

粘合树脂用量对钢丝帘线粘合胶性能的影响

汪燕,徐旗,崔雪静,于海洋,徐文龙,孙世悦,李崇兵

[浦林成山(山东)轮胎有限公司,山东 荣成 264300]

摘要:研究2.5、2和1.5份粘合树脂用量对钢丝帘线粘合胶的胶料性能和钢丝帘线与粘合胶粘合性能的影响。结果表明:随着粘合树脂用量减小,钢丝帘线粘合胶的交联密度下降,硫化速度加快;胶料的邵尔A型硬度、定伸应力和拉伸强度呈减小趋势;老化前,随着粘合树脂用量减小,钢丝帘线与粘合胶的初始粘合力呈减小趋势,这与粘合树脂与亚甲基给予体形成三维网络减少有关;分别热老化和盐水老化7 d后,粘合树脂用量为2份的粘合胶与钢丝帘线的粘合力下降率最小。综合来看,粘合树脂用量为2份、粘合剂RA-65用量为4.1份时,粘合胶与钢丝帘线的粘合性能最佳。

关键词:粘合树脂;硫化特性;物理性能;粘合胶;初始粘合力;热老化;蒸汽老化;盐水老化

中图分类号:TQ330.38⁺7;TQ330.38⁺9

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2023)01-0034-05

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2023.01.0034



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶与金属是两种性质截然不同的材料,若将两者有效地粘合,则能够发挥两种材料各自的优势,轮胎的带束层和胎圈钢丝就属于这类材料,其中带束层中钢丝帘线与橡胶的粘合性能是影响轮胎质量的主要因素之一。研究表明^[1],在轿车轮胎和载重轮胎行驶过程中,带束层的生热较轮胎其他部件偏高,继而对橡胶与钢丝帘线的粘合性能提出更高的要求。钢丝帘线的粘合体系通常分为树脂或间苯二酚、钴盐和树脂并用及纯钴等方式^[2-3]。

橡胶与金属骨架材料的粘合体系常采用间甲白体系,这个粘合体系从开发至今已具有几十年历史,且配合主体材料变化不大^[4-5]。间甲白体系是由单体间苯二酚或树脂型间苯二酚给予体、甲醛给予体[六亚甲基四胺(HMT)]或亚甲基给予体[六甲氧基甲基密胺(HMMM)]和白炭黑组成的3组分粘合体系。常用间苯二酚、甲醛给予体HMT、树脂型间苯二酚和亚甲基给予体HMMM分子结构如图1所示。

间甲白粘合体系的机理是由间苯二酚给予体和亚甲基给予体在硫化温度下反应生成具有继续反应能力的粘合树脂,该粘合树脂几乎同时再与

钢丝骨架材料发生以化学键合和分子间作用为特征的粘合反应,以及与橡胶发生以亚甲基桥和氧

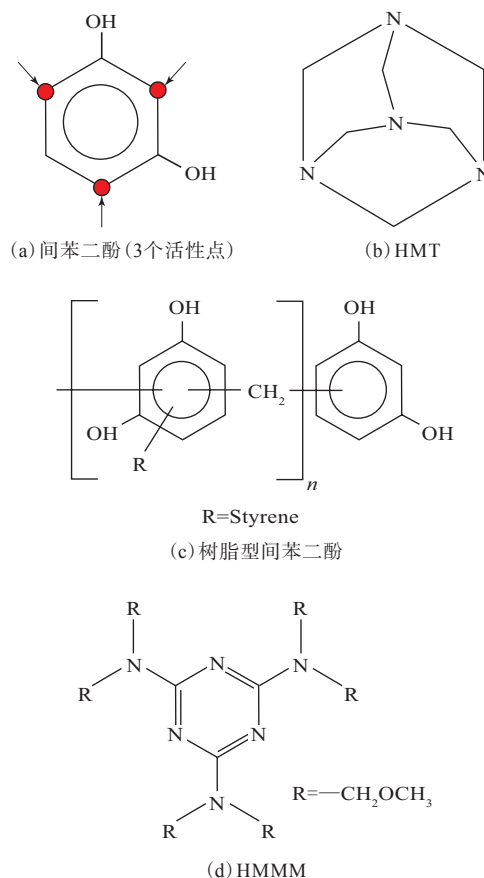


图1 间苯二酚、HMT、树脂型间苯二酚和HMMM分子结构

作者简介:汪燕(1985—),女,山东临清人,浦林成山(山东)轮胎有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎配方设计开发工作。

E-mail:yawang@prinxchengshan.com

杂萘结构为特征的硫化反应。白炭黑粒子表面具有硅烷醇结构,对间甲体系粘合树脂的生成发挥催化作用,并且能够延迟硫黄的硫化反应,使得在硫化温度下硫化反应与粘合反应同步进行,即白炭黑作为硫化和粘合反应的调节剂^[6-7]。

本工作从钴盐和粘合树脂并用的角度出发,研究不同树脂用量对钢丝帘线粘合胶性能和钢丝帘线与粘合胶粘合性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

天然橡胶(NR),SMR20,马来西亚产品;炭黑N326和粘合树脂,国内厂家产品;其他,市售。

1.2 试验配方

NR 100,炭黑N326 58,活性剂 9,软化剂(含油等) 4.8,硫黄和促进剂 7.3,防老剂 3,粘合树脂 变量(1[#]配方 2.5,2[#]配方 2,3[#]配方

1.5),粘合剂RA-65 变量(1[#]配方 5.13,2[#]配方 4.1,3[#]配方 3.08)。由于粘合树脂与粘合剂RA-65存在一定的比例关系,故后面讨论统一简述为粘合树脂用量的变化。

1.3 主要设备和仪器

XK(S)-160型开炼机,青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品;V502H-18X型平板硫化机,美国卡弗(Carver)公司产品;UM2050型门尼粘度计,青岛育肯仪器有限公司产品;MDR 3000型无转子硫化仪,德国Montech公司产品;GT-AI-7000M型拉力试验机和GT-7017-ELU型换气式热氧老化试验箱,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;LX-A型橡胶硬度计,上海市计量检定所产品;JW-ZQ-03型蒸汽老化箱,上海巨为仪器设备有限公司产品。

1.4 试样制备

在开炼机上加入NR包辊后,加入炭黑N326、粘合树脂和软化剂,混炼8 min后下片。将停放8 h的母炼胶在开炼机上包辊后,加入硫黄、促进剂和粘合剂RA-65,混炼均匀后下片得到粘合胶混炼胶。

将粘合胶混炼胶置于平板硫化机上硫化,硫化条件为171 ℃×15 min。

1.5 性能测试

胶料各项性能测试均执行相应国家标准。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

不同粘合树脂用量的钢丝帘线粘合胶的硫化特性见表1。

表1 不同粘合树脂用量钢丝帘线粘合胶的硫化特性

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
门尼焦烧时间 t_5 (135 ℃)/min	8.90	9.38	9.53
硫化仪数据(171 ℃)			
F_L /(dN·m)	2.51	2.38	2.26
F_{max} /(dN·m)	38.19	33.96	31.37
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	35.68	31.58	29.11
t_{s1} /min	0.49	0.58	0.67
t_{30} /min	1.29	1.30	1.31
t_{60} /min	1.80	1.76	1.73
t_{90} /min	3.49	3.23	3.00
硫化仪数据(151 ℃)			
F_L /(dN·m)	2.88	2.69	2.56
F_{max} /(dN·m)	39.71	35.84	33.28
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	36.83	33.15	30.72
t_{s1} /min	1.08	1.55	2.26
t_{30} /min	4.23	4.26	4.40
t_{60} /min	6.12	6.00	5.99
t_{90} /min	12.30	11.41	10.84

$F_{max}-F_L$ 表示胶料的交联密度,从表1可以看出,在硫化温度为171和151 ℃下,钢丝帘线粘合胶的硫化特性变化趋势一致,即随着粘合树脂用量减小,胶料的交联密度下降,硫化速度加快。原因是粘合树脂用量减小导致胶料形成的交联网络减少,交联密度下降。对比171与151 ℃下胶料的交联密度发现,在151 ℃下更有利于胶料交联网络的形成。

2.2 物理性能

不同粘合树脂用量钢丝帘线粘合胶的物理性能如表2所示。

从表2可以看出,随着粘合树脂用量的减小,钢丝帘线粘合胶的邵尔A型硬度、定伸应力和拉伸强度呈减小趋势,这与粘合树脂用量减小,胶料形成的交联网络较少有关。

从表2还可以看出:热老化3 d后,1[#]配方粘合胶的硬度变化和100%定伸应力变化率最小,

表2 不同粘合树脂用量钢丝帘线粘合胶的物理性能

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
邵尔A型硬度/度	79	73	73
100%定伸应力/MPa	4.8	4.1	3.8
300%定伸应力/MPa	14.4	13.8	13.3
拉伸强度/MPa	21.8	21.5	20.2
拉伸伸长率/%	447	456	446
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	45	40	43
回弹值/%	35	34	35
100℃×3 d热空气老化后			
邵尔A型硬度/度	87	85	85
邵尔A型硬度变化/度	+8	+12	+12
100%定伸应力/MPa	10.8	9.6	9.6
100%定伸应力变化率/%	+125	+134	+153
拉伸强度/MPa	11.3	10.9	11.5
拉伸强度变化率/%	-48	-49	-43
拉伸伸长率/%	102	116	124
拉伸伸长率变化率/%	-77	-75	-72
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	24	23	24
回弹值/%	37	37	38
100℃×5 d热空气老化后			
邵尔A型硬度/度	90	87	86
邵尔A型硬度变化/度	+11	+14	+14
拉伸强度/MPa	8.7	9.1	8.3
拉伸强度变化率/%	-60	-58	-59
拉伸伸长率/%	60	75	69
拉伸伸长率变化率/%	-87	-84	-86
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	20	22	20
回弹值/%	38	38	39
100℃×7 d热空气老化后			
邵尔A型硬度/度	87	87	87
邵尔A型硬度变化/度	+8	+14	+14
拉伸强度/MPa	9.4	9.1	8.5
拉伸强度变化率/%	-56.9	-57.7	-57.9
拉伸伸长率/%	59	62	57
拉伸伸长率变化率/%	-86.8	-86.4	-87.2
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	19	19	18
回弹值/%	36	37	35

3[#]配方粘合胶的拉伸强度变化率和拉伸伸长率变化率最小;热老化5 d后,1[#]配方粘合胶的硬度变化最小,2[#]配方粘合胶的拉伸强度变化率和拉伸伸长率变化率最小;热老化7 d后,1[#]配方粘合胶的硬度变化最小,其他性能的变化率与2[#]和3[#]配方粘合胶相差不大。

2.3 粘合性能

不同粘合树脂用量的粘合胶与钢丝帘线的粘合性能见表3。

从表3可以看出:老化前,随着粘合树脂用量的减小,钢丝帘线与粘合胶的初始粘合力呈减小趋势,这与粘合树脂用量减小,粘合树脂与亚甲基

表3 不同粘合树脂用量的粘合胶与钢丝帘线的粘合性能

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
老化前抽出力/N	886	828	789
100℃×3 d热老化后			
抽出力/N	752	799	774
抽出力变化率/%	-15.1	-3.5	-1.9
100℃×5 d热老化后			
抽出力/N	717	724	770
抽出力变化率/%	-19.1	-12.5	-2.4
100℃×7 d热老化后			
抽出力/N	617	725	630
抽出力变化率/%	-30.4	-12.4	-20.1
盐水 ¹⁾ 老化7 d后			
抽出力/N	696	699	602
抽出力变化率/%	-21.4	-15.6	-22.9
100℃×3 d蒸汽老化后			
抽出力/N	606	497	366
抽出力变化率/%	-31.6	-40.0	-53.6

注:1)NaCl质量分数为0.15。钢丝帘线规格为2+2×0.35ST-17EPI。

给予体形成的三维交联网络随之减少有关;热老化3 d后,2[#]和3[#]配方粘合胶与钢丝帘线的粘合力下降率较小,分别为3.5%和1.9%;热老化5 d后,随着粘合树脂用量减小,钢丝帘线与粘合胶的粘合力变化率呈减小趋势,3[#]配方粘合胶的粘合力下降率最小,为2.4%;热老化7 d后,2[#]配方粘合胶的粘合力下降率最小,为12.4%;盐水老化7 d后,2[#]配方粘合胶的粘合力下降率最小为15.6%;蒸汽老化3 d后,随着粘合树脂用量的减小,钢丝帘线与粘合胶的粘合力变化率有增大趋势。这是因为间苯二酚给予体和亚甲基给予体所组成的间甲树脂粘合体系会在橡胶与钢丝帘线界面处形成一层较完善的树脂网络层,完善的树脂交联网络结构及其在硫化胶料中的梯形分布,可以有效地阻隔湿气向橡胶与钢丝帘线的粘合界面侵蚀^[8-10],从而改善粘合界面的耐蒸汽老化性能,粘合树脂用量越小,形成的树脂交联网络越弱,耐蒸汽老化性能越差。

蒸汽老化3 d和盐水老化7 d后的钢丝帘线抽出的覆胶外观分别如图2和3所示。

从图2和3可以看出,钢丝帘线抽出覆胶量的大小与钢丝帘线与粘合胶的粘合力变化率的趋势一致。

综合考虑不同老化介质和老化时间下的钢丝帘线粘合胶的各项性能,如粘合力 and 配方成本等,使用2[#]配方即粘合树脂用量为2份、粘合剂RA-65



(a) 1#配方



(b) 2#配方



(c) 3#配方

图2 蒸汽老化3 d后钢丝帘线抽出的覆胶外观
用量为4.1份时,钢丝帘线与粘合胶的粘合性能最佳。

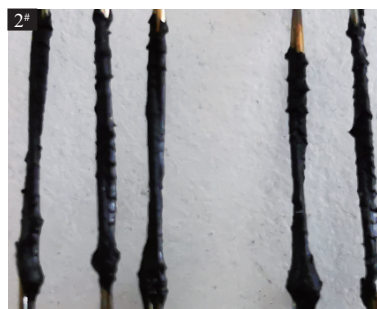
3 结论

(1) 随着粘合树脂用量减小,钢丝帘线粘合胶的交联密度下降,硫化速度加快;胶料的邵尔A型硬度、定伸应力和拉伸强度呈减小趋势;分别热空气老化3,5和7 d后,1#配方粘合胶的硬度变化最小;2#配方粘合胶的拉伸强度和拉断伸长率变化率较小。

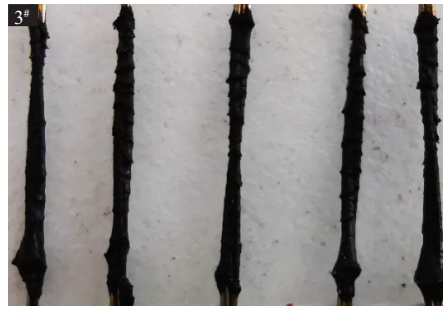
(2) 老化前,随着粘合树脂用量减小,钢丝帘线与粘合胶的初始粘合力呈减小趋势,这与粘合树脂用量减小,其与亚甲基给予体形成的三维交



(a) 1#配方



(b) 2#配方



(c) 3#配方

图3 盐水老化7 d后钢丝帘线抽出的覆胶外观
联网络减少有关。

(3) 分别热老化和盐水老化7 d后,粘合树脂用量为2份的粘合胶与钢丝帘线的粘合力下降率均最小。综合来看,粘合树脂用量为2份、粘合剂RA-65用量为4.1份时,粘合胶与钢丝帘线的粘合性能最佳。

参考文献:

- [1] 刘雯雯. 橡胶型钴盐胶黏剂的开发及其粘合机理的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2012.
- [2] 王云. 橡胶/钢丝粘合强度动态测量理论及方法研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2012.
- [3] 张静, 黄义钢, 王越, 等. 半钢子午线轮胎带束层胶配方的开发[J]. 轮胎工业, 2019, 39(5): 290-294.

- [4] 李利,田倩,宋伟. 间-甲-白-钴粘合体系对天然橡胶/氯丁橡胶并用胶与镀铜钢丝粘合性能的影响[J]. 橡胶工业,2018,65(10): 1133-1136.
- [5] 高守超,张康助,郭平军. 橡胶与金属的硫化粘接[J]. 化学与粘合,2003(4):176-178.
- [6] 湛斌,许展,陈春花,等. 并用不同增黏助剂的间甲白黏合体系对所填充阻燃三元乙丙橡胶性能的影响[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版),2019,40(1):84-90.
- [7] 梁星宇,周木英. 橡胶工业手册(修订版) 第三分册 配方与基本工艺[M]. 北京:化学工业出版社,1989.
- [8] PATIL P Y, VANOOIJ W J. Mechanistic study of the role of one-component resins in rubber-to-brass bonding in tires[J]. Rubber Chemistry and Technology,2004,77(5):891-913.
- [9] 张文洁,邵亚诗,宋大龙,等. 影响天然橡胶与钢丝帘线粘合性能的因素研究[J]. 当代化工,2019,48(1):1-4,8.
- [10] 孙彬,罗鹏,张振秀,等. 胎圈钢丝用氯化天然橡胶涂层及粘合机理的研究[J]. 橡胶工业,2017,64(9):517-521.
- 收稿日期:2022-08-16

Effect of Amount of Adhesive Resin on Properties of Steel Cord Adhesive Compound

WANG Yan, XU Qi, CUI Xuejing, YU Haiyang, XU Wenlong, SUN Shiyue, LI Chongbing

[Prinx Chengshan (Shandong) Tire Co., Ltd, Rongcheng 264300, China]

Abstract: The effects of the amount of adhesive resin, specifically, 2.5, 2 and 1.5 phr, on the properties of steel cord adhesive compound and the adhesion between the steel cord and the adhesive compound were studied. The results showed that, with the decrease of the amount of adhesive resin, the cross-linking density of the steel cord adhesive compound decreased, the curing speed increased and the Shore A hardness, modulus and tensile strength of the compound decreased. Before aging, as the amount of adhesive resin decreased, the initial adhesion between the steel cord and the adhesive compound decreased, which was related to the decrease in the three-dimensional network formed by the adhesive resin and the methylene donor. After 7 days of heat aging or saltwater aging, the adhesion reduction rate of the adhesive compound with 2 phr adhesive resin was the smallest. In conclusion, when the amount of adhesive resin was 2 phr and the amount of adhesive RA-65 was 4.1 phr, the adhesion between the adhesive compound and steel cord was the best.

Key words: adhesive resin; curing characteristics; physical property; adhesive compound; initial adhesion; heat aging; steam aging; salt water aging

C919国产大飞机轮胎研发成功

日前,宁夏神州轮胎有限公司(简称宁夏神州)宣布,已成功研发C919国产大飞机轮胎。该公司研发的大飞机轮胎已在西安航空制动实验室通过中国商飞要求的关键试验,各项指标均达到装机要求。

据介绍,航空轮胎在材料、配方、结构、装备以及工艺等方面要求严苛,目前国际上只有几家龙头企业掌握核心技术。

宁夏神州于2018年启动国产大飞机轮胎项目,整合航空轮胎技术骨干组建研发团队,引进中

科院等优质创新资源,加快大飞机轮胎研制及产业化进程。

宁夏神州总设计师罗忠林介绍,研发团队在新型材料选择、轮胎结构设计、配方设计等关键环节做了大量开创性工作,尤其在寻找具有超高速、超负荷、耐磨、抗撕裂、质量小、寿命长的新型材料方面,联合上游企业进行了大量试验,优选出符合要求的配方,最终在航空子午线轮胎材料领域实现了质的跨越,掌握了大飞机轮胎制造的核心技术。

(摘自《中国化工报》,2022-11-22)