

采用以硝基醇为基础的粘合增进体系 提高轮胎的耐久性

Jim A V等著 谭向东编译 涂学忠校

摘要 本研究的目的是当胶料中使用以硝基醇为基础的粘合体系时,对胶料实验室粘合试验观测到的粘合性能的提高与轮胎耐久性能的提高进行对比。在硫化过程中 2-硝基-2-甲基-1-丙醇(NMP)和间苯二酚化合生成一种增粘树脂。在以前的研究中已证明 NMP提高了典型帘布胶与帘布骨架材料之间的粘合性能。另外还证明了 NMP体系和钴并用也可以提高典型的带束层胶料与镀黄铜钢丝帘线之间的粘合性能。本文继续研究用镀黄铜钢丝和聚酯帘线增强的轮胎胶料粘合性能的改善。实验室粘合试验表明,硫化胶老化前后的粘合性能均有所提高。还测定了硫化特性曲线和物理性能。粘合性能的改善预示着轮胎耐久性会提高。当 NMP-PLUS™(60%活化的白炭黑)在轻型载重轮胎(185SR14LT)中试验时,试验结果表明轮胎耐久性能大幅度提高。对轮胎试验数据、轮胎样品的粘合性能试验以及胶料性能作了评述。

在许多轮胎、胶管和输送带的制造中,要使用一层或数层专门的增强材料。本文所讨论的应用于轮胎工业的通用增强材料是聚酯和镀黄铜钢丝。由于粘合破坏通常会导致轮胎损坏,因此必须特别注意胶料与增强材料之间的粘合。在许多情况下,必须采用专门的粘合增进体系来改善胶料与增强材料之间的粘合。

美国 70年代是人们积极致力于粘合增进领域研究的时期。由于人口流动性提高,交通设施需要增加。随着轿车和载重汽车用量的增多,必须在轮胎胶料粘合性和轮胎的耐久性方面取得进展。在此期间,尤尼罗伊尔^[1~4]发现 2-硝基-2-甲基-1-丙醇(NMP)可以用作粘合增进剂。现在世界许多地方正在开发高速公路基础设施,正面临着同样的需求。由于汽车行驶里程和车速的进一步提高,要求轮胎的使用性能随之提高。目前,这些改善的要求迫使轮胎公司研究各种提高轮胎耐久性的途径。橡胶与黄铜粘合性能的研究产生了以间苯二酚为基础的粘合增进剂作用机理的理论。典型体系包括 HR(六亚甲基四胺、间苯二酚)和 HRH(六亚甲基四胺、间苯

二酚、白炭黑)。这些体系的确切作用机理在科学领域仍是一个谜。但是人们普遍认为间苯二酚和亚甲基给予体迁移到帘线表面,然后在硫化过程中控制 CuS键的生成。已发现 HR或 HRH体系和钴盐并用具有最佳粘合性能。橡胶一旦硫化,热固性树脂就会在帘线周围产生潮湿阻断层并且和钴络合,以免这一为人熟知的氧化催化剂促进橡胶老化过程中的降解^[5]。

用 NMP-PLUS(或 NMP-ZD^{DM}(60%活化的炭黑))替代 HR或 HRH体系中六亚甲基四胺(HMT)或六甲氧基甲基三聚氰胺(HMMM)与间苯二酚树脂反应并提高橡胶与镀黄铜钢丝的粘合性能。人们认为 NMP作用机理和 HMT或 HMMM(见图 1)相似。但是,在和钴一起使用时,硝基醇独特的化学性质使粘合的协同效果提高,还可以提高硫化胶的耐湿老化和盐老化性能。NMP-PLUS(或 NMP-ZD)除了能提高镀黄铜钢丝的粘合性能外,发现它还可以提高橡胶与尼龙、人造丝、聚酯和芳纶帘线的粘合性能^[6~9]。

1 实验室结果与讨论

以前对粘合性能的评价中,已表明 NMP-PLUS可以明显改善粘合性能^[10]。本研究采用实验室试样来比较 NMP-PLUS和增粘剂 RA(HMMM为基础)对粘合性能的改善,而下面是在试验轮胎中对粘合增进体系进行评价。

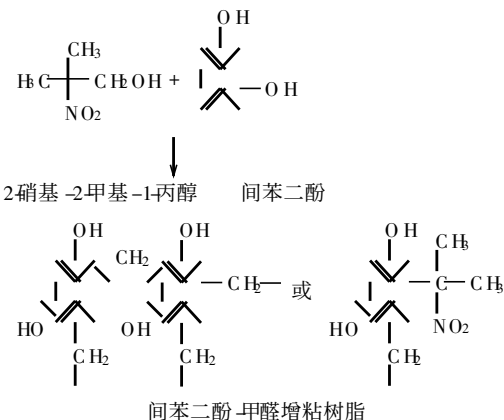


图 1 NMP和间苯二酚生成一种增粘聚合物的反应

在现有的原配子午线轮胎(185SR14LT)胎体及带束层胶料中对NMP-PLUS进行了评价。原轮胎配方中,胎

体帘布胶采用以增粘剂 RA (HMMM 为基础) 和增粘剂 RE (间苯二酚) 并用为基础的粘合增进体系; 带束层胶料采用增粘剂 RA 和辛基苯酚树脂 (见表 1) 带束层胶料粘合体系除 RA 和辛基苯酚外, 还包括硬脂酸钴。为使 NMP-PLUS 的应用更完善, 生产厂对胎体帘布层及带束层胶料配方进行了调整 (见表 1) 表 1 中各种原材料的生产厂如下: NMP-PLUS™ ANGUS 化学公司; 增粘剂 RE 常州曙光化工厂; 增粘剂 RA 常州曙光化工厂; C₈ 酚醛树脂 太原有机化工厂; 2402 树脂 上海新华树脂厂; 硬脂酸钴 RC-595 镇江冶炼厂; 钢丝 3 9C 沈阳帘布材料厂; 聚酯纤维 111tex /3 山东安丘织物帘布厂。

带束层胎体帘布胶料采用两段混炼法制备。母炼胶用本伯里密炼机混炼,终炼在开炼机上进行,母炼温度为 160℃,终炼温度低于 100℃。

采用与 ASTM 2229 H抽出试验法类似的
的中国 GB 9101—88试验方法来测定实验

表 1 试验配方和原材料

组 分	H M M M 轮胎		N M P-PLU S轮胎	
	帘布层胶料	带束层胶料	帘布层胶料	带束层胶料
硬脂酸钴	0	0.7	0	1.0
增粘剂 RE	0.7	0	0	0
增粘剂 RA	1.5	2.5	0	0
N M P-PLU S	0	0	4.2	2.5
辛基苯酚树脂	0	2.5	2.5	0
2402树脂	0	0	0	1.5
NR	80	100	80	100
SBR	10	0	10	0
BR	10	0	10	0
促进剂	1.4	1.2	1.3	0.5
防老剂	2.0	2.8	2.5	1.0
活性剂	8.0	9.0	5.0	11.2
软化剂	5.0	5.0	7.0	4.0
补强剂 ¹⁾	40	0	50	70
补强剂 (并用) ²⁾	0	70	0	0
硫黄	2.2	5.6	2.0	5.5
合计	160.8	196.8	174.5	197.2

注: 1)单一品种补强炭黑; 2)两个品种补强炭黑 50: 50并用。

室粘合性能 在聚酯增强的胎体胶料中,NMP-PLUS使老化前帘布层的粘合力提高 19%以下,老化后的帘布层粘合力提高 35%以下(见图 2);在镀黄铜钢丝增强的带束层胶料中,NMP-PLUS可使老化前带束层的粘合力提高 5%以下,老化后的带束层粘合力提高 11%以下(见图 3)

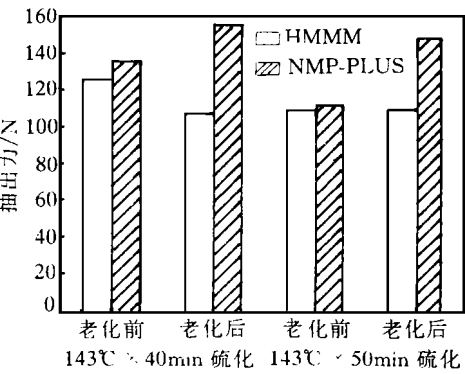


图 2 实验室胎体帘线粘合抽出力试验(单根)
老化条件为 100℃× 24h

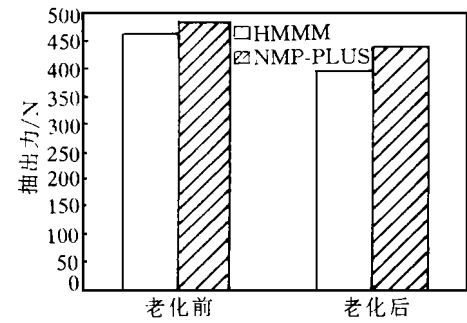


图 3 实验室带束层钢丝粘合抽出力试验(单根)
注同图 2

在胎体帘布胶料配方中(表 2),硫化仪试验表明,NMP-PLUS与 HMMM 胶料的 t_{s1} (焦烧)和 t_{90} 近似。物理性能检测表明,NMP-PLUS降低了拉伸强度、300%定伸应力、扯断永久变形和邵尔 A型硬度,同时提高了扯断伸长率(见表 2)

在带束层胶料配方中,硫化仪试验表明,NMP-PLUS与 HMMM相比, t_{s1} 相近, t_{90} 较

表 2 实验室胎体帘布胶料物理性能

试验项目	HMMM胶料	NMP-PLUS胶料
硫化仪数据		
t_{s1} /min	6.5	6.5
t_{90} /min	21	20
拉伸强度 /MPa	27.0	24.2
扯断伸长率 %	550	645
300%定伸应力 /MPa	10.1	7.3
扯断永久变形 %	26	24
邵尔 A型硬度 度	60	56
回弹值 %	52.1	45.3

注:硫化条件为 143℃× 30min

长(见表 3)采用 NMP-PLUS的带束层胶料在 143℃下硫化 40min,物理性能如扯断永久变形、扯断伸长率、邵尔 A型硬度与采用 HMMM的胶料相当,而拉伸强度提高(见表 3);当胶料硫化 50min时(143℃),与 HMMM相比,NMP-PLUS降低了拉伸强度、扯断伸长率和扯断永久变形,同时提高了邵尔 A型硬度(见表 3)。

表 3 实验室带束层胶料物理性能

试验项目	HMMM胶料		NMP-PLUS胶料	
硫化仪数据				
t_{s1} /min	5		4	
t_{90} /min	21		27.5	
硫化时间 (143℃) /				
min	40	50	40	50
拉伸强度 /MPa	18.3	19.2	19.5	18.1
扯断伸长率 %	390	350	390	340
扯断永久变形 %	32	32	32	28
邵尔 A型硬度 度	78	77	78	80

2 轮胎试验结果与讨论

轮胎的动态性能是橡胶与骨架材料性能综合的结果。粘合增进剂通常用来最大限度地提高橡胶与骨架材料界面性能。由于轮胎极为严重的损坏之一是帘线脱胶,因此粘合体系的选择至关重要

本次评价所选用的轮胎规格是小型客车的原配聚酯子午线轮胎(185SR14LT)这种轮胎是工业化生产的,在胎体帘布层及带束层胶料中采用以 HMMM为基础的粘合体

系。在一独立的轮胎厂,采用实验室评价中所研制的 NMP-PLUS胎体及带束层胶料(见表 1)制造试验轮胎 胎体结构为 2层 11ltex 聚酯帘布;带束层采用结构为 3+ 9× 0.22mm的 2层镀黄铜钢丝 轮胎厂通过采用双钢丝圈改进了 NMP-PLUS轮胎的结构,但轮胎的其它各部位结构没有变化

采用 3种不同方案在子午线轮胎疲劳试验机上进行轮胎耐久性试验(见表 4)

- 80km° h⁻¹下的加负荷(标准)试验;
- 120km° h⁻¹下的高速试验;
- 定负荷下的加速试验。

除轮胎耐久性试验外,还测定了新生产

表 4 轮胎耐久性试验方案			
试验步骤	负荷 (840kg) %	时间 /h	速度 /km° h ⁻¹
标准试验			
1	75	7	80
2	95	16	80
3	115	24	80
4	125	10	80
5	135	10	80
6	145	10	80
7	155	至损坏	80
高速试验			
1	100	1	80
2	100	1	100
3	100	1	110
4	100	39	120
5	110	2	120
6	120	2	120
7	130	2	120
8	140	至损坏	120
加速试验			
1	100	2	80
2	100	0.5	110
3	100	0.5	120
4	100	0.5	130
5	100	0.5	140
6	100	0.5	150
7	100	0.5	160
8	100	0.5	170
9	100	0.5	180
10	100	0.5	190

注:轮胎规格为 180SR14LT,标准气压为 450k Pa,标准负荷为 840kg× 0.8,轮辋规格为 5.5Jj

轮胎和已进行过加负荷试验轮胎的粘合强度。检验的 3个部位是:(1)胎面-带束层;(2)带束层-带束层;(3)带束层-胎体帘布层 在制备这些试样过程中要特别小心,使剥离时帘线不出现破损。

在标准耐久性及其高速试验中,NMP-PLUS轮胎寿命是 HMMM 的 2倍以上(见图 4)。经过标准耐久性试验后,NMP-PLUS轮胎的粘合强度保持率较好,事实上,即可认为 NMP-PLUS轮胎的行驶里程是 HMMM 轮胎的 2倍(见表 5)。

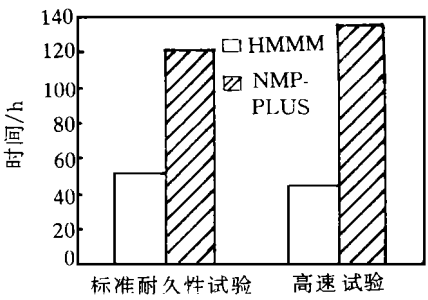


图 4 轮胎耐久性试验(标准试验和高速试验)

表 5 粘合强度保持率(标准耐久性试验后)				
项 目	HMMM 轮胎 ¹⁾		NMP-PLUS轮胎	
胎体帘布层胶料	增粘剂 RE		NMP-PLUS	
	增粘剂 RA		辛基苯酚	
带束层胶料	增粘剂 RE		NMP-PLUS	
	增粘剂 RA		2402树脂	
	硬脂酸钴		硬脂酸钴	
标准耐久性试验 /h	71		121	
粘合强度 /	初始 ²⁾	最终 ³⁾	初始 ²⁾	最终 ³⁾
kN° m ⁻¹				
胎面-带束层	10.8	14.0	8.0	14.8
带束层-带束层	15.2	12.2	11.0	12.4
带束层-帘布层	12.6	8.6	10.2	13.8

注: 1)试验胎跑完初始耐久性试验; 2)新胎粘合强度; 3)耐久性试验后轮胎粘合强度。

由于轮胎在每一个阶段所受的力呈指数增高,因此提高的加速性能较为明显。NMP-PLUS轮胎在破坏之前不但可以通过 180km° h⁻¹速度段,而且还能以 190km° h⁻¹的速度跑 20min(见图 5) 因此试验结果表明使用 NMP-PLUS可以提高轮胎的耐久性能。

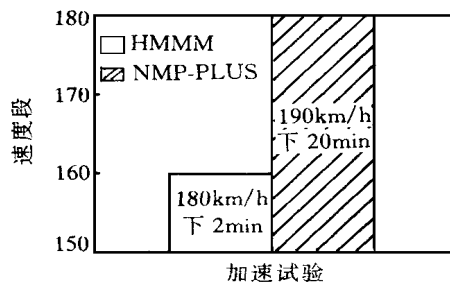


图 5 轮胎耐久性试验(加速试验)

中国一大型轮胎厂的独立评价表明,与现有的粘合增进体系相比,NMP-ZD可明显提高轮胎使用性能。此次评价的轮胎是钢丝带束层聚酯子午线轮胎(8.50R1G8PR),带束层胶料中用 2份 NMP-ZD(母炼胶中用 1.6份间苯二酚)。采用标准的耐久性试验对轮胎进行检测。在标准耐久性试验中,NMP-ZD轮胎试验长达 187h之多,而且卸胎时毫无损坏(见图 6)。相比之下,采用对比粘合体系的对比轮胎在标准的耐久性试验中试验 120h即损坏。

在加速试验中 NMP-ZD通过了 $180\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$ 速度段,而对比轮胎在 $170\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$ 速度段即损坏(见图 7)。此次评价表明,仅在子午线轮胎的带束层中加入 NMP-ZD也能提高轮胎的耐久性能。

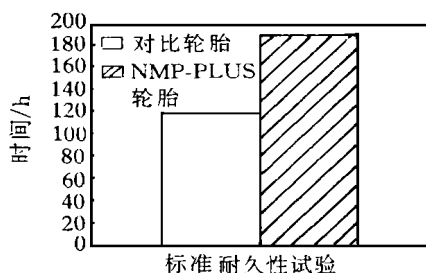


图 6 一大型轮胎厂评价轮胎(8.50R1G8PR)的耐久性能

3 结语

使用 NMP-PLUS(或 NMP-ZD)可以提

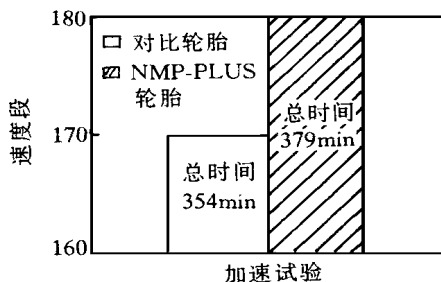


图 7 一大型轮胎厂评价轮胎(8.50R1G8PR)的加速性能

高实验室试验以及轮胎试验的粘合性能。在实验室评价中,根据基础胶料原粘合水平的不同,NMP可提高粘合强度 $5\% \sim 35\%$ [11]。在本研究以及其它试验中发现,当采用 NMP时,实验室粘合试验性能比较小的提高便可使轮胎耐久性能得到大幅度提高。粘合性能的提高对胶料的物理性能和动态性能并没有副作用。

当胎体帘布层及带束层胶料中都用了 NMP时,可获得最理想的使用性能。NMP大幅度提高了轮胎的耐久性能。在本研究中,添加 NMP的钢丝带束层聚酯子午线轮胎的标准及高速耐久性能水平是商品对比轮胎(添加 HMMM)的 2倍,此外,使用 NMP时,加速耐久性能大幅度提高。仅在带束层胶料配方中加入 NMP时,轮胎耐久性能也明显提高。在另一家轮胎厂的独立评价中,轮胎耐久性能(标准试验)大大提高。添加 NMP-ZD的轮胎试验了 187h以上,而且卸胎时没有明显的损坏,耐久性能的提高明显优于跑 120h就损坏的商品对比轮胎。与仅通过 $170\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$ 的对比轮胎相比,在此轮胎中使用 NMP-PLUS(或 NMP-ZD)可以使其通过的加速段提高到 $180\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

因此,此次评价表明,NMP-PLUS(或 NMP-ZD)将会提高橡胶与镀黄铜钢丝的粘合性能,从而提高成品轮胎的耐久性能。

译自“Tyre Tech. Asia '96”, Paper 21