

轮胎用钢丝帘线与橡胶的粘合机理

陈 新¹,赵燕超²

[1. 华奇(张家港)化工有限公司,江苏 张家港 215635;2. 彤程集团 上海研发中心,上海 200120]

摘要:从钢丝帘线的表面结构出发,阐述了钢丝帘线与橡胶硫化后产生的硫化铜粘合层结构以及其与橡胶结合的状态模型,说明钴盐参与反应以及间-甲树脂粘合促进剂在橡胶中的作用情况;并介绍了钴盐以及粘合树脂对整个粘合层耐老化过程的贡献作用机理。

关键词:轮胎;钢丝帘线;粘合机理;间-甲树脂;老化性能

中图分类号:TQ330.38⁺9;TQ330.1⁺6;TQ336.1 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2013)06-0326-08

1 轮胎粘合问题简述

在 2000 年费尔斯通轮胎大范围召回事件中,有研究表明^[1],这次事件主要涉及两层带束层之间的开裂问题(如图 1 所示),橡胶与钢丝帘线的粘合性能不好是可能的原因之一。但由于轮胎本身是一个非常复杂的产品,因此最终没有定论。

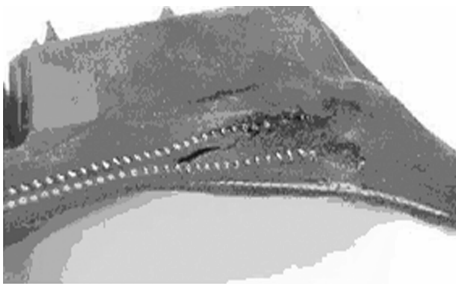
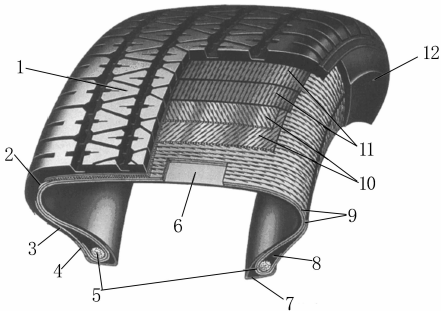


图 1 费尔斯通召回轮胎示意

不同轮胎厂生产轮胎用到各种不同类型的橡胶和助剂以及采用不同的结构设计,因此轮胎的性能各不相同。全钢载重子午线轮胎结构示例如图 2 所示。为了满足汽车生产商和客户的需求制备出不同性能的轮胎,对胎体中橡胶与增强材料的粘合性能进行研究就变得非常重要。

自从铜镀层出现在用于增强橡胶的钢丝帘线上,钢丝帘线就被大量用作轮胎增强材料,主要原因是镀铜钢丝表面会由于硫化作用产生有利于提高橡胶与钢丝帘线间粘合性能的硫化物。

作者简介:陈新(1981—),男,湖南衡阳人,华奇(张家港)化工有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎用粘合树脂的研究开发工作。



- 1—胎面;2—带束层边缘胶;3—反包帘布层;4—胎圈包布;
5—钢丝圈;6—卤化丁基橡胶内衬层;7—胎趾护胶;
8—三角胶;9—胎体帘布层;10—带束层(钢丝帘线);
11—带束层(锦纶帘线);12—胎侧。

图 2 全钢载重子午线轮胎结构示例

除钢丝帘线外,其他种类的增强材料也被使用于轮胎中,如表 1 所示。

从表 1 可以看出,根据轮胎不同的部位和不同的用途,除了钢丝帘线,聚酯帘线等高分子材料品种也被用于轮胎中。为了能够使高分子材料帘线与橡胶间具有良好的粘合性能,需对高分子帘

表 1 用于轮胎中的增强材料

增强材料	载重子午线轮胎		轿车子午线轮胎	
	带束层	胎体	带束层	胎体
人造丝		✓	✓	
锦纶		✓		✓
聚酯		✓✓	✓	✓
钢丝	✓✓	✓	✓✓	
芳纶	✓		✓✓	
维尼纶			✓	

注:✓代表使用;✓✓代表使用且用量更大。

线表面进行处理,本文对此不展开讨论,仅阐述钢丝帘线与橡胶[主要指天然橡胶(NR)]的粘合问题。

部分轮胎厂在轮胎各部位使用的粘合体系如表 2 所示。

表 2 轿车子午线轮胎各部位使用的粘合体系

轮胎公司	胎体帘布层		带束层
	粘合树脂 或牌号	帘线品种	粘合树脂 或牌号
米其林	未核实	未核实	间苯二酚
大陆	Durez37097	未核实	Indspec B-18-S
倍耐力	R-80	未核实	间苯二酚
固特异	间苯二酚甲醛树脂	锦纶 66/聚酯	间苯二酚
固铂	Indspec B-19-S	聚酯	Indspec B-19-S
普利司通			
北美	未核实	未核实	Indspec B-18-S
日本	不用	未核实	纯钴
横滨	不用	聚酯	Sumikanol-610
东洋	未核实	未核实	Sumikanol-620
韩泰	不用	聚酯	纯钴
锦湖	未核实	未核实	纯钴
耐克森	不用	聚酯	Indspec B-18-S

注:普利司通、东洋、韩泰和锦湖公司全钢载重子午线轮胎带束层(钢丝)粘合树脂分别为纯钴、Sumikanol-620、纯钴和纯钴。

从表 2 可以看出,钢丝帘线的粘合体系通常可以分为树脂或者间苯二酚、钴盐和树脂并用及纯钴等主要方式。

大量研究表明,各种不同粘合体系可以对胶料产生不同的影响。G. R. Hamed 等^[2]对上述 3 种不同粘合体系进行研究,结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出,钴盐和树脂并用可以提高胶料老化前后的性能。后续将从钢丝帘线表面组成、粘合层形成、钴盐作用、树脂网络、粘合层老化等方面详细介绍粘合层。

2 橡胶-钢丝帘线粘合机理

胶料硫化后能很好地与铜粘合,粘合层的结合力超过橡胶本身的结合力,这个现象主要归功于钢丝帘线表面镀铜,在生产钢丝帘线时镀层作为钢丝拉拔的润滑剂。镀铜钢丝帘线用于轮胎中,在橡胶与钢丝帘线的界面形成了有利于粘合的硫化物。

镀铜钢丝帘线表面有一层氧化层,在镀铜钢丝被拉拔时,锌离子扩散到表面,从而在表面形

表 3 3 种不同粘合体系胶料的配方和性能

项 目	配方编号			
	1#	2#	3#	4#
配方组分用量/份				
NR	100	100	100	100
炭黑 N326	60	60	60	60
氧化锌	10	10	10	10
硬脂酸	1.2	1.2	1.2	1.2
防老剂 Santoflex 13	1	1	1	1
防焦剂 Santogard PVI	0.2	0.2	0.2	0.2
环烷酸钴	0	2	2	0
(钴质量分数为 0.1)				
粘合剂 B-18-S	0	0	3.85	3.85
粘合剂 HMMM	—	—	4.23	4.23
硫黄	5.6	5.6	5.6	5.6
促进剂 Vulkacit DZ	0.5	0.5	0.5	0.5
硫化特性(150 ℃)				
$M_L/(N \cdot m)$	1.2	0.9	1.1	1.6
$M_H/(N \cdot m)$	11.1	8.7	11.5	13.4
t_{s2}/min	6	5	5.5	5.5
t_{90}/min	46	12	18	73
胶料性能				
抽出力/N	430±21	590±20	700±13	560±29
抽出模量/MPa	2.42	1.93	3.42	2.90
附胶率/%	79	96	99	84
70 ℃水浸泡 7 d 后				
抽出力/N	510±12	590±10	750±22	560±12
抽出模量/MPa	2.37	3.03	4.22	3.04
附胶率/%	91	96	100	83
浸泡 14 d 后 ¹⁾				
抽出力/N	400±13	580±30	700±8	540±8
抽出模量/MPa	2.04	2.01	3.57	3.08
附胶率/%	73	97	99	76

注:1)质量分数为 0.1 的氯化钠溶液,温度 23 ℃。

成了一层叠加氧化铜层的氧化锌(ZnO)层。W. J. Van Ooij 等^[3]研究表明,氧化铜(CuO)层的厚度只有 0.5 nm,具体结构如图 3 所示。轮胎制备过程中,镀铜钢丝帘线被包埋在 NR 里,150 ℃下进行硫化。粘合层形成的具体过程如图 4 所示^[4]。

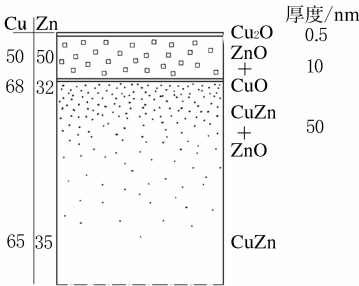


图 3 镀铜钢丝帘线的表面结构模型

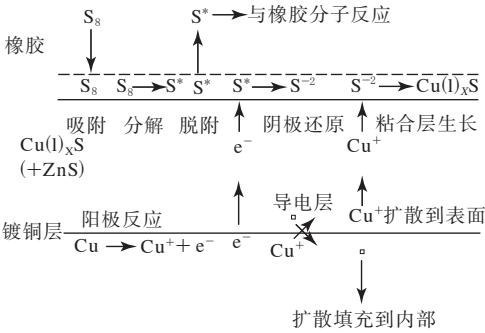


图4 硫化作用下粘合层界面反应模型

硫化初期铜离子(Cu^{2+})、锌离子(Zn^{2+})和自由电子(e^-)通过阳离子扩散到铜丝表面形成硫化铜(Cu_xS)，同时也形成硫化锌(ZnS)，这个过程被称为硫化作用。

由于 Zn^{2+} 的氧化电位比亚铜离子(Cu^+)低， Zn^{2+} 更容易与硫发生反应，反应初期其就生成一些 ZnS ，但是很快 ZnS 被 Cu_xS 层覆盖，因此， Cu_xS 层里面可能含有部分 ZnS 杂质。另外如果铜表面有氧化铜，那么也会很快反应生成 Cu_xS ，所生成 Cu_xS 的量主要取决于最初 ZnO 层内铜的含量。如果 ZnO 层内的铜被耗尽，那么硫化反应也会终止。为了使粘合力达到最大值， Cu_xS 层厚度必须保持一个优化值。如果 Cu_xS 层厚度太大，那么粘合层就容易从铜表面脱落，导致粘合力下降。经过上述过程之后，得到橡胶与钢丝粘合层的结构典型模型^[3]，如图5所示。

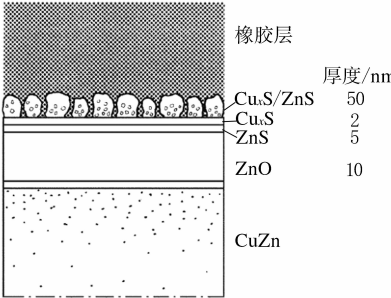


图5 硫化结束后粘合层的结构模型

为了使钢丝帘线与橡胶粘合力达到最大，必须首先满足下述3点：①橡胶具有较大的不饱和度(如NR等)；②配方中硫黄的用量大于4份；③钢丝镀层中铜与锌含量比范围为60：40～70：30。

老化前粘合层的撕裂强度大于胶料，这主要

是因为钢丝帘线表面形成的 Cu_xS 层插入胶料中，胶料将其牢固捆绑。也有学者提出此硫化物层通过硫键与胶料结合在一起，但其贡献是次要的^[5]。

以胶料捆绑理论为基础，结合粘合树脂在胶料中的迁移理论，树脂网络层与胶料的协同作用可以将硫化物粘结层捆绑得更加牢固。

3 钴盐粘合增进剂

钴盐很早就被用作橡胶与镀铜钢丝帘线的粘合增进剂，含钴盐胶料对钢丝帘线表面黄铜镀层的适应性也较好，橡胶与钢丝帘线的粘合性能可明显改善，钢丝帘线表面的附胶率也大幅增大。W. S. Fulton^[6]对钴盐的作用进行了非常细致的研究。法国米其林轮胎公司、美国固特异轮胎公司、普利司通美洲轮胎公司、日本普利司通轮胎公司等均采用钴盐粘合体系。国际上已经商品化的钴盐粘合增进剂品种很多，例如油酸钴、硬脂酸钴、松香酸钴和环烷酸钴等。

表4所示为常用钴盐粘合增进剂。

表4 常用钴盐粘合增进剂

品 种	钴质量分数	结构通式
硬脂酸钴	0.09～0.10	$\text{R}-\text{Co}-\text{R}^{1)}$
环烷酸钴	0.10～0.11	$\text{R}-\text{Co}-\text{R}^{2)}$
新癸酸钴	0.20～0.21	$\text{R}-\text{Co}-\text{R}^{3)}$
硼改性新癸酸钴	0.22～0.23	$\text{R}-\text{O}-\text{B}(\text{O}-\text{C}-\text{Co}-\text{OOC}-\text{R})_2^{4)}$

注：1) R 为 $-\text{OOC}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ ；2) R 为 $-\text{OOC}(\text{CH}_2)_m$ (五元环)；3) R 为 $-\text{OOC}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ；4) R 为 $-\text{OOC}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 。

从表4可以看出，常用钴盐的主要区别是酸基团不同和钴盐含量不同。主流钴盐主要使用二价钴离子含量较大的化合物，同时考虑不同酸基团对胶料最终性能的不良影响。

20世纪80年代英国 Manchem 公司推出 Manobond C216 和 Manobond 680C(相当于国内的粘合剂 RC223 和 RC216) 硼酰化钴粘合增进剂，其不仅可以取代间-甲-白等直接粘合体系，而且在耐热氧老化、耐腐蚀、耐蒸汽、耐潮湿和耐盐水老化等性能上完全超过了传统的硬脂酸钴、环

烷酸钴和钴二酸皂,因此在橡胶工业中得到了广泛应用。

4 间-甲-白-钴作用机理

常用于与钢丝帘线粘合的粘合体系有以下几种:①以钴盐为基础的粘合增进剂,该体系通常要求在胶料中使用较大用量的硫黄;②间苯二酚-甲醛-白炭黑(RFS)体系;③间-甲树脂和钴盐并用体系。钴盐可以提高硫的活性,在橡胶网络形成之前,使过量的硫向钢丝帘线表面迁移,并且快速在钢丝帘线表面形成金属硫化物层(主要是 Cu_xS , x 为1.96~1.97)。由于加入钴盐后提高了硫的活性,因此形成粘合层和胶料硫化需协调匹配,钴盐主要起催化反应的作用。具体反应过程如图 6 所示,钴盐的作用示意图 7。

W. J. Van Ooij^[7]研究了钴盐加入前后粘合层的硫化情况,具体模型如图 8 所示。

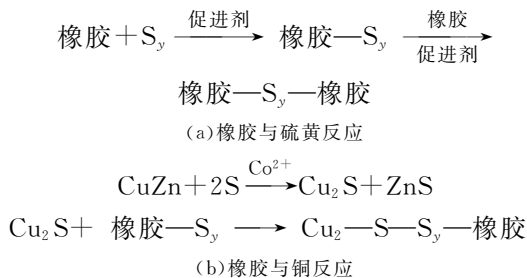


图 6 粘合层的硫化过程

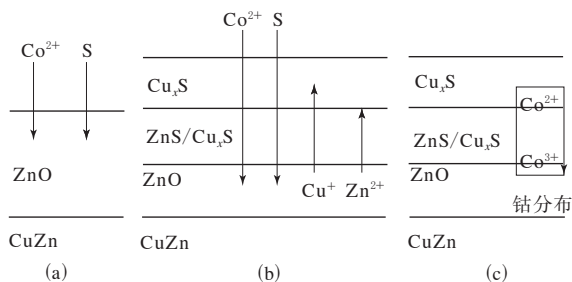


图 7 钴盐在硫化过程中作用示意

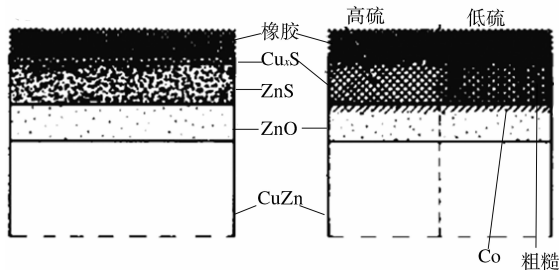


图 8 加入钴盐前后粘合层的硫化情况

W. J. Van Ooij^[7]提出,钴盐的作用是降低半导体 ZnO 的电导率。一些三价钴盐进入镀层,抑制 ZnS 的形成,同时刺激 Cu_xS 的形成,有利于镀铜钢丝帘线的粘合。其中 ZnS 不是多孔物质,不提供粘性。从图 8 可以看出,加入钴盐后可以得到更多多孔的、提供粘性的 Cu_xS 层。

4.1 间-甲树脂应用

1938 年,间苯二酚-甲醛-胶乳就被用于轮胎生产中橡胶与纤维帘线的粘合^[8]。20 世纪 60 年代,各国相继将酚醛树脂用于橡胶与镀黄铜钢丝帘线的粘合体系中。酚醛树脂粘合体系通常包括两个组分:亚甲基给予体[如六亚甲基四胺(HMT)]和亚甲基接受体(如间苯二酚)。这种双组分配合使硫化过程中除了硫化剂的硫化反应之外,还有亚甲基给予体与接受体之间的树脂化反应。一般认为,如果这两个反应协同配合,就可以使橡胶与镀黄铜钢丝帘线具有良好的粘合性能。

使用间-甲树脂后,粘合层的老化性能得到改善^[9],作用机理如图 9 所示。

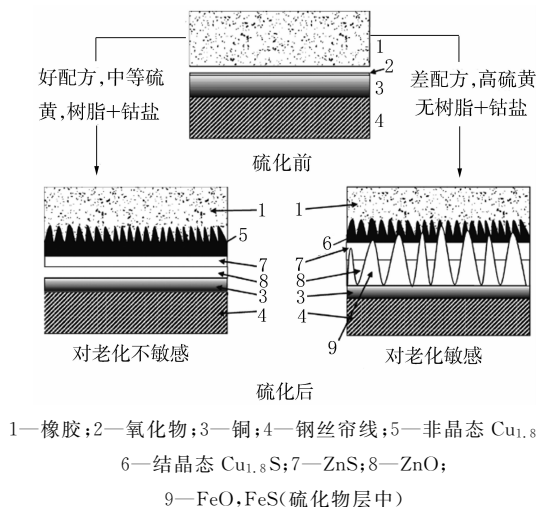


图 9 不同粘合体系对老化的响应

从图 9 可以看出,使用树脂后,粘合层受老化的影响减小,在不考虑橡胶老化的前提下,树脂网络有效地保护了粘合层。

常用的给予体为六甲氧基甲基蜜胺(HMMM)和 HMT,常用的接受体为间苯二酚、间苯二酚-甲醛树脂(RF 树脂)和间苯二酚-乙醛树脂(RE树脂),有时还会添加白炭黑,习惯上称

为间-甲-白体系。间-甲-白粘合体系原为德国拜耳公司 1965 年申请的专利,后来德国德固赛公司和美国 PPG 公司申请了补充专利^[10]。

传统的橡胶与镀黄铜钢丝帘线直接粘合的间-甲-白粘合体系因含有间苯二酚,不仅污染环境,还存在如下缺点:①引起胶料早期焦烧,特别是对氯丁橡胶更为严重;②间苯二酚和 HMT 易产生污染,不适用于浅色制品;③间-甲-白粘合体系抗腐蚀性、耐蒸汽和潮湿老化性能较差,对轮胎产品极为不利;④含有间苯二酚和 HMT 直接粘合体系的胶料,不仅在混炼时会产生对人体健康有害的烟雾,而且反应后易生成易水解的中间产物三亚甲基胺基团,最后分解成对黄铜具有较强腐蚀作用的氨,导致粘合强度下降。

4.2 间-甲树脂作用机理

首先假设在硫化反应开始阶段,间-甲树脂由于极性差异的原因(在此考虑胶料的主要成分是非极性 NR,而间-甲树脂属于极性化合物),树脂向胶料表面即与钢丝帘线接触的表面迁移,在形成的粘结层表面生成密度较大的树脂网络层,该网络与整个橡胶网络纠缠在一起,胶料中树脂网络呈现梯度分布^[2,11],如图 10 所示。试验证明,树脂网络层对抽出力有非常明显的促进作用(见表 3)。

树脂与橡胶极性不同,两者不相容,因此树脂向橡胶-钢丝表面迁移,最后在硫化亚铜粘合层上固化形成富含树脂的憎水层,用于阻隔水汽

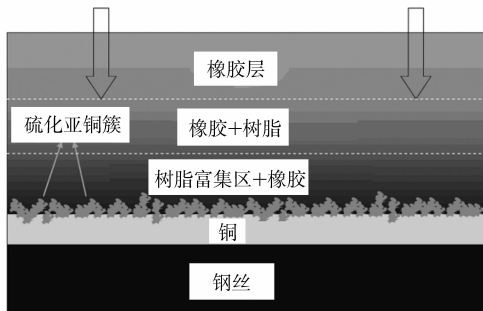


图 10 树脂层迁移示意

从图10可以看出,靠近粘结层的一端胶料含有更高浓度的树脂网络,但胶料中间部分树脂网络的相对含量较低。

此外,使用间-甲树脂后,在老化过程中树脂网络层能有效抑制硫化物的增长,阻止粘结层中的物质与橡胶层内物质的进一步互相迁移、渗透。如美国 Indspec 化学公司的 B20 类树脂,试验证明,B20 类树脂网络层能够有效隔绝湿热老化时的水汽,同时能抑制 Cu,Zn 氧化物及硫化物向橡胶层渗透。因此间-甲体系不会直接提供粘合性能,只是一种阻隔作用和提供网络上的补强及物理性能的过渡,如图 11 所示。

从图11可以看出,树脂网络可能是一个非连

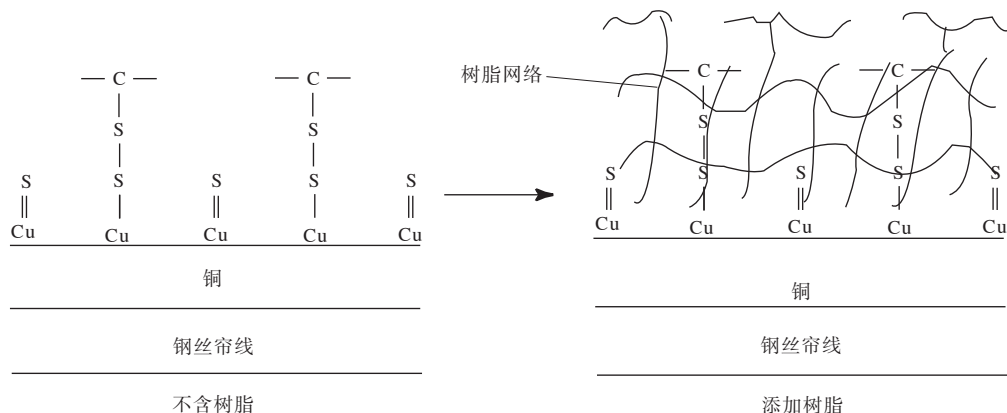


图 11 钴盐/间-甲树脂体系并用粘结层示意

续的三维网络(主要是通过 RE 树脂或者 RF 树脂与亚甲基给予体反应得到),数量众多的三维网络分布在粘合层与胶料的界面上或者与胶料分子网络发生缠结,树脂网络除了可牢固绑住扎入胶料的硫化物粘合层,在一定程度上还由于固化后酚

醛树脂是一种非常硬的材料,使得钢丝帘线与胶料间的物理性能得到过渡。在动态条件下,轮胎所受力得到传导和过渡。因此,三维网络在此界面上的分布情况、单个网络的物理性能以及与胶料的缠结情况都会在一定程度上影响轮胎的最终

性能。

由于粘合树脂一般具有超过两个以上的活性点,因此硫化完成后形成了与胶料纠缠的三维网络。

5 粘合层的老化机理和控制

轮胎在使用过程中会经历各种老化过程,导致其性能发生变化。粘合体系主要为粘合层的老化降解,包括热老化、湿气老化等情况。未老化粘合层的强度大于胶料的撕裂强度,但经过高温、高湿气、高盐老化后,粘合层的强度明显下降^[3,12]。

5.1 热老化

研究表明,在热老化的条件下,胶料和粘合层将同时发生老化。粘合层中的铜利用阳离子扩散穿过 ZnS 和 Cu_xS 层,使 Cu_xS 层变厚,从而减弱橡胶与钢丝的粘合力。与此同时在高温作用下,胶料发生降解,使得胶料中的聚合硫转变为单质硫,也为 Cu_xS 层变厚提供了便利。当 Cu_xS 层停止生长时,Zn²⁺ 穿过整个粘合层到达表面形成更多的 ZnO;当环境较干燥时,Zn²⁺ 的移动是一个非常缓慢的过程,但最终 ZnO 会在金属表面越积越多,对粘结产生影响。

5.2 湿气老化

在湿气老化条件下,湿气和氧气会改变 Zn²⁺ 的扩散速度,从而加速整个过程。粘合层降解示意如图 12 所示。

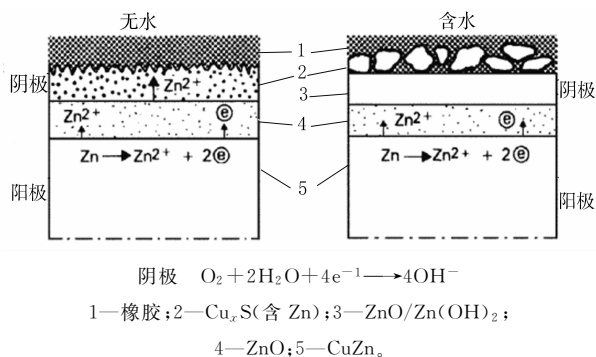


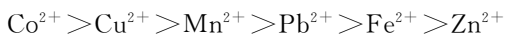
图 12 粘合层降解示意

在适当的时候,析出的锌生成 ZnO 会破坏 Cu_xS 层的完整性,因此粘合层被破坏。此过程就是所谓的“脱锌过程”,也是粘合力下降的根本原因。根据 W. J. Van Ooij 的理论,整个过程速率控制的关键是阳极处 Zn²⁺ 的形成,然后穿过表面

扩散出去,形成的 Cu_xS 层被 ZnS 和 ZnO 层所覆盖。此外,ZnO 和 Cu_xS 层的导电性也对 ZnO 层厚度增大速率有影响,此影响在热老化时更加明显,与湿气老化正好相反,ZnS 的相对数量增加。

由于老化过程进一步氧化使 ZnO 层厚度增大,因此从空气中吸收氧气扩大了氧化物的晶格,氧原子转化成阴离子(O²⁻),在氧化物和空气间界面上与金属阳离子结合。氧原子离子化的电子由氧化物导电一侧提供,这些阳离子是从已经存在的离子中提取出来的。化合物中 ZnO 有利于抑制脱锌过程,主要是因为减少了锌向表面的扩散。脱锌过程将铜锌合金中的锌移除,留下一个多孔的铜,物理性能较差。ZnO 有着纤维锌矿结构,金属和氧离子的结构四面规整,具有相对较大的空洞,空洞可以进入填充的原子或者离子,这个假设对于钴盐的防护机理非常重要。如果在反应过程中所有的铜均未反应,那么在热老化过程中,Cu_xS 层就会变厚。然而硫化锌是 N 型半导体,在老化过程中硫化反应比锌的氧化过程缓慢。因此在热老化时,锌氧化过程或者脱锌过程需要多加考虑。

与界面破坏和变厚一样,氧化过程同样使橡胶本体产生降解。研究表明,NR 和丁苯橡胶(SBR)在某些金属离子的存在下会加速老化,具体影响程度如下所示:



可以看出,钴盐在橡胶里是助氧化剂,可导致橡胶降解。但从另外一方面来看,钴盐在整个轮胎粘合体系中是非常重要的。

大量研究表明,水是通过毛细作用和橡胶裂口扩散至粘合界面进行攻击,其中镀铜质量分数(0.63)较小的钢丝帘线不易受水的影响,主要原因是硫化作用更低。

5.3 间-甲树脂对老化的抑制

当引入间-甲树脂体系后,在考虑胶料和粘合层老化时,就必须分两种情况考虑:(1)树脂网络的老化情况;(2)树脂的引入对阻止上述粘合层脱锌过程的作用。如果树脂网络是与胶料网络形成的互穿或者半互穿网络,那么树脂网络本身的链段组成结构对热老化将起主要作用。

一般情况下,如果需要改进酚醛树脂的耐热

性能,就需引进芳基或芳烷基来保护酚羟基,然后再与甲醛反应生成酚醛树脂,这类树脂除具有耐碱腐蚀性能、吸湿性小、机械强度较高等特点外,耐热性能和抗氧化性能也较好。用于改性的芳烃有甲苯、二甲苯、取代苯、萘、胺及其衍生物和双酚A等。其改性方法主要有两种:①芳烃与甲醛反应生成芳醇化合物,然后再与苯酚、甲醛反应生成树脂;②芳烃、苯酚与甲醛同时进行反应生成树脂。

从抑制脱锌过程发生的原理来分析,引入的间-甲树脂网络在粘合层表面富集,抑制外界水汽进入,大大提高了在水中的耐老化性能^[13]。但是在热老化方面,间-甲树脂的作用似乎不太明显,因为热老化主要是一个热氧老化过程,在这个过程中胶料也发生老化,树脂网络如果能够在老化过程中捕捉胶料老化后产生的硫黄,那么可以在一定程度上抑制多余的硫黄往粘合层富集,抑制过多的 Cu_2S 生成,从而控制粘合层的厚度,在一定程度上抑制对粘合层的影响。由于间-甲树脂在经过硫化后已经形成了树脂网络,而且不可逆转,因此其本身网络的致密程度就在一定程度上阻止外界化合物进入粘合层,或者钢丝帘线内部的物质往外界扩散。从树脂网络老化概念方面分析,老化后能否很好地保持树脂网络,或者使用适当的改性化合物得到更加致密的网络成为树脂开发的重点。另外树脂网络与橡胶网络间的形态结构也需进一步研究。

6 间-甲树脂产品介绍

间-甲类树脂一般可分为间苯二酚和改性树脂。

间苯二酚类有纯间苯二酚和间苯二酚预分散体(间苯二酚质量分数为 0.8 ± 0.2),间苯二酚易在炼胶温度下冒烟,操作环境恶劣,也会导致称量不准;间苯二酚预分散体可在炼胶时降低温度,减少冒烟情况发生。

改性树脂分为苯酚-异氰酸甲醛树脂、苯乙烯改性间苯二酚-甲醛树脂、PTOP 改性间甲酚-甲醛树脂、间苯二酚衍生物改性间苯二酚-甲醛树脂、间甲酚-甲醛树脂和改性苯酚-甲醛树脂。苯酚-异氰酸甲醛树脂,牌号为 PN-759,是一种低成本产

品;苯乙烯改性间苯二酚-甲醛树脂,牌号为 B-20-WS,SL-3020,SL-3022,33189,B30 和 GLR-20,游离间苯二酚含量低,混炼时几乎没有冒烟,性能一般,但耐盐水老化性能优异;PTOP 改性间甲酚-甲醛树脂,牌号为 Sumikanol-620,是一种特种树脂,与牌号为 507A 的树脂配合使用;间苯二酚衍生物改性间苯二酚-甲醛树脂,牌号为 B-18-WS,B-19-WS,37097,SL-3019 和 SL-3018,游离间苯二酚质量分数(0.10~0.18)中等,能提供较为优异的耐热老化性能;间甲酚-甲醛树脂,牌号为 Sumikanol-610 和 SL-3061,是一种特种树脂,与牌号为 507A 的树脂配合使用;改性苯酚-甲醛树脂,牌号为 SI-A250,是一种低成本产品。可以看出,各类不同的改性间苯二酚-甲醛树脂种类比较多,也有采用非间苯二酚的体系。

7 结语

通过对钢丝帘线粘合体系的系统介绍,分析了橡胶与钢丝帘线间的粘合界面和化学组成。配方中引入钴盐以及间-甲粘合体系很有必要。在引入间-甲体系的情况下,橡胶与钢丝帘线的粘合性能可进一步加强。间-甲体系对与水相关的老化有着明显改善作用。

参考文献:

- [1] Govindjee S. Firestone Tire Failure Analysis[R]. Bridgestone/Firestone Laboratories,2001.
- [2] Hamed G R, Huang J. Combining Cobalt and Resorcinolic Bonding Agents in Brass-rubber Adhesion[J]. Rubber Chemistry and Technology,1991,64(2):285-295.
- [3] Van Ooij W J,Prasan B Harakuni,Guy Buytaert. Adhesion of Steel Tire Cord to Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology,2009,82(3):315-339.
- [4] Van Ooij W J. Mechanism of Rubber-to-brass Adhesion: Effect of Rubber Composition on the Adhesion[J]. Rubber Chemistry and Technology,1978,51(1):52-71.
- [5] Campion R P. Elastomer Composites for Engineering Applications-spontaneous and Other Forms of Bonding Between Components[J]. Materials Science and Technology,1989,5(3):209-221.
- [6] Fulton W S. Steel Tire Cord-rubber Adhesion,Including the Contribution of Cobalt[J]. Rubber Chemistry and Technology,2005,78(3):426-457.
- [7] Van Ooij W J. A Novel Class of Rubber to Steel Tire Cord

- Adhesion Promoters[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1984, 57(4): 686-702.
- [8] William H C, Buffalo N Y, Dorotby B M, et al. Laminated Structure and Method FOB[P]. USA: USP 2128635, 1938-08-30.
- [9] Patil P Y, Van Ooij W J. Mechanism of Adhesion Degradation of Rubber to Brass-plated Steel Cords[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2004, 18(12): 1367-1394.
- [10] 张卫昌. 增强橡胶与金属骨架材料的粘合技术[J]. 橡胶科技市场, 2009, 7(5): 20-24.
- [11] Patil P Y, Van Ooij 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.
- [12] Van Ooij W J. Mechanism and Theories of Rubber Adhesion to Steel Tire Cords——An Overview[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1984, 57(3): 421-456.
- [13] Seo G. Stabilizing the Adhesion Interphase between Rubber Compounds and Brass Film by the Addition of Resorcinol Formaldehyde Resin to the Rubber[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 1997, 11(11): 1433.

第 17 届中国轮胎技术研讨会论文

“圣奥杯”第九届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会在南京召开

中图分类号: TQ330.38 文献标志码: D

由全国橡胶工业信息中心、全国橡胶工业信息中心橡胶助剂分中心主办, 北京橡胶工业研究设计院《橡胶科技》编辑部承办, 江苏圣奥化学科技有限公司协办的“圣奥杯”第九届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会于 2013 年 5 月 10—11 日在江苏省南京市召开。来自橡胶助剂生产企业、轮胎和橡胶制品生产企业、科研院所以及高等院校的 120 多名代表出席了会议。

会议开幕式由北京橡胶工业研究设计院信息中心副主任黄丽萍主持, 北京橡胶工业研究设计院副院长马良清致开幕词, 江苏圣奥化学科技有限公司研发副总裁陈新民致贺词, 沈阳化工大学材料学院院长方庆红作为专家代表发言。

本次会议的主题为: 绿色环保、创新发展、清洁生产。代表们围绕这一主题进行了广泛而深入的交流。

北京橡胶工业研究设计院教授级高级工程师陈志宏在报告中指出: 燃油消耗和环境污染是制约汽车发展的其中两个主要因素, 以绿色原材料、清洁节能工艺生产的高性能绿色轮胎是减少燃油消耗和环境污染的重要途径。因此, 今后我国的轮胎市场将是以绿色轮胎为主导的市场。

江苏圣奥化学科技有限公司研发副总裁陈新民介绍了橡胶助剂的现状和发展趋势。橡胶助剂行业当前的特征为注重环保、利润下降、产品更新减慢和生产重心转移, 新产品开发基本停滞, 主要是现有产品的绿色化。国内橡胶助剂生产的主要特点是: ①规模化, 集中度高; ②生产稳定增长, 产

能迅速扩张; ③开工不足, 价格低位运行; ④环保意识增强, 加快工艺绿色化; ⑤市场需求减缓, 产品竞争激烈。今后的发展趋势是: 清洁生产工艺, 高性能、多功能产品, 复配和造粒技术。

华南理工大学贾志欣副研究员详细讲解了橡胶制品各类老化机理及其防护, 介绍了高效、环保、多功能稀土配合物橡胶防老剂的制备和应用。

此外, 山东阳谷华泰化工股份有限公司、宁波硫华聚合物有限公司和青岛中海嘉新材料有限公司的代表分别介绍了高性能不溶性硫黄、环保型促进剂 ZBPD 和抗湿滑改性剂等新型橡胶助剂。

代表们对论文进行了认真研讨和投票评选, 最终, 北京橡胶工业研究设计院陈志宏的论文《我国绿色轮胎的发展前景》获一等奖, 江苏圣奥化学科技有限公司陈新民的论文《橡胶助剂现状与发展趋势》和国家橡胶助剂工程技术研究中心杜孟成等的论文《不溶性硫黄生产现状和发展趋势》获二等奖, 华南理工大学材料科学与工程学院贾志欣等的论文《维生素 C 稀土配合物对天然橡胶的防老化作用》、中国石化南京化学工业公司梁诚等的论文《橡胶助剂新品种和新工艺开发与应用》和江苏省检验检疫科学技术研究院何重辉的论文《轮胎中有害物质核磁共振检测技术的最新变化及应对》获三等奖。

全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会创办于 2001 年, 多年来见证了橡胶助剂行业成长的峥嵘岁月和发展历程。研讨会起到了纽带和桥梁作用, 增进了上下游行业的相互了解, 成为橡胶助剂研发、生产和应用信息交流以及商贸洽谈的良好平台。

(本刊编辑部 吴淑华)