

不同粘合体系对载重子午线轮胎钢丝帘布胶粘合性能的影响

彭俊彪, 谢 斌

(双钱集团上海轮胎研究所有限公司, 上海 200245)

摘要: 研究钴盐、硼酸锌、间甲白体系、硫化体系对橡胶与镀铜钢丝帘线的粘合性能影响。结果表明: 随着钴盐用量的增大, 抽出力先增大后减小, 但是拉伸性能和耐老化性能下降; 随着硼酸锌用量的增大, 抽出力增大; 使用间甲白体系可以提高抽出力 and 耐盐水老化性能; 随着促进剂用量的增大, 抽出力减小, 抽出力老化速率几乎不变; 随着硫黄用量的增大, 抽出力先增大后减小。

关键词: 粘合体系; 载重子午线轮胎; 钢丝; 粘合性能

中图分类号: TQ330.1⁺6.; U463.341⁺.3/.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8171(2016)09-0533-05

橡胶与镀铜钢丝帘线的粘合是轮胎生产过程中最重要的部分。橡胶与帘布的粘合对轮胎的性能和安全至关重要。目前各大轮胎企业对于橡胶与钢丝或纤维骨架材料的粘合体系主要采用间甲粘合体系、间甲白粘合体系、间甲钴粘合体系、间甲白钴粘合体系和钴盐粘合体系。每根钢丝帘线各自被黄铜镀层包覆, 一般来说黄铜镀层含约63%铜, 其余为锌。子午线轮胎中镀铜钢丝帘线的成功使用, 使保持较好的橡胶与镀铜钢丝帘线的粘合性能变得至关重要。

G. S. Jeon^[1]研究发现: 粘合机理取决于钢丝表面的化学组分、镀铜的表面特性、硫化体系(硫黄和促进剂)的组成、橡胶中粘合体系的种类和用量以及硫化条件(硫化温度和时间)。轮胎生产中钢丝表面的镀铜和橡胶中的硫发生反应, 形成橡胶和钢丝间的粘合界面。铜和锌也可以与橡胶中的氧和水反应, 生成两者的氧化物和氢氧化物。粘合界面的主要成分是铜和锌的硫化物、氧化物和氢氧化物。当粘合界面中的硫化铜生成不足时, 粘合变差, 但是硫化铜或氧化锌的过量生成也会导致粘合破坏。因此, 生成适量的硫化铜对形成橡胶和铜之间合适厚度的粘合界面并以此得到较

好的粘合性能至关重要。较好的钢丝粘合性能一般需要使用多种粘合剂。钴盐、硼酸锌和间甲树脂作为粘合剂已经商业化使用, 以此增强铜的迁移, 在粘合界面中形成必要数量的硫化铜。这些在橡胶中有单独使用也有合并使用的。

本工作研究促进剂或硫黄、钴盐、硼酸锌或树脂类粘合剂(亚甲基给予体/亚甲基接受体)用量对橡胶与镀铜钢丝帘线粘合性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), 牌号RSS3[#], 泰国进口产品; 炭黑N375, 上海卡博特化工有限公司产品; 3+9+15×0.22+1×0.15钢丝帘线, 江苏兴达钢帘线股份有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方组分及用量如表1所示。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机, 广东湛江机械厂产品; QLB-D型平板硫化机, 湖州橡胶机械厂产品; H10KS型电子拉力机, 英国Hounsfield公司产品; ST-CN型热空气老化箱, 南通宏达试验仪器有限公司产品; 德墨西亚型屈挠试验机和GT-RH2000型压缩生热仪, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; MDR2000型硫化仪和MV2000E型门尼粘度

作者简介: 彭俊彪(1986—), 男, 江西崇仁县人, 双钱集团上海轮胎研究所有限公司工程师, 硕士, 主要从事轮胎配方开发方面的工作。

表1 试验配方组分及用量

份

组 分	方案1				方案2				方案3				方案4				
	A1	B1	C1	D1	A2	B2	C2	D2	A3	B3	C3	D3	A4	B4	C4	D4	E4
硼酰化钴	1	1.2	1.4	1.6	0	0	0	0	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
硼酸锌	0	0	0	0	0	1	2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
炭黑	53	53	53	53	53	53	53	53	53	43	43	43	43	43	43	43	43
白炭黑	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	10	10	10	10	10	10	10
间苯二酚	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.2	0	0	0	0	0
粘合剂RA65	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.5	2.5	0	0	0	0	0
硫黄	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	6	7
促进剂DZ	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	1.3	1	0.7	0.7	0.7

注:配方其余组分及用量为NR 100,氧化锌 8,防老剂4020 1.5,防老剂DTPD 1。

仪,美国阿尔法科技有限公司产品;Diammd SN-100型动态性能分析(DMA)仪,美国Perkin-Elmer公司产品。

1.4 试样制备

生胶在开炼机上按常规工艺进行混炼,依次加入小料,待混炼均匀后薄通6次下片备用。混炼胶在硫化仪上测定硫化曲线,并在平板硫化机上硫化,硫化条件为150℃/15 MPa×30 min。

1.5 性能测试

抽出力采用电子拉力机进行测量,拉伸速率为10 mm·min⁻¹。压缩生热性能采用压缩生热仪进行测试,试样为高25 mm、直径18 mm的圆柱体,测试条件为:温度 55℃、负荷 1 MPa、冲程 4.45 mm、频率 30 Hz。动态力学性能采用DMA仪进行测试,试样尺寸为10 mm×4 mm×2 mm,测试条件:频率 10 Hz、温度 0~80℃、升温速率 3℃·min⁻¹、最大动态负荷 2 N、最大振幅 120 μm,采用双悬臂梁形变模式。其他性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 钴盐粘合体系

钴盐在橡胶中用作粘合剂,通过诱导形成合适的硫化铜层来加速界面中硫的活化,因此可以使粘合效果更好。方案1通过改变钴盐用量研究硼酰化钴用量对帘布胶粘合性能的影响。钴盐用量对帘布胶硫化特性的影响如表2所示。

从表2可以看出,随着硼酰化钴用量的增大,焦烧时间、 M_H 、 t_{90} 都逐渐下降。

钴盐用量对帘布胶物理性能的影响如表3所示。

表2 钴盐用量对帘布胶硫化特性的影响

项 目	配方编号			
	A1	B1	C1	D1
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	59	53	56	51
门尼焦烧时间(125℃)/min				
t_5	18.8	17.3	17.0	17.0
t_{35}	22.7	21.1	20.5	20.3
硫化仪数据(150℃)				
M_L /(dN·m)	2.8	2.5	2.6	2.3
M_H /(dN·m)	48.8	47.8	47.7	46.3
t_{10} /min	3.15	3.04	2.95	3.07
t_{90} /min	9.2	8.6	8.3	8.1

表3 钴盐用量对帘布胶物理性能的影响

项 目	配方编号			
	A1	B1	C1	D1
10%定伸应力/MPa	1.42	1.42	1.41	1.44
50%定伸应力/MPa	3.64	3.40	3.24	3.12
100%定伸应力/MPa	7.32	6.68	6.25	5.88
拉伸强度/MPa	18.08	17.38	15.97	14.40
拉断伸长率/%	264	256	254	237
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	64	70	65	62
抽出力/N	893	914	893	877
附胶率/%	96	100	98	99
100℃×24 h老化后				
抽出力/N	817	870	867	844
附胶率/%	94	90	89	87

从表3可以看出,随着硼酰化钴用量的增大,定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率均减小。抽出力随着硼酰化钴用量的增大而先增大后减小,当硼酰化钴用量为1.2份时,胶料的抽出力最大。对于钴盐粘合体系,如果橡胶中的钴盐过量,促使大量的铜迁移,从而形成过量的硫化铜层,会倾向于产生粘合破坏,带来抽出力减小等负面影响。有研究表明^[2],在橡胶中添加钴盐能增强硫化时铜的迁移,铜峰显著增强。随后,由于铜的空位产生,增加了锌扩散到粘合界面中,锌峰变强。在低促

进剂用量的钴盐粘合体系中能观察到在粘合界面中发生严重的脱锌^[1],因此钴盐不宜用量太大。

2.2 硼酸锌

硼酸锌在橡胶中也用作粘合剂,通过抑制对粘合界面的破坏,保持牢固的粘合效果^[2],其次硼酸锌可以作为吸水剂以降低钢丝的腐蚀。方案2通过改变硼酸锌用量研究其对帘布胶粘合性能的影响。硼酸锌用量对帘布胶硫化特性的影响如表4所示。

表4 硼酸锌用量对帘布胶硫化特性的影响

项 目	配方编号			
	A2	B2	C2	D2
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	109	108	122	116
门尼焦烧时间(125℃)/min				
t_5	13.27	12.65	11.58	11.77
t_{35}	18.70	18.38	17.26	17.25
硫化仪数据(150℃)				
M_L /(dN·m)	6.67	6.49	7.56	7.33
M_H /(dN·m)	47.98	50.17	49.41	49.43
t_{10} /min	3.15	3.10	3.24	2.97
t_{90} /min	14.85	14.80	14.73	13.22

从表4可以看出,随着硼酸锌用量的增大,对胶料的焦烧时间、 M_H 、 t_{90} 几乎无影响。

硼酸锌用量对帘布胶物理性能的影响如表5所示。

表5 硼酸锌用量对帘布胶物理性能的影响

项 目	配方编号			
	A2	B2	C2	D2
50%定伸应力/MPa	3.57	3.47	3.43	3.40
100%定伸应力/MPa	6.7	6.4	6.3	6.4
200%定伸应力/MPa	13.9	13.7	13.5	13.7
300%定伸应力/MPa	20.2	20.2	20.4	20.6
拉伸强度/MPa	21.0	21.7	21.6	21.3
拉伸伸长率/%	314	317	325	310
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	49	50	49	46
抽出力/N	887	937	979	972
附胶率/%	85	85	88	88
100℃×24h老化后				
抽出力/N	716	733	739	748
附胶率/%	77	75	79	77

从表5可以看出,硼酸锌对胶料的定伸应力、拉伸强度和拉伸伸长率基本上无影响。抽出力随着硼酸锌用量的增大呈增大趋势。

2.3 间甲白体系

在橡胶中使用间甲树脂,在老化环境中,通

过抑制粘合界面中硫化铜的增长,增强粘合保持率。橡胶硫化时,亚甲基接受体(如间甲树脂)和亚甲基给予体一起使用,能够在白炭黑表面吸附生成的胺,而胺是腐蚀粘合界面的主要原因。在橡胶硫化时与亚甲基给予体反应,在粘合界面附近生成一种互相穿插的网状结构。这种互相穿插的网状结构的生成能有效增强靠近粘合界面的薄橡胶层。方案3研究白炭黑、间苯二酚和RA65的用量对帘布胶粘合性能的影响。不同粘合体系对帘布胶硫化特性的影响如表6所示。

表6 不同粘合体系对帘布胶硫化特性的影响

项 目	配方编号			
	A3	B3	C3	D3
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	102	100	96	97
门尼焦烧时间(125℃)/min				
t_5	11.1	13.8	16.1	11.7
t_{35}	15.8	23.1	22.3	15.7
硫化仪数据(150℃)				
M_L /(dN·m)	5.62	5.84	5.15	5.27
M_H /(dN·m)	45.21	46.63	45.76	47.21
t_{10} /min	3.58	5.38	4.70	3.45
t_{90} /min	12.31	15.76	12.98	11.70

从表6可以看出,加入白炭黑后,胶料的焦烧时间延长, t_{90} 延长;进一步加入粘合剂RA65后,焦烧时间进一步延长, t_{90} 缩短,其主要原因可能是RA65除了作为粘合剂以外,还充当促进剂的效果,促使 t_{90} 缩短;加入间苯二酚后,焦烧时间缩短。

不同粘合体系对帘布胶物理性能的影响如表7所示。

对比表7中A3和B3可以看出:白炭黑的加入会减小胶料的定伸应力,但是拉伸强度、拉伸伸长率和撕裂强度增大;抽出力和抽出力老化保持率也提高,尤其耐盐水老化性能大幅提升。这是因为白炭黑作为粘合增进剂,粒子细、比表面积大、结构性高、表面活性基团多,故具有强烈的吸附作用。因此白炭黑在胶料与钢丝、纤维的粘合体系中发挥了重要作用^[3],主要表现在以下两个方面:(1)将胶料中游离态的水吸附到表面形成化合态水,避免了水对粘合的破坏(钢丝锈蚀);(2)白炭黑表面的极性基团能够吸附促进剂,从而延缓硫化,为粘合反应提供足够的时机,增进胶料的流动性和渗透性。对比B3和C3可以看出,加入粘合剂RA65可以进一步提

表7 不同粘合体系对帘布胶物理性能的影响

项 目	配方编号			
	A3	B3	C3	D3
10%定伸应力/MPa	1.29	1.39	1.36	1.43
50%定伸应力/MPa	3.29	3.27	3.30	3.52
100%定伸应力/MPa	6.21	5.87	5.90	6.57
300%定伸应力/MPa	20.77	19.04	18.23	20.35
拉伸强度/MPa	23.80	24.17	24.56	24.25
拉断伸长率/%	346	388	408	367
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	58	75	60	63
抽出力/N	1 049	1 069	1 075	1 027
附胶率/%	93.5	91.0	94.5	94.0
100 °C×24 h老化后				
抽出力/N	899	997	1 113	958
附胶率/%	92	91	92	92
100 °C×48 h老化后				
抽出力/N	772	863	933	812
附胶率/%	85.0	84.5	84.5	85.5
盐水老化7 d后				
抽出力/N	782	1 019	977	883
附胶率/%	77.5	81.5	81.0	82.0

升抽出力 and 老化保持率,但是10%和300%定伸应力减小,拉伸强度和拉断伸长率增大。对比C3和D3可以看出,加入间苯二酚后定伸应力提高,其原因是:(1)对添加树脂类粘合剂的橡胶而言,由作为树脂类粘合剂的亚甲基给予体和接受体反应生成的穿插网状结构在次级边界层的区域形成,促使定伸应力提高;(2)白炭黑表面的酸性硅烷醇结构对间-甲粘合树脂的生成反应起催化作用,促使交联密度提高,定伸应力增大。同样,在热老化中,过硫化产生的高度交联键也很难迁移到粘合界面的区域中,促使抽出力减小。

不同粘合体系对帘布胶压缩生热和动态力学性能的影响如表8所示。

表8 不同粘合体系对帘布胶压缩生热和动态力学性能的影响

项 目	配方编号			
	A3	B3	C3	D3
压缩温升/°C	36.7	35.0	35.1	35.3
损耗因子(tanδ)				
0 °C	0.170 4	0.153 6	0.144 1	0.157 9
60 °C	0.101 0	0.093 7	0.090 4	0.094 5

从表8可以看出,加入白炭黑可以有效地降低压缩生热,加入RA65或RA65与间苯二酚并用对压缩生热和60 °C下tanδ的影响不明显。

2.4 硫化体系

铜表面的硫化并非由于其和硫元素的反应,

而是由铜表面和促进剂-硫黄反应产物之间的反应导致,促进剂-硫黄反应产物可以通过一般结构表示:Ac-Sy-Ac和Ac-Sy-H,其中Ac是促进剂的衍生物,下标y随着硫化体系中硫黄和促进剂浓度比的增大而增加。方案4添加不同用量的促进剂和硫黄以分析促进剂和硫黄对轮胎配方性能的影响。

促进剂和硫黄用量对帘布胶硫化特性的影响如表9所示。

表9 促进剂和硫黄用量对帘布胶硫化特性的影响

项 目	配方编号				
	A4	B4	C4	D4	E4
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	69	68	72	77	74
门尼焦烧时间(125 °C)/min					
t_5	21.1	20.8	21.7	20.1	18.7
t_{35}	25.1	25.7	26.5	24.9	24.2
硫化仪数据(150 °C)					
M_L /(dN·m)	3.26	3.95	4.22	4.54	4.23
M_H /(dN·m)	54.11	50.50	46.38	48.29	51.75
t_{10} /min	5.28	5.38	5.66	4.03	3.81
t_{90} /min	10.80	12.05	14.30	11.23	11.12

从表9可以看出,随着促进剂用量的减小,胶料的 M_H 减小, t_{90} 和 t_5 呈延长趋势;随着硫黄用量的增大,胶料的 M_H 增大, t_{90} 和 t_5 缩短。

促进剂和硫黄用量对帘布胶物理性能的影响如表10所示。

从表10可以看出,随着促进剂用量的减小,胶料的定伸应力减小,老化前后的抽出力增大,抽出力老化速率几乎不变。这主要是由于添加钴盐和较大用量促进剂的胶料在热老化环境下粘合界

表10 促进剂和硫黄用量对帘布胶物理性能的影响

项 目	配方编号				
	A4	B4	C4	D4	E4
10%定伸应力/MPa	1.74	1.61	1.50	1.51	1.75
50%定伸应力/MPa	3.76	3.37	3.25	3.60	4.13
100%定伸应力/MPa	6.81	6.24	5.96	6.62	7.46
拉伸强度/MPa	22.63	21.91	23.26	22.39	19.13
拉断伸长率/%	295	315	343	327	254
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	67	73	63	49	49
抽出力/N	1 014	1 050	1 094	1 107	908
附胶率/%	83.0	85.0	90.0	83.0	82.5
100 °C×24 h老化后					
抽出力/N	830	852	890	810	692
附胶率/%	78.0	80.0	86.0	79.5	79.0
抽出力老化速率/%	18	18	19	27	24

面过度生成,因此添加钴盐的胶料粘合保持率随着促进剂用量的增大而降低。这点也可从较大用量促进剂的胶料具有较低的附胶率验证。

G. S. Jeon^[2]研究发现,随着橡胶中促进剂用量的增大,铜肩峰和硫峰显著减弱,粘合界面中锌峰和氧峰变窄,强度也随着促进剂用量的增大而降低,这也充分说明增大促进剂用量会导致抽出力减小。

当硫黄用量不小于5份时,随着硫黄用量的增大,定伸应力明显增大,拉伸强度和拉断伸长率减小,抽出力先增大后减小。这是因为在粘合试样的硫化过程中,由于硫大量消耗于形成粘合界面而不是硫化,导致了在靠近粘合界面的橡胶层缺硫,而且硫化初期在橡胶中形成的硫化交联网络强力阻碍了硫从橡胶迁移到靠近粘合界面的薄橡胶层中。当粘合试样硫化时,橡胶已经完全硫化了,但是靠近粘合界面的薄橡胶层还未充分硫化。因此,镀铜钢丝帘线靠近粘合界面的薄橡胶层的交联密度比橡胶低,故当硫黄用量增大时,交联密度提高,定伸应力和抽出力增大,但是当硫过量时,会使粘合界面产生过量的硫化铜,从而粘合界面变脆,抽出力减小。

3 结论

(1) 随着硼酰化钴用量的增大,胶料的定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率均减小,而抽出力先增

大后减小,且当其用量为1.2份时最大。

(2) 硼酸锌对胶料的拉伸性能基本无影响,抽出力随着硼酸锌用量的增大而增大。

(3) 白炭黑的加入会使胶料的定伸应力减小,但拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度、抽出力及其老化性能保持率增大,尤其耐盐水老化性能大幅提升。加入粘合剂RA65可进一步增大抽出力和老化性能保持率,但是定伸应力减小,可通过加入间苯二酚来弥补。

(4) 随着促进剂用量的减小,胶料的定伸应力减小,老化前后抽出力增大及其老化性能保持率提高。随着硫黄用量的增大,胶料的定伸应力增幅较大,拉伸强度和拉断伸长率减小,老化性能保持率下降,抽出力先增大后减小。

参考文献:

- [1] Jeon G S. Adhesion between Rubber Compounds Containing Various Adhesion Promoters and Brass-Plated Steel Cords. Part I. Effect of Sulfur Loading in Rubber Compounds[J]. Journal of Adhesion Science & Technology, 2008, 22 (12) : 1223-1253.
- [2] Jeon G S. Adhesion between Rubber Compounds Containing Various Adhesion Promoters and Brass-Plated Steel Cords. Part II. Effect of Accelerator Loading in Rubber Compounds[J]. Journal of Adhesion Science & Technology, 2008, 22 (12) : 1255-1284.
- [3] 谢斌. 白炭黑在钢丝粘合体系中的应用研究[J]. 世界橡胶工业, 2013, 40 (5) : 41-43.

收稿日期: 2016-03-16

Effect of Different Adhesion System on the Properties of Steel Carcass Ply Compound of Truck and Bus Radial Tire

PENG Junbiao, XIE Bin

(Double Coin Group Shanghai Tyre Research Institute Co., Ltd, Shanghai 200245, China)

Abstract: The effects of cobalt salt, zinc borate, resorcinol-formaldehyde-silica adhesion system, and curing system on the adhesion properties of compounds and the brass-plated steel cords were investigated. The results showed that, as the addition level of cobalt salt increased, the pull-out force between cord and rubber compound was increased firstly and then decreased, but the tensile properties and aging resistance were decreased. As the addition level of zinc borate increased, the pull-out force was increased. The pull-out force and salt water ageing resistance could be improved by using resorcinol-formaldehyde-silica adhesion system. As the addition level of the accelerator increased, the pull-out force was decreased and the aging rate of pull-out force was almost unchanged. As the addition level of sulfur increased, the pull-out force was increased firstly and then decreased.

Key words: adhesion system; truck and bus radial tire; steel cord; adhesion property