

# 粘合剂 RA-65 在子午线轮胎中的应用性能研究

王宇翔<sup>1</sup>, 罗之祥<sup>1</sup>, 徐炳强<sup>2</sup>

(1. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039; 2. 宜兴市国立助剂厂, 江苏 宜兴 214203)

**摘要:**选取国内外 5 家企业生产的粘合剂 RA-65 产品与间苯二酚-甲醛树脂组成间-甲-白粘合体系用于子午线轮胎胎体钢丝帘线挂胶配方中进行性能对比。结果表明, 国产粘合剂 RA-65 的综合性能与进口同类产品水平相当, 均应用于高性能子午线轮胎。

**关键词:**粘合剂; 子午线轮胎; H 抽出力

**中图分类号:** TQ330.38+7; U463.341+.6 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-8171(2005)02-0090-03

现代轮胎制造过程中橡胶与钢丝或纤维骨架材料粘合的粘合体系主要有间-甲、间-甲-白、间-甲-钴、间-甲-白-钴和钴盐 5 种, 其中应用较为广泛的是前 4 种粘合体系。间-甲粘合体系是间苯二酚给予体与亚甲基给予体配伍组成的双组分粘合体系, 该体系与白炭黑配合即组成间-甲-白 (HRH) 三组分粘合体系。间-甲或间-甲-白粘合体系在硫化温度下发生以树脂化反应为特征的粘合反应, 是橡胶与聚酯、锦纶、人造丝、玻璃纤维、钢丝帘线、线绳或织物的强力粘合剂, 用于制造轮胎、胶管、胶带、胶鞋、电线电缆及其它橡胶制品。

橡胶粘合剂 RA 为固体蜜胺型粘合剂, 是由粘合剂 A (化学名称为六甲氧基甲基蜜胺, 简称 HMMM) 与惰性填料白炭黑复合后的产物。它在间-甲或间-甲-白粘合体系中作为亚甲基给予体粘合剂, 可替代传统的粘合剂 A, 用以解决粘合剂 A 不易称量、储运受到限制等问题。粘合剂 RA 适合与不同的间苯二酚给予体配伍组成间-甲或间-甲-白粘合体系, 用于 NR, BR 和 SBR 等与镀黄铜、镀锌钢丝帘线、金属板材及各种裸钢的粘合。

1976 年北京橡胶工业研究设计院成功开发出我国早期的间-甲粘合体系。近 30 年来, 在间-甲或间-甲-白粘合体系组分中, 间苯二酚给予体粘合剂的产品品种有了很大发展, 而亚甲基给予体粘合剂却没有发生太大变化, 基本上还是粘合

剂 RA-65 的用量最大。目前国内粘合剂 RA 的生产厂有 10 多家, 年产能超过 2 万 t, 满足了国内需求并有部分出口。宜兴市国立助剂厂是国内最大的粘合剂 RA 生产厂, 其销售量占国内粘合剂 RA 总销售量的 80% 以上, 年生产能力近万吨, 2003 年销售收入约 5 000 万元。

本工作选取国内 4 家、国外 1 家企业生产的粘合剂 RA-65 产品进行在子午线轮胎中的应用性能对比, 以期寻找它们之间存在的差距, 提高国产粘合剂产品的质量水平。

## 1 实验

### 1.1 原材料

NR, 牌号 SMR 10<sup>#</sup>, 马来西亚产品; 改性间苯二酚-甲醛树脂 (牌号 GLR-20)、粘合剂 RA-65 (以下代号 A), 宜兴市国立助剂厂产品; 促进剂 DZ, 鞍山市凯田化工有限公司产品; 3 × 4 × 0.22 HE 钢丝帘线, 镀层中铜质量分数为 0.625 ± 0.025, 中国贝卡尔特钢帘线有限公司产品; 其它材料均为橡胶工业用国产原材料。

### 1.2 基本配方

NR 100, 炭黑 N375 47, 白炭黑 8, 氧化锌 8, 改性间苯二酚-甲醛树脂 1.8, 粘合剂 RA-65 (变产地) 3.85, 防老剂 4020 2, 促进剂 DZ 1.6, 不溶性硫黄 IS7020 6, 防焦剂 CTP 0.2。

### 1.3 设备与仪器

1.57 L 本伯里密炼机, 英国 Farrel Brigde 公司产品; XK-160A 型开炼机, 上海橡胶机械厂产

品;100 t 框式平板硫化机,浙江湖州市和孚橡胶机械厂产品;P3555B 型盘式硫化仪,北京环峰化工机械实验厂产品;T2000E 型电子拉力机,北京友深电子仪器有限公司产品;邵氏硬度计,上海六菱仪器厂产品;钢丝拉力机,日本岛津公司产品。

#### 1.4 混炼工艺

采用两段混炼工艺混炼。各组分用量均按基本配方的 6 倍进行混合。先将除硫黄、促进剂、粘合剂和防焦剂外的所有组分在密炼机中混炼,密炼机预热至 80 ℃,转子转速为 80 r·min<sup>-1</sup>,加料顺序为:NR  $\xrightarrow{1\text{ min}}$  氧化锌、防老剂、改性间苯二酚-甲醛树脂和白炭黑  $\xrightarrow{2\text{ min}}$  炭黑  $\xrightarrow{3\text{ min}}$  排胶。然后将密

炼机排出的混炼胶立即转入开炼机上终炼,冷却后加入硫黄、促进剂、粘合剂和防焦剂,左右 3/4 割刀各 4 次,薄通 6 次,下片。

#### 1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 理化分析

国内外不同厂家生产的粘合剂 RA-65 的理化分析结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出,5 家企业生产的粘合剂 RA-65 的各项理化分析结果均符合指标要求。

表 1 粘合剂 RA-65 的理化分析结果

| 项 目           | 实测      |         |         |         |         | 指标        |
|---------------|---------|---------|---------|---------|---------|-----------|
|               | A       | B       | C       | D       | E       |           |
| 外观            | 白色流动性粉末 | 白色流动性粉末 | 白色流动性粉末 | 白色流动性粉末 | 白色流动性粉末 | 白色流动性粉末   |
| 灰分质量分数(850 ℃) | 0.328   | 0.362   | 0.348   | 0.337   | 0.334   | 0.30~0.38 |
| 水分质量分数(共沸法)   | 0.010 8 | 0.018 3 | 0.013 7 | 0.011 8 | 0.011 6 | ≤0.045    |

注:B、C 和 D 分别代表国内不同厂家生产的粘合剂 RA-65;E 代表国外同类产品。

### 2.2 硫化特性

将不同厂家生产的粘合剂 RA-65 产品分别与间苯二酚-甲醛树脂组成间-甲-白粘合体系而用于子午线轮胎胎体钢丝帘线挂胶配方中,胶料的硫化特性测试结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出,2<sup>#</sup>和 3<sup>#</sup>配方胶料的  $\Delta t_{30}$  最短,4<sup>#</sup>和 5<sup>#</sup>配方胶料的  $\Delta t_{30}$  最长;1<sup>#</sup>,3<sup>#</sup>和 5<sup>#</sup>配方胶料的  $M_L$  值相近,且均小于 2<sup>#</sup>和 4<sup>#</sup>配方胶料,说明 1<sup>#</sup>,3<sup>#</sup>和 5<sup>#</sup>配方胶料的加工性能优于 2<sup>#</sup>和 4<sup>#</sup>配方胶料。

表 2 含不同产地粘合剂 RA-65 的胶料硫化特性对比

| 项 目                   | 配方编号           |                |                |                |                |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                       | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> |
| 门尼焦烧时间(ML, 120 ℃)/min |                |                |                |                |                |
| $t_5$                 | 22             | 20             | 22             | 24             | 25             |
| $t_{35}$              | 31             | 28             | 30             | 34             | 35             |
| $\Delta t_{30}$       | 9              | 8              | 8              | 10             | 10             |
| 硫化仪数据(151 ℃)          |                |                |                |                |                |
| $M_L/(dN \cdot m)$    | 15.86          | 16.78          | 15.98          | 16.45          | 15.64          |
| $M_H/(dN \cdot m)$    | 35.34          | 34.20          | 34.25          | 35.45          | 34.42          |
| $t_{10}/\text{min}$   | 5.28           | 4.17           | 4.82           | 5.55           | 5.35           |
| $t_{90}/\text{min}$   | 17.13          | 13.93          | 14.78          | 16.45          | 16.68          |

注:1<sup>#</sup>~5<sup>#</sup>配方胶料中分别加入代号 A~E 的粘合剂 RA-65。

### 2.3 物理性能

胶料在密炼机中混炼时,随着温度的升高,间苯二酚-甲醛树脂开始变软、变粘稠,当温度达到或超过其软化点时,间苯二酚-甲醛树脂呈流动性液态,与橡胶和其它配合剂具有较好的相容性,在密炼机转子的剪切力作用下均匀地分散于胶料中。在开炼机上终炼时,虽然加入了粘合剂 RA-65,但由于混炼温度较低,远没有达到间苯二酚给予体与亚甲基给予体发生树脂化反应的温度,因此粘合剂 RA-65 在此过程中只是简单的物理混合。当胶料在硫化过程中温度已经达到或超过间苯二酚给予体与亚甲基给予体发生树脂化反应的温度时,间苯二酚-甲醛树脂与粘合剂 RA-65 发生缩聚反应,生成一种具有空间网状结构的热固性树脂,该树脂的结构高度支化,与硫化胶网络互相穿插,从而实现硫化胶的补强作用,提高橡胶与帘线的粘合力。因此,粘合剂 RA-65 在胶料中的分散效果、间苯二酚-甲醛树脂与粘合剂 RA-65 发生缩聚反应的均一性和程度都将影响硫化胶的强度及橡胶与帘线的粘合力。

采用不同厂家生产的粘合剂 RA-65 的硫化

胶物理性能测试结果如表3所示。

从表3可以看出,1<sup>#</sup>配方硫化胶的定伸应力和拉伸强度最大,说明该配方选用的粘合剂 RA-65 在混炼过程中的损失少,与间苯二酚给予体的树脂化反应程度高,对硫化胶起到了很好的补强作用。

从表3还可以看出,经热老化后5种配方胶料的H抽出力均较老化前有所提高。这是由于硫化后的过热会在短时间内使硫化胶的交联密度增大,同时硫化胶内的粘合树脂会继续发生自聚

表3 含不同产地粘合剂 RA-65 的硫化胶物理性能对比

| 项 目                    | 配方编号           |                |                |                |                |
|------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                        | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> |
| 邵尔 A 型硬度/度             | 73             | 70             | 70             | 74             | 72             |
| 100%定伸应力/MPa           | 5.51           | 4.39           | 4.38           | 5.19           | 4.73           |
| 300%定伸应力/MPa           | 21.34          | 18.87          | 19.14          | 20.28          | 19.18          |
| 拉伸强度/MPa               | 26.67          | 25.31          | 26.29          | 26.05          | 25.70          |
| 拉断伸长率/%                | 391            | 422            | 439            | 403            | 418            |
| 拉断永久变形/%               | 30             | 25             | 27             | 28             | 32             |
| H 抽出力 <sup>1)</sup> /N |                |                |                |                |                |
| 老化前                    | 973.8          | 681.0          | 883.5          | 923.4          | 882.9          |
| 热老化 <sup>2)</sup>      | 977.6          | 825.0          | 894.3          | 952.8          | 904.2          |
| 盐水老化 <sup>3)</sup>     | 953.2          | 637.7          | 860.1          | 930.5          | 866.6          |
| 附胶状况                   |                |                |                |                |                |
| 老化前                    | 15a            | 15c            | 12a,3b         | 15a            | 15a            |
| 热老化 <sup>2)</sup>      | 10a,           | 11c,           | 13a,           | 14a,           | 13a,1c,        |
|                        | 5断             | 4b             | 2断             | 1断             | 1断             |
| 盐水老化 <sup>3)</sup>     | 4a,            | 1a,2b,         | 3a,3b,         | 3a,            | 8a,            |
|                        | 11断            | 10c,2d         | 6c,1d,         | 12断            | 7断             |
|                        |                |                | 2断             |                |                |

注:1)钢丝抽出试样的埋胶深度为25mm;2)100℃×72h;3)室温盐水(质量分数0.10)×72h。硫化条件为151℃×30min。a~d分别表示H抽出试验后钢丝帘线的附胶状况,a表示完全附胶;b表示部分附胶;c表示少量附胶;d表示无附胶,“断”表示钢丝帘线被拉断。

反应的缘故。但随着时间的延长,热的累积效应会加速硫化胶的老化,破坏胶料与钢丝帘线的粘合。因此这种热老化后粘合力增大的现象只是暂时的,并非良性的变化。表3还显示,无论老化前后,1<sup>#</sup>配方胶料的粘合力均大于其它4个配方,且老化前后粘合力变化较小,说明1<sup>#</sup>配方胶料的粘合力保持率较高。

为了更加直观地说明5种配方胶料与钢丝帘线的粘合力差异,对每种配方胶料在老化前后分别进行15次(即15个试样)H抽出试验。从表3可以看出,1<sup>#</sup>,4<sup>#</sup>和5<sup>#</sup>配方胶料在老化前的附胶状况最好,3<sup>#</sup>配方胶料次之,2<sup>#</sup>配方胶料较差。经热老化后,由于橡胶与钢丝帘线的粘合力增大,若超过钢丝本身的强度,则钢丝帘线会被拉断。经盐水老化后,盐水会对胶料、钢丝产生腐蚀性破坏作用,橡胶与钢丝帘线的粘合力下降,钢丝本身的强度也下降,导致钢丝帘线被拉断的数量较热老化后有所增加。经盐水老化后,1<sup>#</sup>,4<sup>#</sup>和5<sup>#</sup>配方胶料的钢丝帘线断裂数量最多。2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>配方胶料老化后的附胶量很小,钢丝帘线被拉断的数量也很少,说明虽然热老化后粘合力有所增大,而盐水老化后钢丝强度下降,但由于本身橡胶与钢丝帘线的粘合力较小,还不足以对钢丝帘线造成破坏。

### 3 结语

通过对比国内外不同企业生产的粘合剂 RA-65 的综合应用性能,可以看出国产粘合剂 RA-65 的综合性能与进口同类产品水平相当,均可应用于高性能子午线轮胎。

收稿日期:2004-10-22

## 普利司通与大陆联手开发先进的 轮胎气压监控系统

中图分类号:TQ330.4<sup>+</sup>93 文献标识码:D

英国《轮胎与配件》2004年10期6页报道:

普利司通与其竞争对手大陆联手开发一种先进的商用车轮胎气压监控系统(TMPS)。该系统预定于2007年实现大批量生产并投放市场。两家公司的目标是使该系统成为国际标准产品。

该系统的特点是将一个无储电池的模块安装到轮胎内表面而不是安装到轮辋上,以提高测量精度。传感器可测定气压和温度,而且含有可读和可写的识别符。安装在车轮拱罩内的模块可以采集测量结果,同时向轮胎内的模块提供能量。两家公司将开发辅助技术,使司机和维修人员能监视传感器。

(涂学忠摘译)