

粘合增进剂对帘线与橡胶粘合的影响

P. E. Brutto *et al.* 著 曾泽新译 涂学忠校

摘要 本研究的目的是对 2-硝基-2-甲基-1-丙醇(NMP)与包括六甲氧基甲基蜜胺(HMMM)和六亚甲基四胺(HMT)等在内的工业材料的粘合性能进行评估和比较。在硫化过程中,这些材料起亚甲基给予体的作用,与间苯二酚交联,生成粘合树脂。所有这些试验材料都已经在轮胎胶料中使用,以增进钢丝和织物增强材料与橡胶的粘合。

本文论述了钢丝带束层和尼龙胎体层的粘合性能,用新硫化的和在不同老化条件下处理的硫化试样进行了试验。通过测量抽出力、剥离力和覆胶率评估粘合性能。还测定了硫化响应和物理机械性能。

在用与不用环烷酸钴的两种胶料中,NMP对钢丝-橡胶粘合性能的促进作用均优于 HMMM 和 HMT。当用织物本身模拟不同储存条件进行老化时,NMP也改善了尼龙-橡胶的粘合性能。

为保证胶料与增强材料之间最大的粘合力,常常需要向轮胎胶料中添加粘合增进剂。

采用钢丝帘线时,为了获得最佳性能,必须向胶料中添加粘体系。大多数织物增强材料是用 RFL 浸渍处理的,因此,向胶料中添加粘合增进剂的必要性取决于使用前织物的状况。

如果织物在浸渍处理后短期内使用并加以适当保护,可不必在胶料中添加粘合增进剂。

然而,如果上述存放条件未得到满足,例如在亚洲某地区就是这样的情况,向胶料中添加粘合增进剂很可能是十分必要的。

由间苯二酚和甲醛(亚甲基)给予体^[1]组成的粘体系已经广泛使用了多年。间苯二酚-甲醛粘体系在硫化过程中生成。

工业上已经使用的几种甲醛给予体有硝基醇——NMP,HMT 和 HMMM。例如本研究中使用的 NMP 是尤尼罗伊尔公司已获得 20 多年专利的产品^[2]。

使用的典型甲醛给予体能影响粘合性能,也能影响其它参数,例如硫化响应和硫化胶的物理性能。

本文研究了用尼龙和钢丝增强的胶料中 NMP,HMT 和 HMMM 的性能,以及在各种

老化条件下的粘合。报告了硫化响应和硫化胶的动态/静态物理性能。

1 实验

胶料配方列于表 1—4。母炼胶用实验室密炼机制备,终炼在两辊开炼机上完成。带束层胶料/层压试样在 160℃下硫化 15min,胎体胶料/层压试样在 160℃下硫化 20min。

表 1 带束层胶料(无粘合增进剂的基本配方)

组 分	一段母炼	二段母炼	终炼
NR,份	100.0		
炭黑 N326,份	25.0	35.0	
氧化锌,份	2.0	8.0	
一段母炼胶,份	127.0	→127.0	
硬脂酸,份		1.2	
防老剂 Flexzone-71 ¹⁾ ,份		1.0	
二段母炼胶,份		172.2	→172.2
促进剂 SNS ¹⁾ ,份			0.5
不溶性硫黄 ²⁾ ,份			5.5
总计,份			178.2
本伯里密炼机排胶温度,℃	160	175	—
开炼机辊温,℃	—	—	75

注:1)尤尼罗伊尔化学公司产品;2)含油 20%。

表 2 带束层胶料粘合体系¹⁾

组 分	添加阶段	添加量,份		
B-18-S 树脂 ²⁾	第二段母炼	2.0	2.0	0
环烷酸钴 ³⁾	第二段母炼	1.0	1.0	1.0
NMP-Plus ⁴⁾	终炼	2.0(3.33 ⁷⁾)	0	0
粘合剂 RA ⁵⁾	终炼	0	2.0(4.0 ⁷⁾)	0
粘合剂 RA ⁶⁾	终炼	0	0	2.0(4.0 ⁷⁾)

注:1)还用不含环烷酸钴的胶料进行了试验,用不含粘合增进剂的胶料进行试验作对比;2)间苯二酚系 Indspec 化学公司产品;3)10%钴盐系 Shepherd 化学公司产品;4)NMP 含白炭黑(60%活性)系 ANGUS 化学公司产品;5)HMMM 含白炭黑(50%活性)系常州曙光化工厂产品;6)50%的 HMT 与 50%间苯二酚的混合物系常州曙光化工厂产品;7)甲醚给予体的份数如所列出的。

表 3 胎体胶料(基本配方)

组 分	用量,份
母炼胶	
NR	50.0
BR	20.0
SBR1500	30.0
炭黑 N650	50.0
树脂 Escorez1 102 ¹⁾	2.0
氧化锌	4.0
硬脂酸	1.5
防老剂 Naugard Q ²⁾	1.5
环烷油	10.0
终炼胶	
促进剂 MBTS ³⁾	1.20
促进剂 DPG ³⁾	0.10
不溶性硫黄 ⁴⁾	3.75
合计	174.05
母炼胶排胶温度(本伯里密炼机),℃	160
终炼辊温,℃	75

注:1)烃树脂系埃克森化学公司产品;2)尤尼罗伊尔化学公司产品;3)阿克隆化学公司产品;4)含油 20%,系 Akzo 化学公司产品。

1.1 硫化特性

用孟山都振荡圆盘流变仪 100 测定硫化特性,测量条件是:160℃,1°弧,1.7Hz。测试按 ASTM D2084—81 进行。

表 4 胎体胶料粘合体系¹⁾

组分	添加阶段	添加量,份		
B-18-S 树脂 ²⁾	母炼	2.5	2.5	0
NMP-Plus ³⁾	终炼	2.5(4.17)	0	0
粘合剂 RA ⁴⁾	终炼	0	2.5(5.0)	0
粘合剂 RH ⁵⁾	终炼	0	0	2.5(5.0)

注:1)用不含粘合增进剂的体系进行对比试验;2),3),4)和 5)同表 2。

1.2 粘合试验

对每批胶料做 6 次重复试验,试验结果取平均值。在某些情况下,对在不同时间制备的两批胶料进行测试,取 12 个重复试验结果的平均值。

1.2.1 抽出力

用 1 个有钢丝帘线的模型或在两层胶料之间夹一层尼龙帘布制备试样。将闭合的模型置入电热平板硫化机硫化至 $t_{90}+6$ min。

用 Instron 试验机按 ASTM D-2229 测定抽出力。小心保证试样在测试过程中不变形,否则结果会产生误差。

1.2.2 剥离力/覆胶率

用图 1 所示的模型制备试样,帘线按每 25.4mm(每英寸)20 根放置,并以 1.2.1 给定的硫化条件硫化试样。用 Instron 试验机测定剥离试样所需的力(图 2),目测估计帘线的覆胶率。

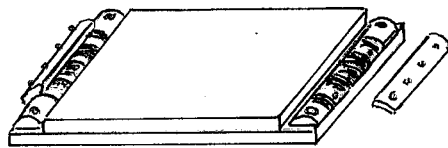


图 1 钢丝帘线覆胶专用模具(每英寸 20 根帘线)

1.2.3 带束层层压试样的老化条件

硫化后的层压试样分别在 105℃蒸汽和 50℃的 5%盐水中浸渍 72h,然后测定粘合力。

1.2.4 胎体层压试样的老化条件

用新鲜的尼龙帘线制备硫化胎体层压试样,对在 100℃老化箱中老化 48h 和过硫化

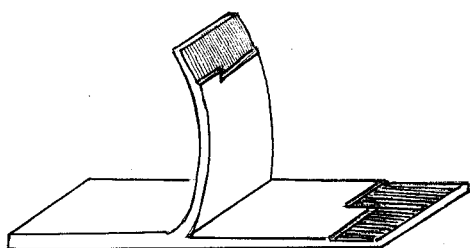


图2 剥离试样

(160℃×40min)的试样进行初始测试。此外,测试了用人工老化的帘线(105℃蒸汽老化6h)制备的层压试样的老化前粘合力。这是为模拟世界许多地区普遍存在的对织物不利的储存条件而做的试验。

1.3 结构

1.3.1 带束层层压试样的钢丝

镀黄铜钢丝的黄铜中铜含量为64.9%,该钢丝是Amercord公司产品,每kg钢丝含铜4.10g。

1.3.2 胎体层压试样的尼龙帘线

胎体层压试样的尼龙帘线用RFL浸渍处理,系杜邦公司的尼龙66。

1.4 物理机械性能

1.4.1 静态试验

硫化胶的定伸应力、拉伸强度和扯断伸长率用Instron试验机按ASTM D412测试。

1.4.2 动态试验

硫化胶的复合模量、贮存模量、损耗模量和 $\tan\delta$ 值用东洋Baldwin公司制造的Rheovibron DDV-IIC试验机在11Hz下测量。

2 结果与讨论

2.1 钢丝带束层层压试样

用与不用环烷酸钴配合的硫化胶的抽出力测试结果分别示于图3和4。含环烷酸钴的添加NMP的硫化胶老化前后的粘合力比添加HMMM和HMT的高。含HMT的硫化胶的粘合力较低,老化后的粘合力,也比对比硫化胶的低。

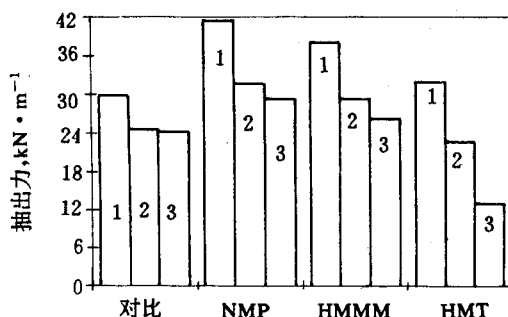


图3 带束层层压试样的抽出力

除对比胶外,均含1份环烷酸钴
1—未老化;2—蒸汽老化72h;3—
盐水老化72h;图4—8注同

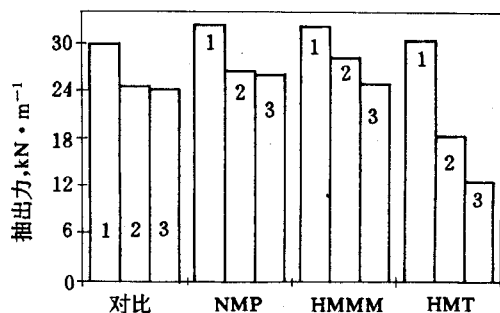


图4 不含环烷酸钴的带束层层压试样的抽出力

不含钴盐的硫化胶,特别是在老化前,其粘合力下降,应当注意到,图3和4中对比硫化胶的数据是相同的。含NMP和HMMM硫化胶的粘合强度相同,而含HMT的硫化胶的粘合强度还是比对比硫化胶差。

剥离力/钢丝覆胶率试验可以表明钢丝和橡胶之间的粘合力是否超过了橡胶本身的内聚力。如果钢丝覆胶率高(理想状态),粘合力就超过了内聚力。

含环烷酸钴硫化胶的试验结果如图5和6所示。添加NMP的硫化胶老化前后的剥离强度(粘合力+内聚力)都最高。

含NMP和HMMM的硫化胶试样在蒸汽老化前后都显示出良好的钢丝帘线覆胶率(粘合力),而含HMT的硫化胶则较差。含

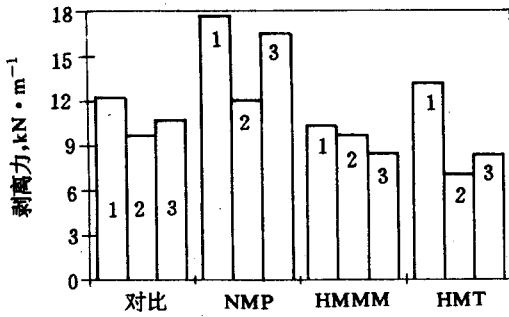


图 5 带束层层压试样的剥离力

除对比胶外,均含 1 份环烷酸钴

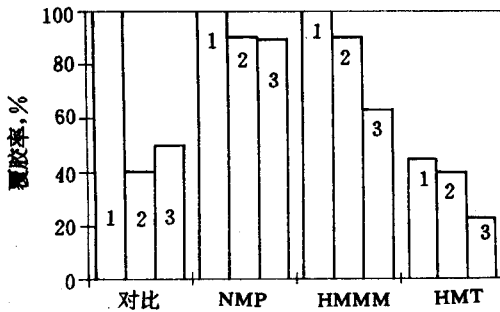


图 6 带束层层压试样剥离后的
钢丝覆胶率

除对比胶外,仅含 1 份钴盐

NMP 的硫化胶在盐水中老化后粘合性能保持最好。

图 7 和 8 说明了不含钴盐的硫化胶试样的剥离力和钢丝帘线覆胶率。含 NMP 硫化胶试样蒸汽老化前后的剥离强度最高,含 HMMM 硫化胶试样在盐水处理后的剥离强度最好,覆胶率也最高。而含 NMP 和

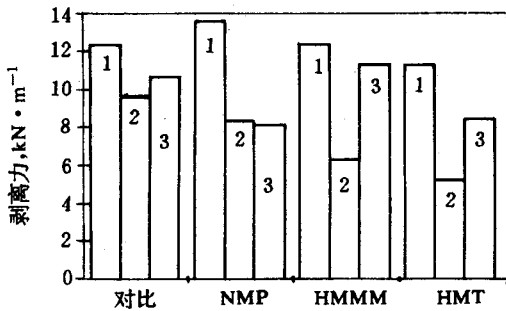


图 7 不含环烷酸钴的带束层层压试
样的剥离力

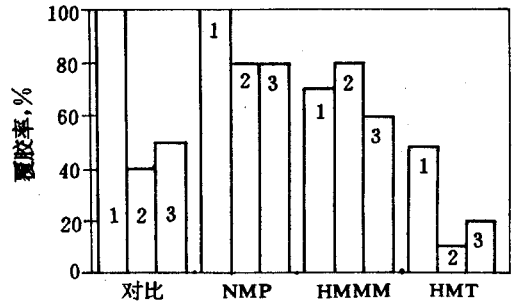


图 8 不含环烷酸钴的带束层层压试
样剥离后钢丝帘线覆胶率

HMMM 的硫化胶试样在蒸汽老化后具有相似的性能。含 HMT 的硫化胶在这些体系中明显最差。

2.2 尼龙增强胎体

测试了热老化前后和过硫化情况下用新鲜帘线制备的硫化层压试样。过硫化处理是为了模拟目前亚洲某些国家轮胎热硫化翻新时可能出现的老化影响。用人工老化帘线制备层压试样进行研究以模拟不利于织物存放的条件。

图 9 示出了胎体层压试样抽出力的试验结果。含 NMP 和 HMMM 胶料的抽出力优于含 HMT 的胶料和对比胶。图 10 示出了胎体层压试样的剥离力,图 11 所示为其剥离后尼龙帘线的覆胶率。这些数据表明,含 NMP 的新鲜硫化胶和与老化后帘线制备的试样剥离强度最高,而含 NMP 和 HMMM 的热老

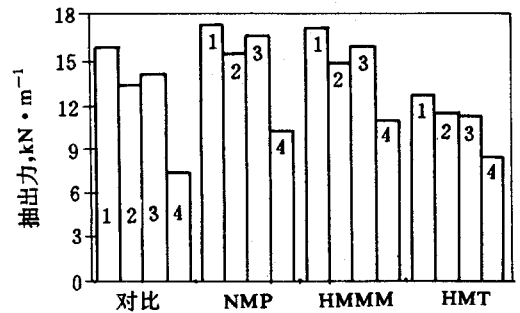


图 9 胎体层压试样的粘合抽出力

1—老化前;2—100℃×48h 老化;3—过硫化;
4—经过老化的帘线;图 10—11 注同

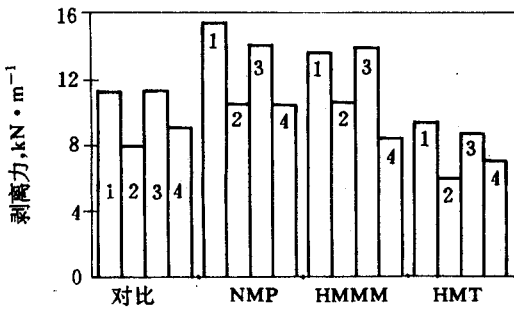


图 10 胎体层压试样的剥离力

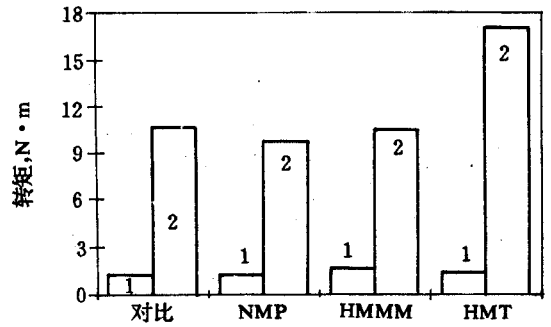


图 12 带束层胶料硫化过程中的转矩响应

1—最小转矩;2—最大转矩

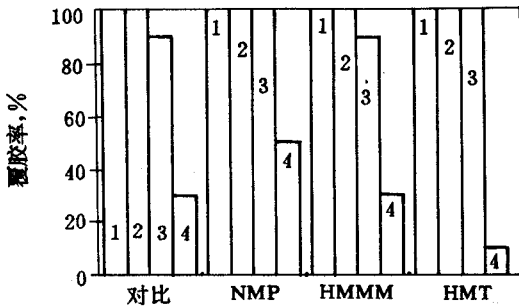


图 11 胎体层压试样剥离后尼龙帘线的覆胶率

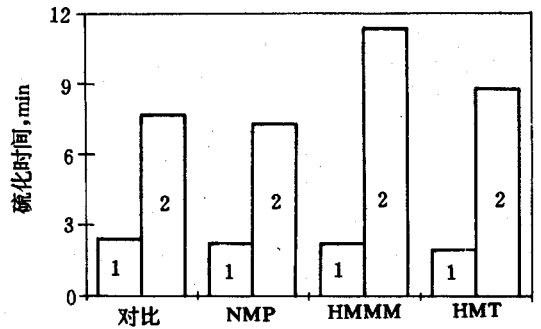


图 13 带束层胶料的硫化时间

1— t_5 ; 2— t_{90}

化和过硫化试样的剥离强度相近。含 HMT 试样的剥离强度比其它试样的低得多。当使用老化后的帘线作试验时,含 NMP 试样的覆胶率是优异的,而所有含 NMP, HMMM 和 HMT 的试样热老化前后的覆胶率都相似。

2.3 硫化响应

2.3.1 带束层胶料

带束层胶料的硫化响应结果见图 12 和 13。除含 HMT 胶料的最大转矩较高从而使其硫化胶的刚性比其它硫化胶高以外,胶料的转矩数据差别很小。与对比胶料相比, NMP 对胶料硫化时间影响最小,含 HMMM 胶料的硫化速度最低, HMT 胶料次之。

2.3.2 胎体胶料

含 HMT 硫化胶的刚性比含其它粘合增进剂硫化胶的高得多(最大转矩较高),见图 14。与对比胶料相比,含 NMP 和 HMMM 胶料的硫

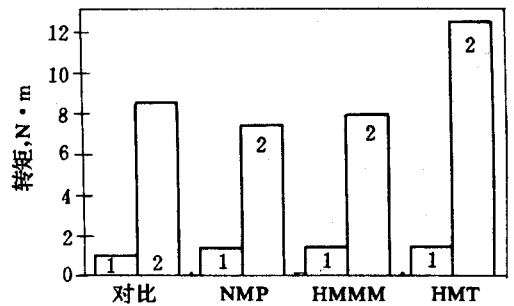


图 14 胎体胶料硫化过程的转矩响应

1—最小转矩;2—最大转矩

化速度都较低,而含 HMT 胶料的硫化速度较高(见图 15)。

笔者认为,含 HMT 硫化胶的刚性比含其它粘合增进剂硫化胶的高,是因为其硫化胶交联度较高;众所周知, HMT 具有助交联剂的作用^[3]。甲醛给予体对硫化时间有一定影响,可能需要对硫化体系作某些调整。

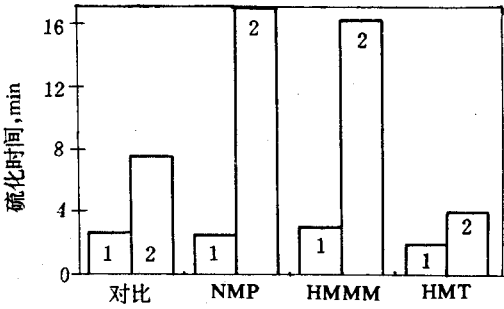


图 15 胎体胶料的硫化时间

1— t_5 ; 2— t_{90}

2.4 力学性能

2.4.1 带束层胶料

带束层胶料的定伸应力、拉伸强度和扯断伸长率结果如图 16 和 17 所示。除 HMT 胶料因刚度较高对伸长有较大限制外，所有胶料的扯断伸长率均相近。如所预料的，HMT 胶料与其它胶料相比，拉伸强度较低，200%定伸应力较高。

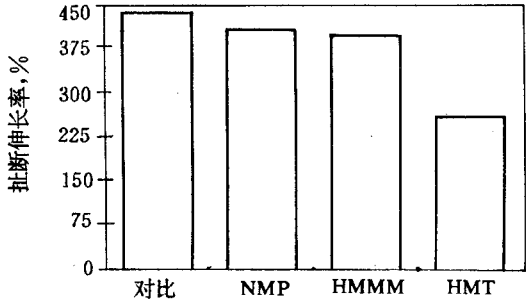


图 16 带束层胶料的扯断伸长率

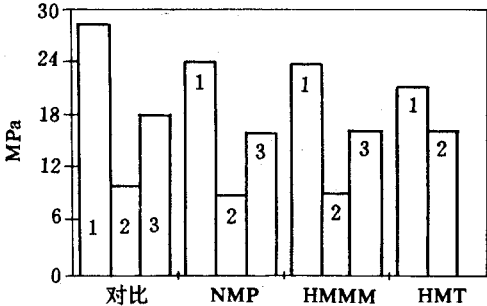


图 17 带束层胶料的拉伸强度和定伸应力

1—拉伸强度; 2—200%定伸应力; 3—300%定伸应力

在这些试验中，含 NMP 和 HMMM 胶料的性能相近。

2.4.2 胎体胶料

含各种粘合增进剂胎体胶料的性能与带束层胶料的趋向相同。与含其它粘合增进剂的胶料相比，含 HMT 胶料的扯断伸长率较低，200%定伸应力较高，见图 18 和 19。NMP 和 HMMM 粘合增进剂在所有方面再次表现出相近似的性能。

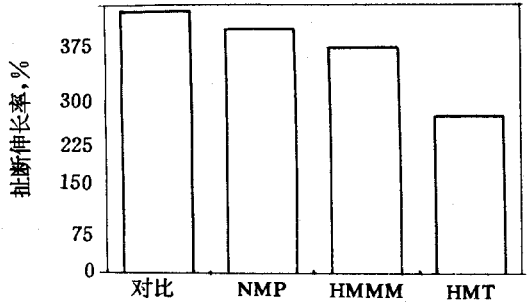


图 18 胎体胶料的扯断伸长率

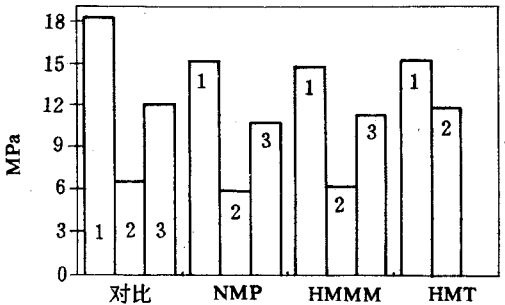


图 19 胎体胶料的定伸应力和拉伸强度

图注同图 17

2.5 动态性能

在 0, 25 和 75℃下，以 11Hz 频率测定动态性能。

$\text{tg}\delta$ 特别重要，因为它与滞后损失成正比。在研究的胶料中，低滞后损失（低 $\text{tg}\delta$ ）最可取。

2.5.1 带束层胶料

含 HMT 的硫化胶在 25℃下的 E^* 和 E' 比含 NMP 和 HMMM 硫化胶的高（图 20）；

在 0 和 75℃ 下的趋势类似。HMT 硫化胶的 $\text{tg}\delta$ 最低(图 21), NMP 和 HMMM 硫化胶的相近似。

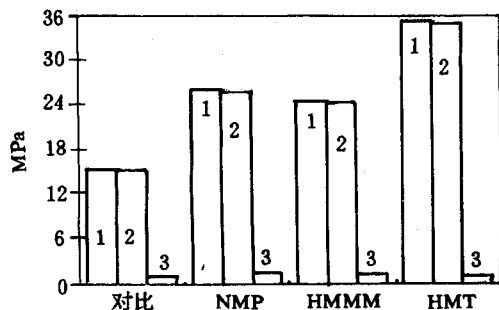


图 20 带束层胶料的复合模量(E^*)、贮存模量(E')和损耗模量(E'')(25℃, 11Hz)
1— E^* ; 2— E' ; 3— E''

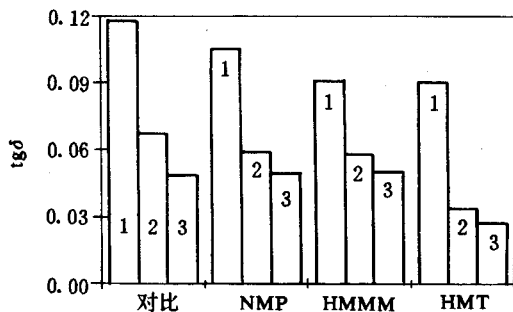


图 21 带束层胶料的 $\text{tg}\delta$ 与温度的关系(11Hz)
1—0℃; 2—25℃; 3—75℃

2.5.2 胎体胶料

在胎体胶料中看到了同样的趋势。含 HMT 的硫化胶的 E^* 和 E' 比含其它粘合增进剂硫化胶的高, 而 $\text{tg}\delta$ 比其它硫化胶的低(图 22 和 23)。

笔者认为上述差别仍然是由于含 HMT 的硫化胶刚性较高所致。

3 结论

本研究证实了下列几点:

(1) 含 NMP 钢丝帘线增强带束层胶的粘合力高于含 HMMM 和 HMT 者。

(2) 在含 1 份环烷酸钴的胶料中, NMP

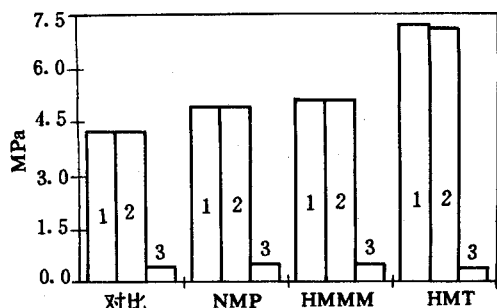


图 22 胎体胶料的 E^* , E' 和 E'' (25℃, 11Hz)

图注同图 20

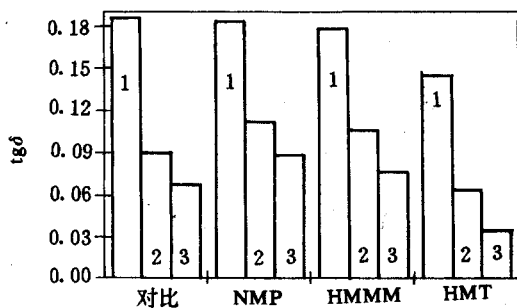


图 23 胎体胶料的 $\text{tg}\delta$ 与温度的关系(11Hz)

图注同图 21

和 HMMM 改善了带束层层压试样的粘合力, 但 HMT 胶料粘合力的改善最小。

(3) 在尼龙胎体层压试样, 特别是那些用老化后的帘线制备的试样中, NMP 对粘合力的改善超过了 HMMM 和 HMT。与不含粘合增进剂的对比体系相比, HMT 实际上降低了粘合力。

(4) 含 HMT 带束层/胎体硫化胶的刚性比含其它粘合增进剂硫化胶的高。

(5) 所有粘合增进剂在一定程度上对硫化时间有影响, 因此, 可能需要对硫化体系进行调整。

(6) 静态和动态力学性能受硫化胶刚性影响很大。与其它粘合增进剂相比, 含 HMT 硫化胶刚性最高, 导致扯断伸长率、拉伸强度

(下转第 697 页)

(上接第 682 页)

和 $\text{tg}\delta$ 较低,而定伸应力较高。含 NMP 和 HMMM 胶在这些方面的性能类似。

总之,NMP 与 HMMM 和 HMT 相比,可改善胶料的粘合性能,而且不损害诸如力

学性能等其它关键的参数。

参考文献(略)

译自美国“Rubber & Plastics News”,
1994,6,20,P15—18