

# 多功能助剂 DL-268 在帘布胶中的应用

李铁贵,冯海鹰,庞俊

(双喜轮胎工业股份有限公司,山西太原 030006)

**摘要:**考查多功能助剂 DL-268 用于轮胎缓冲层胶和外层帘布胶中对胶料与帘线之间粘合等性能的影响。结果表明,在硫黄硫化体系 NR 胶料中添加 DL-268 对硫化胶的综合物理性能无不良影响;随着 DL-268 用量的增大,胶料的  $t_{s2}$  和  $t_{90}$  略有延迟,胶料-帘线粘合性能得到改善,热老化后胶料-帘线粘合性能保持较好;当 DL-268 用量为 2 份时,胶料综合性能较好。DL-268 用于轮胎帘布胶中可提高成品轮胎的粘合性能,有益于克服轮胎脱层等缺陷。

**关键词:**多功能助剂;粘合性能;橡胶;帘线;缓冲层胶;帘布胶

**中图分类号:**TQ330.38;TQ332.1+2;TQ336.1 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8171(2006)08-0482-04

轮胎使用中的热积累会使胶料与帘线间的粘合力急剧下降,从而造成胶料-帘线脱离、帘布-帘布脱离,最终导致轮胎出现早期肩空、脱层等质量问题,因此,改进胶料-帘线之间的粘合性能和耐高温性能成为重要的研究课题。在轮胎制造过程中,胶料与帘线的粘合还要受到压延、成型和硫化等工艺条件的影响,但最主要的影响因素还是粘合胶料本身的性能,对此国内业界已有一些研究。尹寿琳等<sup>[1]</sup>讨论了间-甲-白粘合体系对于不同胶种以及炭黑和填料的用量变化对胶料-锦纶纤维粘合性能的影响。张喜亮等<sup>[2]</sup>考查了表面改性炭黑对锦纶 66 帘线与 NR 的粘合性能的影响,发现破坏界面老化前在胶料本体,而老化后在帘线本体。孙淑红等<sup>[3]</sup>研究了粘合增进剂 NMP-ZD 对聚酯帘线与橡胶粘合性能的影响。橡胶用新型材料的不断涌现为配方设计提供了更宽广的选择空间。

多功能助剂 DL-268 是一种双马来酰亚胺类化合物,在胶料中有硫化剂和粘合增进剂的作用。本工作对 DL-268 在帘布胶中的应用进行探讨,重点考察其对胶料-帘线之间粘合性能的影响以及制成轮胎成品后胶料-帘线粘合性能的变化。

## 1 实验

### 1.1 原材料

NR, 3<sup>#</sup> 烟胶片,泰国产品;SBR,牌号 1500,兰

州化学工业公司产品;炭黑 N330 和 N660,天津海豚炭黑有限公司产品;多功能助剂 DL-268,山西省化工研究院产品;其它为橡胶工业常用原材料。

### 1.2 试验配方

#### (1)DL-268 用量鉴定配方

NR 100, 炭黑 N330 40,间接法氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂 4010NA 1,防老剂 RD 1,芳烃油 5,硫黄 3,DL-268 变量。

#### (2)缓冲层胶配方

试验配方:NR 100,炭黑 N330/N660 43,间接法氧化锌 7,硬脂酸 2.5,防老剂 4010NA/RD 3,芳烃油 4,硫化体系 3.3,DL-268 2。

对比配方:硫化体系 3.1,未用 DL-268,配方其余组分及用量同试验配方。

#### (3)胎体帘布层外层胶配方

试验配方:NR 90,SBR 10,炭黑 N330/N660 40,间接法氧化锌 5,硬脂酸 2.5,防老剂 4010NA/RD 3,芳烃油 5,硫化体系 3.7,DL-268 2。

对比配方:硫化体系 3.5,未用 DL-268,配方其余组分及用量同试验配方。

### 1.3 主要设备和仪器

160 mm×320 mm 开炼机,广东湛江机械厂产品;100 t 平板硫化机,三明化工机械厂产品;GK300N 型密炼机,德国 W&P 公司产品;本伯里 11D 密炼机,美国法雷尔公司产品;ODR2000 型硫化仪和 T10 型电子拉力机,美国孟山都公司产品;

XLL-250 型橡胶拉力机,上海化工机械四厂产品;FF10-100 型拉力机,德国 WPM 公司产品;轮胎耐久试验机,沈阳橡胶机械厂产品。

1.4 混炼工艺

小配合试验在开炼机上进行。加料顺序为:  
NR,SBR  $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$  氧化锌、硬脂酸、防老剂、DL-268  
 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$  炭黑  $\xrightarrow{3\text{ min}}$  芳烃油和硫化体系  $\xrightarrow{1\text{ min}}$  下片并停放 8~16 h,然后硫化试样。

大配合试验在生产车间进行。采用两段法混炼工艺:一段在 GK300N 型密炼机中进行;二段在本伯里 11D 密炼机中进行。硫化体系在二段混炼时加入。

1.5 性能测试

(1)混炼胶硫化特性

用 ODR2000 型硫化仪测试一定剪切速率下混炼胶的硫化特性,得到胶料  $t_{s2}$ ,  $t_{90}$ ,  $M_L$  和  $M_H$  等数据。

(2)硫化胶性能

硫化胶的各项性能均按相应国家标准进行测定,其中耐热老化性能试验采用 6 mm 哑铃状试样。

(3)轮胎性能

耐久性试验:按照国家标准进行。

高载高速试验:试验条件为一定温度范围、恒定 140%额定负荷,按时间逐步升速。

超负荷试验:试验条件为在一定温度范围、恒定 200%额定负荷,按时间逐步升速。

2 结果与讨论

2.1 DL-268 理化分析

DL-268 理化分析结果示于表 1。

表 1 DL-268 理化分析结果

| 项 目                   | 实测值   | 企业标准   |
|-----------------------|-------|--------|
| 外观                    | 褐色粉末  | 褐色粉末   |
| 熔点/℃                  | 203   | ≥198   |
| 加热减量 <sup>1)</sup> /% | 0.4   | ≤0.5   |
| 灰分质量分数                | 0.003 | ≤0.005 |

注:1)试验条件为 105℃×2 h。

分析结果表明 DL-268 理化性质达到企业标准的要求。

2.2 小配合试验

2.2.1 DL-268 用量的确定

采用鉴定配方考察 DL-268 的用量对胶料性能的影响,结果如表 2 所示。

表 2 DL-268 用量对胶料性能的影响

| 项 目                        | DL-268 用量/份 |       |       |       |
|----------------------------|-------------|-------|-------|-------|
|                            | 0           | 1     | 2     | 4     |
| 硫化仪数据(137℃)                |             |       |       |       |
| $M_L/(dN \cdot m)$         | 4.62        | 7.16  | 7.04  | 6.37  |
| $M_H/(dN \cdot m)$         | 43.13       | 44.59 | 47.73 | 49.63 |
| $t_{s2}/min$               | 6.35        | 7.17  | 8.70  | 11.42 |
| $t_{90}/min$               | 18.33       | 20.63 | 21.55 | 22.93 |
| 邵尔 A 型硬度/度                 | 63          | 63    | 64    | 65    |
| 300%定伸应力/MPa               | 11.4        | 12.2  | 14.9  | 15.1  |
| 拉伸强度/MPa                   | 23.7        | 23.2  | 24.4  | 24.1  |
| 拉断伸长率/%                    | 451         | 480   | 546   | 455   |
| 回弹值/%                      | 47          | 48    | 49    | 49    |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 139         | 141   | 147   | 139   |
| 6 级屈挠次数×10 <sup>-4</sup>   | 14          | 14    | 14    | 14    |
| H 抽出力/N                    | 163.4       | 167.5 | 183.4 | 175.5 |
| 100℃×24 h 热氧老化后            |             |       |       |       |
| 300%定伸应力/MPa               | 17.6        | 17.8  | 15.9  | 16.8  |
| 拉伸强度/MPa                   | 18.3        | 19.2  | 20.4  | 19.0  |
| 拉断伸长率/%                    | 310         | 328   | 395   | 344   |
| H 抽出力/N                    | 152.7       | 156.6 | 173.3 | 162.1 |

注:硫化条件为 137℃×30 min。

从表 2 可以看出,在全 NR 胶料配方中,随着 DL-268 用量的增大,胶料 300%定伸应力有所增大,拉伸强度和拉断伸长率变化不大;DL-268 可使胶料的硫化起步与正硫化时间有所延长,且用量越大,延迟越多;添加 DL-268 对胶料的邵尔 A 型硬度、弹性、撕裂强度和屈挠次数等无不良影响;胶料-帘线静态 H 抽出力明显改善,老化后的性能保持情况较好。

综合比较胶料的性能可以看出,在全 NR 胶料配方中,DL-268 的用量为 2 份时,胶料的综合性能较优。

2.2.2 缓冲层胶和外层胶不同配方胶料性能对比

缓冲层胶和外层胶的试验配方和对比配方胶料性能对比结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出,分别添加 2 份 DL-268 后,缓冲层胶和外层胶的 300%定伸应力和拉伸强度有所提高,老化后的拉伸强度和拉断伸长率保持率均优于对比配方;硫化特性变化趋势与鉴定配方胶料试验结果相一致;胶料-帘线的 H 抽出力较对比配

表 3 缓冲层胶和外层胶小配合试验胶料性能

| 项 目                                   | 缓冲层胶  |       | 外层胶   |       |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                                       | 试验配方  | 对比配方  | 试验配方  | 对比配方  |
| 硫化仪数据(137℃)                           |       |       |       |       |
| $M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$        | 8.49  | 7.48  | 7.92  | 7.02  |
| $M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$        | 45.76 | 41.25 | 42.42 | 40.53 |
| $t_{s2}/\text{min}$                   | 6.60  | 5.32  | 7.88  | 6.77  |
| $t_{90}/\text{min}$                   | 21.22 | 17.43 | 20.15 | 19.53 |
| 邵尔 A 型硬度/度                            | 64    | 63    | 62    | 61    |
| 300%定伸应力/MPa                          | 16.2  | 14.4  | 15.1  | 13.5  |
| 拉伸强度/MPa                              | 24.9  | 23.7  | 23.1  | 21.6  |
| 拉断伸长率/%                               | 546   | 451   | 482   | 455   |
| 回弹值/%                                 | 49    | 47    | 43    | 42    |
| 撕裂强度/ $(\text{kN}\cdot\text{m}^{-1})$ | 178   | 162   | 165   | 156   |
| H 抽出力/N                               | 191.2 | 169.3 | 175.3 | 156.6 |
| 100℃×24 h 热老化后                        |       |       |       |       |
| 300%定伸应力/MPa                          | 16.4  | 15.6  | 15.5  | 13.1  |
| 拉伸强度/MPa                              | 22.4  | 18.3  | 21.0  | 19.2  |
| 拉断伸长率/%                               | 402   | 310   | 358   | 322   |
| H 抽出力/N                               | 173.3 | 152.7 | 161.1 | 140.6 |

注:同表 2。

方明显提高。这一方面是因为加入 DL-268 后,胶料的硫化诱导期延长,与帘线表面浸胶层接触充分,能够充分渗入到帘线层间;另一方面因为 DL-268 能够与生胶和纤维反应生成生胶-S-双马来酞亚胺-聚酞胺等辅助交联键,强化了胶料-帘线之间的粘合。

2.3 大配合试验

将缓冲层胶和外层胶按试验配方和对比配方进行车间大配合试验,结果如表 4 所示。

从表 4 可以看出,大配合试验中胶料的 300%定伸应力和拉伸强度与小配合试验结果有较好的一致性。对比配方中表征胶料-帘线粘合性能的 H 抽出力老化后下降较多,说明对比配方胶料热老化后性能衰减严重,加入 DL-268 可有效地改善老化后胶料-帘线的粘合性能。

2.4 成品试验

为了进一步检验添加 DL-268 胶料的综合性能,采用上述试验配方制作 10.00—20 18PR 试

验轮胎,测试缓冲层帘布间、缓冲层胶-缓冲层帘布、缓冲层帘布-外层帘布间以及外层帘布层间的粘合性能,并对成品 50 km·h<sup>-1</sup> 耐久性试验后、高载高速试验后和 200%超负荷试验后轮胎胎体进行剖析,寻找在不同使用条件下轮胎中胶料-胶料、胶料-帘线之间粘合性能的变化规律,结果如表 5 和 6 所示。

从表 5 和 6 可以看出,无论是使用前还是经历了不同使用历程的轮胎,与对比轮胎相比,试验

表 4 缓冲层胶和外层胶大配合试验胶料性能

| 项 目                                   | 缓冲层胶  |       | 外层胶   |       |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                                       | 试验配方  | 对比配方  | 试验配方  | 对比配方  |
| 硫化仪数据(137℃)                           |       |       |       |       |
| $M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$        | 9.59  | 8.48  | 4.92  | 7.02  |
| $M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$        | 45.06 | 43.25 | 42.05 | 39.23 |
| $t_{s2}/\text{min}$                   | 7.93  | 6.32  | 8.82  | 7.77  |
| $t_{90}/\text{min}$                   | 20.20 | 18.43 | 22.15 | 19.77 |
| 邵尔 A 型硬度/度                            | 64    | 63    | 62    | 61    |
| 300%定伸应力/MPa                          | 15.8  | 13.4  | 13.1  | 11.5  |
| 拉伸强度/MPa                              | 24.9  | 23.7  | 23.1  | 21.6  |
| 拉断伸长率/%                               | 506   | 494   | 482   | 455   |
| 回弹值/%                                 | 49    | 47    | 43    | 42    |
| 撕裂强度/ $(\text{kN}\cdot\text{m}^{-1})$ | 178   | 162   | 165   | 156   |
| H 抽出力/N                               | 185.6 | 169.3 | 175.3 | 159.5 |
| 100℃×24 h 热老化后                        |       |       |       |       |
| 300%定伸应力/MPa                          | 16.4  | 15.6  | 14.5  | 12.1  |
| 拉伸强度/MPa                              | 22.6  | 21.4  | 22.0  | 19.7  |
| 拉断伸长率/%                               | 352   | 318   | 358   | 322   |
| H 抽出力/N                               | 173.4 | 150.8 | 163.2 | 140.6 |

注:同表 2。

表 5 试验和对比轮胎胎体层间

粘合强度对比  $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$

| 项 目        | 试验轮胎 | 对比轮胎 |
|------------|------|------|
| 缓冲层帘布间     | 15.8 | 13.3 |
| 缓冲层胶-缓冲层帘布 | 18.6 | 14.5 |
| 缓冲层帘布-外层帘布 | 15.0 | 14.3 |
| 外层帘布层间     | 9.9  | 8.6  |

表 6 不同使用条件下轮胎胎体层间粘合强度对比

$\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$

| 项 目        | 试验轮胎  |         |        | 对比轮胎  |         |        |
|------------|-------|---------|--------|-------|---------|--------|
|            | 耐久试验后 | 高载高速试验后 | 超负荷试验后 | 耐久试验后 | 高载高速试验后 | 超负荷试验后 |
| 缓冲层帘布间     | 12.5  | 10.8    | 9.1    | 11.4  |         | 8.2    |
| 缓冲层胶-缓冲层帘布 | 14.5  | 13.4    | 11.7   | 12.6  | 12.0    | 10.2   |
| 缓冲层帘布-外层帘布 | 12.0  | 10.4    | 11.9   | 10.8  |         | 9.9    |

轮胎帘布胶-帘线、胎体帘布层间粘合性能均有明显的改善,说明试验轮胎在正硫化条件下或经历耐久性试验和高速、超负荷试验后,缓冲层帘布间、缓冲层胶-缓冲层帘布、缓冲层帘布-外层帘布之间粘合性能保持较佳。

综上所述,DL-268 在轮胎帘布胶中应用可以提高帘布层间和胶料-帘线间粘合强度,并有利于其老化后性能的保持,有益于克服轮胎脱层等缺陷。

### 3 结论与建议

(1)DL-268 对硫黄硫化体系 NR 硫化胶的综合物理性能无不良影响;随着 DL-268 用量的增大,胶料的  $t_{s2}$  和  $t_{90}$  略有延迟,胶料-帘线粘合性能得到改善;当 DL-268 用量为 2 份时,胶料综合性能较好。

(2)在以 NR 为主的缓冲层胶和外层胶配方中分别添加 2 份 DL-268,胶料的耐热老化性能、胶料-帘线粘合性能得到改善,且热老化后粘合性

能保持较佳。

(3)经不同耐久试验后,试验轮胎粘合性能及其热老化后保持率优于对比轮胎,DL-268 在轮胎帘布胶中应用可以克服轮胎脱层等缺陷。

(4)DL-268 密度小,呈粉末状,大生产配料、混炼时有粉尘飞扬,建议制造厂对产品进行造粒,以进一步改善其在胶料中的分散情况。考虑到其熔点较高,也可以选择在一阶段混炼时加入。

**致谢:**本工作得到公司实验室人员的大力支持与帮助,在此表示感谢。

### 参考文献:

- [1] 尹寿琳,阳文峰,翁建文. 橡胶与尼龙纤维的粘合性能研究[J]. 橡胶工业,1992,39(11):649-653.
- [2] 张喜亮,贾德民,刘洪根. 马来酸酐预处理炭黑对尼龙 66 帘线与天然橡胶粘合的影响[J]. 合成橡胶工业,2001,24(1):42-45.
- [3] 孙淑红,任福君. 粘合增进剂 NMP-ZD 对聚酯帘线与橡胶粘合性能的影响[J]. 轮胎工业,1996,16(6):523-526.

第 3 届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文

## Application of multi-functional agent DL-268 in carcass ply compound

LI Tie-gui, FENG Hai-ying, PANG Jun

(Double Happiness Tire Industry Co., Ltd, Taiyuan 030006, China)

**Abstract:** The effect of the multi-functional agent DL-268 on the adhesion between rubber compound and cord in breaker ply and carcass ply was investigated. The results showed that as the addition level of DL-268 increased up to 2 phr in sulfur cured NR compound of breaker ply and carcass ply,  $t_{s2}$  and  $t_{90}$  of rubber compound delayed a little, and the adhesion between rubber and cord, especially the adhesion retention after thermal aging improved without any adverse effect on the comprehensive physical properties of vulcanizate. The adhesion of finished tire improved and the separation was eliminated by adding DL-268 in breaker ply and carcass ply compounds.

**Keywords:** multi-functional agent; rubber; cord; adhesion; carcass ply; breaker ply

### 锦湖投重金在长春建子午线轮胎厂

中图分类号:U463.341+.6 文献标识码:D

2006 年 5 月 18 日,锦湖轮胎(长春)有限公司在长春高新技术产业开发区举行了年产 315 万条高性能子午线轮胎项目动工仪式。该项目由韩国锦湖轮胎株式会社出资,总投资额 1.56 亿美元,注册资金 5 205.9 万美元。

该项目计划于 2008 年达到年产 315 万条轿车子午线轮胎的设计产能,届时锦湖轮胎(长春)有限公司将成为东北地区最大的轮胎生产企业。日前该公司已与一汽集团达成意向,为其提供轮胎配套服务。

(摘自《中国化工报》,2006-05-26)