

原材料·配方

几种粘合增进剂在尼龙胎体中的应用

田成启 刘燕生 吴育生 周星峰

(北京轮胎厂 100085)

摘要 研究了间甲体系、粘合增进剂 1515、1516 及 NMP-Plus 对尼龙帘线与橡胶粘合性能、胶料的工艺特性、硫化特性和物理性能的影响。结果表明,这几种粘合增进剂对改善尼龙帘线与橡胶粘合性能效果均较好。其中间甲体系和粘合增进剂 1515 与 1516 对胶料工艺性能影响不大,但对胶料物理性能和硫化特性有一定影响;而粘合增进剂 NMP-Plus 对胶料物理性能影响不大,使用时方便;间甲体系对人体健康有影响。

关键词 尼龙胎体,粘合增进剂

橡胶与帘线之间的粘合性能是轮胎生产技术中的一大课题,通过改善其粘合性能可提高轮胎的耐久性和使用性能。对几种不同厂家的粘合增进剂进行了尼龙帘线和橡胶的粘合性能试验,并考察了对胶料的工艺特性、硫化特性和物理性能的影响,旨在推广粘合增进剂在尼龙胎体胶中的应用,以改善尼龙轮胎的翻新次数和提高其使用寿命。

1 试验

1.1 原材料

固化剂 HMT 由太原有机化工厂生产。间苯二酚由南京化工厂生产。粘合增进剂 1515 和 1516 是由杭达工贸实业有限公司生产并提供,其中粘合增进剂 1515 为微黄色块状固体,是一种良好的配位接受体,pH 值为 5—6,酚含量 48%—50%;粘合增进剂 1516 为浅粉红色或棕色粉末,是一种良好的配位给予体,pH 值为 7—8,氮含量 $\geq 21\%$ 。粘合增进剂 NMP-Plus 由美国 ANGUS 公司生产并提供,经白炭黑处理,其中白炭黑占 40%

即有效含量为 60%,化学成分为二硝基-2-甲基丙醇。尼龙 66 帘线由平顶山帘子布厂生产,规格为 1400dtex/2。考虑到浸胶帘线会因运输和存放等因素使粘合性能有所下降,在本实验中将帘线在室内温度和湿度条件下存放两个月老化。其它所用原材料均为我厂目前生产所用。

1.2 配方和混炼工艺

试验用配方均采用典型的子午线轮胎和斜交轮胎所用配方。斜交轮胎配方:NR 80;合成橡胶(SR) 20;炭黑 40;软化剂 4.0;硬脂酸、氧化锌 7.0;防老剂 2.0;促进剂、硫化剂 3.5。子午线轮胎配方:NR 80;SR 20;炭黑 50;软化增粘剂 5.0;硬脂酸、氧化锌 7.5;防老剂 1.5;促进剂、硫化剂 4.0;间甲体系 3.8。根据生产厂家的推荐,采用粘合增进剂 1515 和 1516 各 2 份。间甲体系采用引进技术中要求的间甲用量配比。ANGUS 公司推荐采用 2.5 份 NMP-Plus 时粘合效果较理想,因而此次试验选用 NMP-Plus 有效含量 2.5 份,即 NMP-Plus 采

用 4.17 份。

采用 F270 密炼机生产炭黑母炼胶,并停放 24h 后,在实验室 150mm×320mm,速比为 1:1.4 的开炼机上加人粘合增进剂、促进剂和硫黄等配合剂。为保证间苯二酚的分散效果,先在 100℃辊温下加入间苯二酚,然后再在 70℃辊温下加入其它配合剂。

1.3 试验方法

常规的性能测试均按我厂目前执行的有关国家标准和 ASTM 标准进行平行比较。H 抽出试验采用美国 ASTM D-2229 方法,胶条宽度为 12.5mm。热老化试验是将正硫化条件下的试样在 100℃的热老化箱中进行老化。过度硫化是在特定的硫化温度(151℃)下,硫化时间为正硫化时间的 3 倍。

2 结果与讨论

2.1 粘合增进剂对粘合性能的影响

表 1 为不同粘合增进剂对尼龙帘线和橡胶粘合性能的影响。从表中数据可以看出,在子午线轮胎和斜交轮胎胶料中,添加粘合增进剂后,不仅改善了尼龙帘线与未老化胶料的粘合性能,而且在过度硫化和进行热老化后仍然能保持其原有粘合力,这对改善尼龙轮胎的使用性能是非常有利的。国内多数轮胎厂家一般都无帘线浸浆装置,帘子布浸浆由帘线厂完成,采用间苯二酚、甲醛和胶乳(RFL)浸浆液,浸胶后防止光照和升温,在 30℃的环境下包装的帘子布可存放半年;在 45℃的环境下,即使包装完好,存放 72h 后其粘合性能也将大幅度下降。为此帘线浸浆后

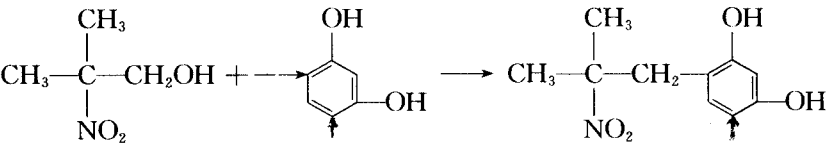
表 1 不同粘合增进剂对尼龙帘线的 H 抽出力的影响 N·(12.5mm)⁻¹

粘合增进剂	未老化	过度硫化	100℃×24h 热老化	100℃×48h 热老化
子午线轮胎胶料				
未加粘合增进剂	105.7	98.3	112.3	109.3
间甲体系(同生产配方)	166.3	158.1	169.0	159.0
NMP-Plus	131.8	137.3	132.2	128.3
1515 和 1516	160.4	176.2	172.8	176.3
斜交轮胎胶料				
未加粘合增进剂	65.0	63.6	73.0	73.8
间甲体系	91.3	87.5	97.9	104.6
NMP-Plus	79.0	77.1	83.5	925
1515 和 1516	95.3	104.8	108.5	113.0

应尽快进行压延覆胶,以免影响尼龙帘线与胶料间的粘合性能。

间甲体系中的间苯二酚与 HMT 反应生

成树脂,改善其粘合性能,但同时也生成对人体健康有影响的氨,而 NMP-Plus 与间苯二酚反应则对人体无害,其反应式如下:



2.2 粘合增进剂对胶料性能的影响

表 2 为不同粘合增进剂对胶料的工艺特性和硫化特性的影响。从表中数据可以看出,粘合增进剂对胶料门尼粘度无显著影响,即对胶料的压延工艺影响不大,但对胶料的硫

化特性有明显的影晌,使胶料的焦烧时间缩短。粘合增进剂 1515,1516 和间甲体系使胶料正硫化时间缩短,同时又对胶料模量有显著影响。NMP-Plus 使正硫化时间略有延长,对胶料的模量影响不大。表 3 为不同粘合增

表 2 粘合增进剂对胶料的工艺和硫化特性的影响

性 能	子午线轮胎胶料				斜交轮胎胶料			
	空白	间甲体系	1515 和 1516	NMP-Plus	空白	间甲体系	1515 和 1516	NMP-Plus
门尼粘度								
ML(1+4)100℃	48.5	46.1	48.1	49.2	46.3	45.6	46.6	45.6
120℃硫化特性								
熔融粘度	38.4	36.4	38.0	40.0	—	—	—	—
t ₅ ,min	32.4	14.7	16.7	13.1	24.6	13.1	13.4	17.3
Δt ₃₀ ,min	7.8	7.7	6.9	3.6	7.4	2.4	2.6	2.4
160℃硫化特性								
M _L ,N·m	0.165	0.168	0.185	0.196	0.092	0.105	0.111	0.109
M _H ,N·m	1.711	2.822	2.870	1.871	0.963	1.341	1.383	0.848
t ₁₀ ,min	1.93	1.08	1.2	1.25	2.98	1.68	1.9	1.52
t ₅₀ ,min	3.25	1.95	2.05	2.63	4.27	2.5	2.77	3.15
t ₉₀ ,min	5.55	3.82	4.02	6.38	6.82	4.22	4.7	7.03

表 3 不同粘合增进剂对胶料的物理性能的影响

性 能	子午线轮胎胶料				斜交轮胎胶料			
	空白	间甲体系	1515 和 1516	NMP-Plus	空白	间甲体系	1515 和 1516	NMP-Plus
硬度(IRHD)	*	+12	+11	+6	*	+11	+11	+6
拉伸强度,MPa	*	-1.2	-0.4	-2.5	*	-2.2	-0.4	-1.9
扯断伸长率,%	*	-130	-120	-10	*	-120	-80	+40
300%定伸应力,MPa	*	+4.9	+5.6	-0.9	*	+2.7	+3.6	-0.8
100%定伸应力,MPa	*	+1.7	+1.9	-0.1	*	+0.7	+1.0	+0.2
扯断永久变形,%	36	32	34	36	28	28	32	30
撕裂强度,kN·m ⁻¹	89	89	76	97	54	55	49	41
回弹值,%	*	+1.0	+3.5	-3.5	*	+0.3	+0.2	-8.5
生热,℃	13.0	13.5	14.0	19.0	6.5	7.0	7.5	10.0
疲劳生热试验的								
永久变形,%	2.4	2.4	2.6	6.6	1.5	2.0	2.2	4.4
100℃×24h 老化后								
硬度(IRHD)变化	+3	+3	+2	+4	+4	+5	+4	+4
老化系数	0.57	0.47	0.49	0.57	0.55	0.71	0.76	0.66
撕裂强度,kN·m ⁻¹	50	61	35	53	39	43	41	39

* 表示以空白时的数据为基准,用变化量表示粘合增进剂对不同胶料物理性能的影响。

进剂对胶料物理性能的影响。从表中可以看出,间甲体系和 1515 与 1516 对胶料的硬度、定伸应力和扯断伸长率等有明显影响,使其硬度增加约 11 个单位值,300%定伸应力在子午线轮胎胶料中增加约 5MPa,在斜交轮胎中增加约 3MPa,并使其扯断伸长率下降约 120%,这对轮胎的整体配合是非常不利的。在实际使用粘合增进剂时需考虑胶料的硬度和定伸应力,使其与轮胎其它部件相匹

配。粘合增进剂 NMP-Plus 对胶料硬度、拉伸强度和生热等性能有一定的影响。

3 结论

(1)间甲体系和粘合增进剂 1515 与 1516 体系对改善轮胎尼龙帘线和橡胶的粘合有特效,对胶料的工艺性能影响不大,但对胶料硬度和定伸应力及扯断伸长率影响较大,对硫化特性也有一定的影响。

(2) 粘合增进剂 NMP-Plus 对改善轮胎尼龙帘线与胶料的粘合性能也有较好的效果, 并且对胶料物性影响不大, 使用时方便, 但对胶料的弹性及生热性能有一定的损失, 在大规格斜交轮胎胎体帘布胶中应用时应给

予考虑。

(3) 间甲体系中采用固化剂 HMT 在反应过程中生成氨, 对人体健康有影响, 而粘合增进剂 HMP-Plus 则对人体无害。

收稿日期 1994-11-03