体系的原因。

2.3 带束层胶料物理性能试验

选择间/甲/白/钴(癸酸钴)粘合体系,并对基本配方调整后带束层胶料物理性能试验,试验结果示于表 4。

由表 4 可以看出,试验配方胶料的硫化速度

较生产配方胶料略小,强伸性能在同一水平上,拉伸永久变形略小于生产配方胶料,撕裂及疲劳性能优于生产配方。初始粘合性能相差不大,蒸汽老化后粘合性能高于生产配方,热老化后粘合性能比生产配方提高 31%,盐水老化后粘合性能比生产配方提高 16%。

2.4 动态性能试验

用静态试验方法研究粘合性能,虽然可以分析探讨不少问题,但最大的缺点是与轮胎实际使用情况的相关性较差,为了模拟轮胎行驶过程中胎体受到拉伸、压缩和剪切力的作用,在动态粘合试验机上进行了钢丝与橡胶的粘合性能动态试验,试验结果示于表 5。

由表 5 可以看出,试验配方胶料的初始及老化后的动态粘合性能较生产配方有较大幅度的提高,这与静态粘合试验结果基本一致。

表 3 使用不同粘合体系胶料的粘合力对比结果 N

项 目	N-1	N-2	N-3	N-4	N-5	N-6	N-7
初始(145 ℃×30 min)	1 919	1 868	1 988	1 996	1 751	1 879	1 674
蒸汽老化(100 ℃×72 h)	669	1 199	1 605	1 600	1 624	1 430	1 037
热老化(100 ℃×72 h)	1 161	1 413	1 073	1 391	1 508	1 459	837
盐水老化(盐水质量分数 0.2,4 d)	1 230	1 820	1 956	1 722	1 904	1 426	1 527

表 4 带束层胶料试验结果

项 目	试验配方				生产配方	
硫化仪数据(150 ℃)						
$M_L/(N \cdot m)$		1.90			1.56	
$M_H/(N \cdot m)$		10.98			11.00	
t_{s2}/min		4.7			5.0	
t_{90}/min		20.2			18.2	
硫化时间(145 ℃)/min	35	45	55	35	45	55
邵尔 A 型硬度/度	81	81	81	78	80	81
300%定伸应力/MPa	17.90	18.71	18.52	16.33	18.42	17.88
拉伸强度/MPa	24.09	25.14	22.95	24.84	22.96	23.19
拉断伸长率/%	381	419	387	480	395	389
拉断永久变形/%	26.0	27.6	24.8	33.2	30.8	29.6
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		131.72			123.27	
回弹值/%		40			39	
200%拉伸疲劳次数		5 492			3 763	
粘合力/N						
初始(145 ℃×30 min)		1 489			1 467	
蒸汽老化(100 ℃×72 h)		976			706	
热老化(100 ℃×72 h)		1 328			1 012	
盐水老化(盐水质量分数 0.2,4 d)		1 229			1 059	

注:胶料配方为 NR 100,白炭黑、炭黑 52,防老剂 3.5,硫化剂、促进剂 5.7,其它 17.4。

表 5 钢丝与橡胶粘合性能动态试验结果

项 目	试验配方	生产配方
初始(145 ℃×30 min)		
转数/次	268 992	228 282
变形/%	21.3	27
蒸汽老化(100 ℃×72 h)		
转数/次	530 294	223 296
变形/%	23.5	23.5
热老化(100 ℃×72 h)		
转数/次	98 314	30 676
变形/%	21.4	16.8

2.5 成品试验

采用试验配方和生产配方生产 11.00R20 LM210 规格子午线轮胎并进行耐久性能对比试验。试验条件为:额定负荷 3 270 kg, 气压 840 kPa,速度 64 km·h⁻¹。试验阶段 1 负荷率为 66%,运行 7 h;试验阶段 2 负荷率为 84%,运行 16 h;试验阶段 3 负荷率为 101%,运行 24 h;以后每增加 10 h,负荷率递增 10%。试验轮胎累计行驶 138.4 h 时出现肩脱现象,正常轮胎累计行驶 96.1 h 时出现冠脱现象。

3 结论

- (1)硬脂酸钴、硼酰化钴和癸酸钴 3 种钴盐胶料初始粘合力均较高,但硬脂酸钴胶料老化后的粘合性能较差。
- (2)癸酸钴胶料的粘合性能略好于其它两种钴盐胶料,癸酸钴理想用量为 0.58~0.81 份。
- (3)间/甲/白/钴粘合体系胶料老化前后的粘合性能比其它几种粘合体系好,粘合性能保持率较高。
- (4)间/甲/白/钴粘合体系带束层胶料的物理性能以及与钢丝的动态粘合性能均比生产配方胶料有所提高。

参考文献:

[1] 梁 俐,郭 杨. 钴盐对子午线轮胎帘线胶-镀铜钢丝之间粘合力的影响[J]. 轮胎工业,2001,21(4):215.

[2] 袁世珍,薛川华. 几种粘合体系的对比小结[J]. 橡胶工业,1985,32(1):15-19.

第二届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文

Application study on various adhesion systems of steel cord

MA Guo-hua

(Chaoyang Longmarch Tire Co., Ltd,Chaoyang 122009,China)

Abstract: The effects of various organocobalt salts and their levels on the adhesion strength between rubber and steel cord in TBR tire belt were investigated. The results showed that the initial adhesion strengthes of rubber compounds with any cobalt salt, such as cobalt stearate, cobalt boracyl and cobalt neodecanoate, were higher; the adhesion property of aged rubber compound with cobalt stearate was poorer; the adhesion property of cobalt neodecanoate compound was somewhat better than those of other two compounds; and the optimal level of cobalt neodecanoate was 0.58~0.81 phr. The adhesion properties of rubber compound with resorcinol/formaldehyde/silica/cobalt salt adhesion system before and after aging were better, the adhesion retention was higher, and the physical properties and the dynamic adhesion property to steel cord were better when compared to the original rubber compound in production.

Keywords: TBR tire; belt; adhesion system

