

国产粘合剂MR903LFP在子午线轮胎 钢丝帘布胶中的应用试验

王 婷, 陆 铭, 王永伟, 李花婷

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:将国产蜜胺类粘合剂MR903LFP与改性间苯二酚-甲醛树脂和白炭黑组成间-甲-白粘合体系用于子午线轮胎钢丝帘布胶中。结果表明:与采用国外同类产品相比,采用粘合剂MR903LFP的混炼胶门尼粘度较低,门尼焦烧时间较长,正硫化时间较短,加工性能较好;硫化胶的拉伸强度和撕裂强度较高;热氧老化和盐水浸泡后硫化胶的H抽出力变化率较小。粘合剂MR903LFP的综合性能优于国外同类产品。

关键词:蜜胺类粘合剂;粘合体系;子午线轮胎;钢丝帘布胶;H抽出力

中图分类号:TQ330.38⁺7 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2016)04-31-03

橡胶与钢丝或纤维骨架材料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。间-甲粘合体系是间苯二酚给予体与亚甲基给予体组成的双组分粘合体系。间-甲粘合体系与白炭黑配合组成间-甲-白三组分粘合体系。间-甲粘合体系或间-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,可作为橡胶与聚酯、锦纶、钢丝线绳和织物的强力粘合剂,用于轮胎、胶管、胶带、胶鞋、电线电缆及其他橡胶制品胶料中。

固体蜜胺型橡胶粘合剂作为亚甲基给予体,可与不同的间苯二酚给予体配合组成间-甲或间-甲-白粘合体系,用于天然橡胶(NR)、顺丁橡胶和丁苯橡胶等与镀黄铜、镀锌钢丝帘线及金属板材等的粘合。

本工作研究国产蜜胺类粘合剂MR903LFP在子午线轮胎钢丝帘布胶中的应用,并与国外同类粘合剂进行对比。

1 实验

1.1 原材料

NR, 牌号SMR10, 马来西亚产品; 固体蜜胺型粘合剂MR903LFP, 中国台湾长春化工(江苏)

作者简介:王婷(1981—),女,山西晋城人,北京橡胶工业研究设计院工程师,硕士,主要从事橡胶助剂开发和应用研究工作。

有限公司产品; 固体蜜胺型粘合剂CYREZ964, 美国氰特化工产品; 固体蜜胺型粘合剂SUMIKANOL-507A, 日本住友化学株式会社公司产品; 粘合剂GLR-20(改性间苯二酚-甲醛树脂), 宜兴国立化工有限公司产品。

1.2 试验配方

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, 防老剂4020 2, 促进剂DZ 1.6, 不溶性硫黄IS7020 6, 防焦剂CTP 0.2, 粘合剂(1[#]配方为MR903LFP, 2[#]配方为CYREZ964, 3[#]配方为SUMIKANOL-507A) 3.85。

1.3 主要设备与仪器

1.7 L本伯里密炼机, 英国法雷尔公司产品; XK-160A型开炼机, 上海橡胶机械厂产品; M200E型橡胶门尼粘度仪、C2000E型橡胶无转子硫化仪和T2000E型材料拉力试验机, 北京友深电子仪器有限公司产品。

1.4 混炼工艺

胶料混炼分两段进行。一段混炼在密炼机中进行, 转子转速为 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 密炼室初始温度为 $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 混炼工艺为: NR $\xrightarrow{1 \text{ min}}$ 氧化锌、防老剂、粘合剂GLR-20和白炭黑 $\xrightarrow{2 \text{ min}}$ 炭黑 $\xrightarrow{3 \text{ min}}$ 排胶。二段混炼在开炼机上进行, 混炼工艺为: 一段混炼胶 → 冷却 → 硫黄、促进剂、蜜胺型粘合剂和防焦剂 → 左

右3/4割刀各4次→薄通6次,下片。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

胶料的硫化特性见表1。从表1可以看出,与2[#]和3[#]配方胶料相比,添加粘合剂MR903LFP的1[#]配方胶料门尼粘度较小,门尼焦烧时间 t_5 较长,正硫化时间 t_{90} 较短,加工性能较好。

表1 胶料的硫化特性

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	82	88	90
门尼焦烧时间(120℃)			
t_5 /min	43.83	36.27	40.40
t_{35} /min	63.87	53.72	59.15
Δt_{30} /min	20.03	17.45	18.75
硫化仪数据(151℃)			
F_L /(dN·m)	13.81	15.10	15.23
F_{max} /(dN·m)	39.50	42.99	40.26
t_{10} /min	6.77	6.85	7.07
t_{90} /min	17.52	20.20	18.07

2.2 物理性能

硫化胶的物理性能见表2。从表2可以看出:1[#]和3[#]配方硫化胶老化前后的硬度和拉伸伸长率相当;3种配方硫化胶老化后的100%定伸应力相当,但均较老化前大幅提高,这是由于热老化使硫化胶交联密度在短时间内增大,同时硫化胶内的粘

表2 硫化胶的物理性能

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方
硫化胶性能(151℃×30min)			
邵尔A型硬度/度	79	77	77
100%定伸应力/MPa	5.65	5.30	5.68
300%定伸应力/MPa	19.08	18.08	19.23
拉伸强度/MPa	24.49	21.71	23.83
拉伸伸长率/%	389	361	381
拉伸永久变形/%	13	6	14
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	53	50	49
100℃×24h老化后			
邵尔A型硬度/度	85	83	84
100%定伸应力/MPa	8.56	8.40	8.83
拉伸强度/MPa	12.32	11.63	11.72
拉伸伸长率/%	136	136	133
拉伸永久变形变化率/%	-2.4	-2.4	-2.4
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	27	27	28

合剂继续发生自聚反应;在3种配方胶料中,1[#]配方硫化胶老化前后拉伸强度较高,这表明1[#]配方硫化胶中的亚甲基给予体粘合剂与间苯二酚给予体的树脂化反应程度高,对硫化胶起很好的补强作用;1[#]配方硫化胶老化前撕裂强度较高,老化后撕裂强度与2[#]配方硫化胶相当,略低于3[#]配方硫化胶。

综合而言,采用粘合剂MR903LFP的1[#]配方硫化胶的拉伸强度和撕裂强度较高,其他物理性能与采用国外同类粘合剂的硫化胶相当。

2.3 粘合性能

间-甲-白体系的特征是:在胶料混炼过程中,间苯二酚给予体和亚甲基给予体为物理混合,在硫化过程中,由于温度足够高,间苯二酚给予体与亚甲基给予体发生树脂化反应,形成独特的树脂网络,与硫化胶网络构成互穿网络,使硫化胶的强伸性能及橡胶与钢丝帘线的粘合性能提高。但是橡胶-钢丝帘线试样经热空气老化或盐水浸泡后,由于热氧和盐水的破坏作用,橡胶与钢丝帘线的粘合性能降低。

粘合剂对橡胶与钢丝粘合性能的影响见表3。从表3可以看出:热氧老化对硫化胶H抽出力的影响大于盐水浸泡;3种配方硫化胶热氧老化后H抽出力均下降,1[#]配方硫化胶热氧老化后H抽出力降幅最小;1[#]配方硫化胶盐水浸泡后H抽出力变化不大,2[#]和3[#]配方硫化胶盐水浸泡后H抽出力呈下降趋势。综上所述,热氧老化和盐水浸泡后添加粘合剂MR903LFP的硫化胶H抽出力变化较小。

表3 硫化胶的H抽出力

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方
老化前H抽出力/N	828	844	873
100℃×72h热氧老化后			
H抽出力/N	767	649	648
变化率/%	-7.4	-23.1	-25.8
盐水(氯化钠质量分数0.1)浸泡72h后			
H抽出力/N	850	792	856
变化率/%	+2.6	-6.2	-1.9

注:钢丝规格为3+9+15×0.175+0.15。

3 结论

与采用国外同类粘合剂相比,采用国产蜜胺型粘合剂MR903LFP的混炼胶门尼粘度较低,门尼焦烧时间较长,正硫化时间较短,加工性能

较好;硫化胶的硬度、拉伸强度和撕裂强度较高,其他物理性能相当;热氧老化和盐水浸泡后硫化胶的H抽出力较大,变化率较小。粘合剂MR903LFP可

替代国外同类粘合剂,应用于高性能子午线轮胎钢丝帘布胶中。

收稿日期:2015-10-04

Application of Domestic Adhesive MR903LFP in the Steel Cord Compound of Radial Tire

WANG Ting, LU Ming, WANG Yongwei, LI Huating

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: In order to improve the adhesion of steel cord compound of radial tire, an adhesive system composing of domestic melamine adhesive MR903LFP, resorcinol-formaldehyde resin and silica, was studied in the compound. The experimental testing results showed that the Mooney viscosity of the compound was low, Mooney scorch time and cure time were long, showing good processing properties of the compound. The tensile strength and tear strength of the vulcanizates were high while other physical properties were comparable with the compound with other imported adhesives. After heat aging and salt water immersion test, the pull out force (H test) of steel cord changed little. Overall, the performance of domestic MR903LFP was better than similar imported adhesive products.

Key words: melamine adhesive; adhesive system; radial tire; steel cord compound; H pull-out force

2015年我国炭黑进出口量同比降低

中图分类号:TQ330.38⁺1:F75 文献标志码:D

据中国海关统计,2015年我国炭黑总进口量为8.41万t,同比降低18.11%;进口金额为20 701.77万美元,同比降低17.76%;进口平均价格为每吨2 462.44美元,同比增长0.49%。进口主要来源于日本、韩国、美国和中国台湾等国家或地区,其中来自日本的进口量为1.19万t,占总进口量的14.15%,同比降低38.34%;来自韩国的进口量为1.84万t,占总进口量的21.88%,同比降低16.74%;来自美国的进口量为1.73万t,占总进口量的20.57%,同比降低9.42%;来自中国台湾的进口量为0.86万t,占总进口量的10.23%,同比降低30.65%。炭黑进口主要集中在上海、广东及江苏等省市,其中上海进口量为2.46万t,占总进口量的29.25%,同比增长3.36%;广东省进口量为2.20万t,占总进口量的26.16%,同比降低1.79%;江苏省进口量为1.01万t,占总进口量的12.01%,同比降低15.83%。

2015年我国炭黑总出口量为73.35万t,同比

降低12.87%;出口金额为59 978.12万美元,同比降低151.84%;出口平均价格为每吨817.74美元,同比降低21.80%。主要出口目的地为泰国、印度、印度尼西亚、日本及中国台湾等国家或地区。其中向泰国的出口量为14.90万t,占总出口量的20.31%,同比增长12.79%;向印度的出口量为7.18万t,占总出口量的9.79%,同比降低24.34%;向印度尼西亚的出口量为11.14万t,占总出口量的15.19%,同比降低4.70%;向日本的出口量为8.02万t,占总出口量的10.93%,同比降低17.83%;向中国台湾的出口量为6.04万t,占总出口量的8.23%,同比降低4.28%。出口主要集中在江西、河北、山东、山西以及江苏等省。其中江西省出口量为25.01万t,占总出口量的34.10%,同比降低9.58%;河北省出口量为7.25万t,占总出口量的9.88%,同比降低26.32%;山东省出口量为14.05万t,占总出口量的19.15%,同比增长4.07%;山西省出口量为6.04万t,占总出口量的8.23%,同比增长0.83%;江苏省出口量为6.77万t,占总出口量的9.23%,同比降低22%。

(崔小明)