

## 研究与应用

# 间-甲-白粘合体系在载重汽车轮胎缓冲层胶中的应用

林 浩, 赵冬梅, 程安仁

(北京首创轮胎有限责任公司, 北京 100240)

**摘要:** 探讨间-甲-白粘合体系中的间苯二酚给予体 R-80 和亚甲基给予体 HMT 对载重汽车轮胎缓冲层胶性能的影响。通过对试验数据进行回归分析, 并根据回归方程做出等高线图, 直观地探讨了间苯二酚给予体 R-80 和亚甲基给予体 HMT 用量对缓冲层胶的帘线抽出性能、焦烧时间、正硫化时间、定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度的影响。

**关键词:** 间-甲-白粘合体系; 间苯二酚给予体; 亚甲基给予体; 载重汽车轮胎; 缓冲层; 粘合性能

载重汽车轮胎的缓冲层位于胎冠和胎体之间, 它的主要作用是减小作用于胎体的牵引力和制动力, 减弱胎体受到的振荡和冲击, 提高不同硬度的胎面和胎体间的粘合强度, 并对胎体起一定加强作用。缓冲层承受着汽车行驶时轮胎内产生的剪切应力, 并对这些应力起分散和缓冲作用, 避免应力局部集中而导致帘布层早期损坏, 因此要求缓冲层胶与帘线有较高的粘合力(H 抽出力), 同时要求其具有较高的定伸应力、拉伸强度、撕裂强度以及较好的弹性等。

对胶料而言, 提高粘合力的方法是采用直接粘合法。在橡胶工业中, 骨架材料与橡胶粘合应用最广泛的粘合体系是间-甲-白直接粘合体系, 由间苯二酚给予体、亚甲基给予体、白炭黑 3 个部分组成, 是橡胶与聚酯、锦纶、人造丝、玻璃纤维、钢丝帘线、线绳或织物的强力粘合剂。

国内在对间-甲-白粘合体系进行了多方面的研究, 如白炭黑在间-甲-白粘合体系中的用量、间-甲-白体系胶料中硫磺和促进剂的用量和配比、橡胶和炭黑品种的影响、间-甲-白体系各组分之间的作用机理等。本课题探讨间-甲-白粘合体系中 间苯二酚给予体 R-80 和亚甲基给予体 HMT 用量对载重汽车轮胎缓冲层胶粘合性能和其它主要物理性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 原材料

天然橡胶(NR), SIR 20, 印度尼西亚产品; 炭黑 N326 和炭黑 N660, 沙河市炭黑厂产品; 白炭黑, 牌号 175GR, 罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品; 硅烷偶联剂 R<sub>si</sub>-B, 南京曙光化工总厂产品; 间苯二酚给予体 R-80(以下简称 R-80), 上海亚特曼公司产品; 亚甲基给予体 HMT(以下简称 HMT), 太原市元太生物化工有限公司产品; 其它原材料均为橡胶工业常用原材料。

### 1.2 配方

试验配方为: NR 100, 炭黑 30, 白炭黑 15, 增塑剂 5, 氧化锌 8, 硬脂酸 2, 防老剂 2.5, 硅烷偶联剂 R<sub>si</sub>-B 3, 硫化剂和促进剂 4, R-80 和 HMT 变量, 其它 3.15。

由于是 2 个变量分析, 因此我们采用二次回归分析法, 选择 R-80 和 HMT 作为相关因子, 试验点的选取采用旋转设计, R-80 和 HMT 配合用量见表 1。

表 1 R-80 和 HMT 用量 份

组 分	配方代号					
	A	B	C	D	E	F
R-80	1.3	1.6	0.9	0.2	0.5	0.9
HMT	1.4	0.6	0.1	0.6	1.4	0.8

### 1.3 主要设备和仪器

1. 57 L 密炼机, 英国本伯里公司产品;  $\Phi 150 \text{ mm} \times 320 \text{ mm}$  开炼机, 广东湛江机械厂产品; QL B-Q450 型平板硫化机, 湖州橡胶机械厂产品; MV2000 型门尼粘度仪和 MDR2000 型硫化仪, 美国孟山都公司产品; XQ-250 型拉力机, 江苏江都真武橡胶机械厂产品。

### 1.4 胶料混炼工艺

试验胶料(小配合试验)混炼分两段进行。一段混炼在 1.57 L 密炼机(转子转速  $115 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 压砣压力  $0.35 \text{ MPa}$ )中进行混炼, 加料顺序为: 生胶 $\rightarrow$ 白炭黑、炭黑、R-80、小料 $\rightarrow$ 清扫 $\rightarrow$ 排胶(排胶温度  $145 \text{ }^\circ\text{C}$ )。二段混炼在开炼机上进行, 辊速比为  $1:1.4$ , 加料顺序为: 一段混炼胶(停放  $16 \text{ h}$ ) $\rightarrow$ HMT、硫磺和促进剂 $\rightarrow$ 下片。

### 1.5 性能测试

门尼粘度按照 ASTM D 1646 方法进行测定, 硫化特性按照 ASTM D 2084 方法进行测定, 其它各项性能测试均按相应国家标准进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 R-80 和 HMT 的理化分析

R-80 和 HMT 的理化分析结果见表 2。从表 2 可以看出, R-80 和 HMT 的理化性能达到企业标准。

表 2 R-80 和 HMT 的理化分析结果

项 目	实测值	企业标准
R-80		
外观	浅黄色颗粒	浅黄色颗粒
间苯二酚含量/%	79.5	$79.0 \pm 3.0$
$950 \text{ }^\circ\text{C}$ 灰分含量/%	1.1	$\leq 3.0$
HMT		
外观	白色粉末	白色粉末
浓度/%	98.3	$\geq 96.0$
$550 \text{ }^\circ\text{C}$ 灰分含量/%	0.68	$0.30 \sim 1.00$
$65 \text{ }^\circ\text{C}$ 热质量损失率/%	0.31	$\leq 0.80$
180 目筛余物含量/%	0.05	$\leq 0.20$

### 2.2 R-80 和 HMT 用量对胶料性能的影响

对表 1 中 6 个配方的试验结果进行回归分析, 求出各项性能的回归方程, 然后用回归方程做出等高线图。

图 1 为老化前硫化胶的锦纶 66 帘线的 H 抽出力等高线。图 2 为老化后硫化胶的锦纶 66 帘线的 H 抽出力等高线。

从图 1 和图 2 可以看出, 老化前后硫化胶的锦纶 66 帘线的 H 抽出力等高线变化趋势基本相似, R-80 用量增大, 硫化胶的 H 抽出力呈增大趋势, 但 HMT 用量存在一个最佳范围 ( $0.6 \sim 1$  份), HMT 用量超过 1 份后, 随着 HMT 用量的增大, 硫化胶的 H 抽出力反而呈下降的趋势。可能是 HMT 用量增大, 胶料的焦烧时间缩短, 硫化速度加快, 不利于胶料的渗透, 从而影响粘合效果。

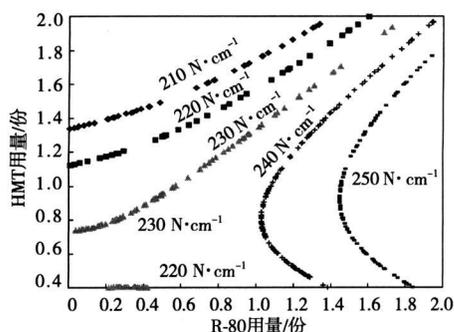


图 1 老化前硫化胶的锦纶 66 帘线的 H 抽出力等高线

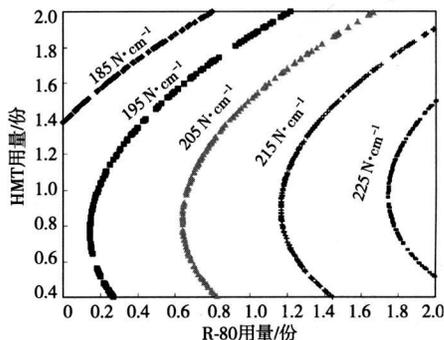
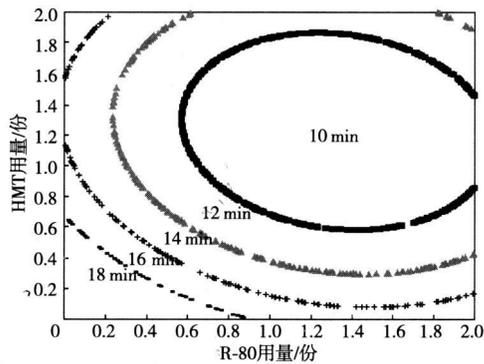
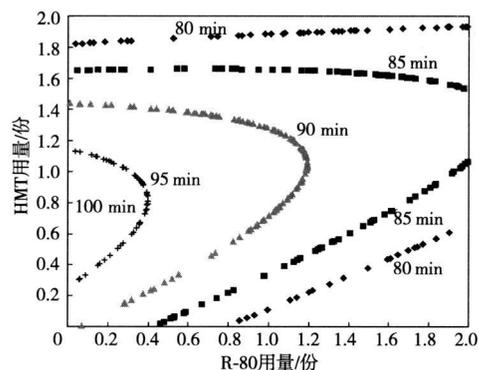


图 2 老化后硫化胶的锦纶 66 帘线的 H 抽出力等高线

图 3 为胶料  $127 \text{ }^\circ\text{C}$  下焦烧时间  $t_5$  的等高线。从图 3 可以看出, HMT 用量对焦烧时间影响较大, 随着 HMT 用量增大, 胶料的焦烧时间明显缩短; 与 HMT 用量相比, R-80 用量对胶料的焦烧时间的影响相对较小。

图 4 是胶料在  $185 \text{ }^\circ\text{C}$  下的正硫化时间  $t_{90}$  的等高线。从图 4 可以看出, HMT 用量对胶料的  $t_{90}$  的影响较复杂。随着 HMT 用量增大, 胶料的  $t_{90}$  出现极大值, 也就是说, HMT 用量有一个最佳范围, 一般以  $0.6 \sim 1.4$  份为宜。随着 R-80 用量增大, 胶料的  $t_{90}$  呈缩短的趋势, 但 R-80 用量的影响较 HMT 用量小。

图3 127 °C下胶料焦烧时间  $t_s$  的等高线图4 185 °C下胶料正硫化时间  $t_{90}$  的等高线

从图1、图2和图4可以看出,硫化速度与帘线的H抽出力存在一定的关联。研究认为,间-甲-白粘合体系的粘合机理的核心是间苯二酚给予体和亚甲基给予体在硫化温度下反应,生成具有继续反应能力的粘合树脂,而这种树脂几乎同时与帘线进行以化学键和分子间吸附作用为双重特征的粘合反应,与橡胶进行以亚甲基桥和氧杂萘结构为特征的硫化反应。而HMT和R-80的用量与胶料的硫化速度、树脂的生成速度以及树脂与橡胶和帘线反应的速度相关,因此,控制好HMT和R-80的用量是该体系取得成功的关键。

图5是硫化胶的300%定伸应力等高线。从图5可以看出,随着HMT和R-80用量增大,硫化胶的300%定伸应力都呈增大趋势。

图6是硫化胶的拉伸强度等高线。从图6可以看出,对硫化胶的拉伸强度而言,HMT和R-80用量均存在最佳范围,一般以0.6~1.2份为宜。

图7是硫化胶的拉断伸长率等高线。从图7可以看出,硫化胶的拉断伸长率的变化趋势与拉伸强度相似,只是最佳用量范围略小。

图8是硫化胶的撕裂强度等高线。从图8

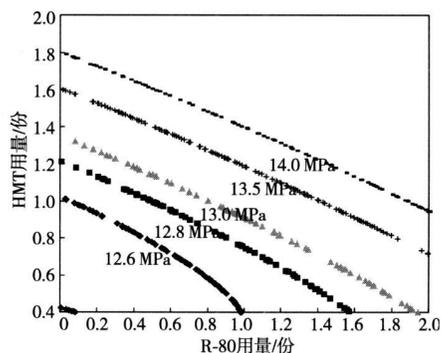


图5 硫化胶的300%定伸应力等高线

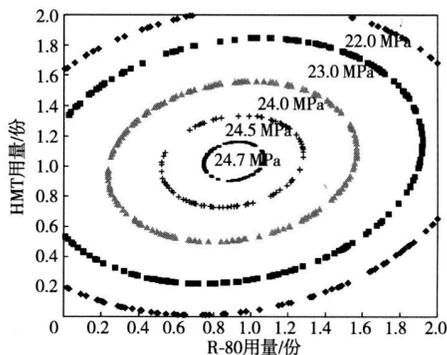


图6 硫化胶的拉伸强度等高线

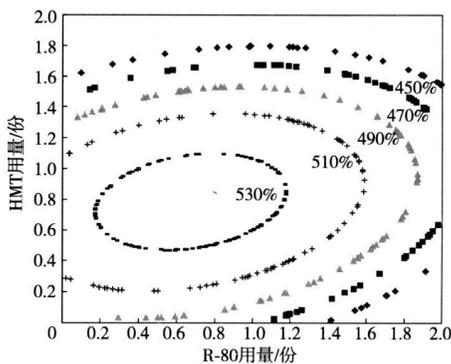


图7 硫化胶的拉断伸长率等高线

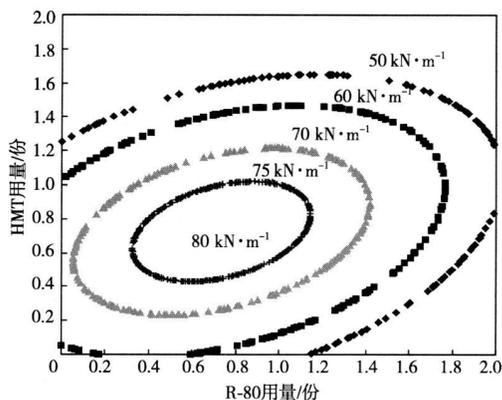


图8 硫化胶的抗撕裂强度等高线

可以看出,对硫化胶的撕裂强度而言,HMT和R-80用量的最佳范围均为0.4~1份,超过1份后,随着HMT和R-80用量的增大,硫化胶的撕裂强度均呈下降趋势。

### 3 结论

通过对间-甲-白粘合体系中间苯二酚给予体R-80和亚甲基给予体HMT用量对载重汽车轮胎缓冲胶性能的影响分析,得出以下结论。

1.对硫化胶的H抽出力而言,HMT用量存在一个最佳范围,即0.6~1份;而R-80用量越大,硫化胶的H抽出力越大。

2.HMT用量对胶料焦烧时间和正硫化时间影响较大,而且影响也不一样,而R-80用量的影响相对较小。

3.随着HMT或R-80用量的增大,硫化胶的

300%定伸应力均呈增大趋势。

4.对于硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率,HMT和R-80用量均存在最佳范围,但对于拉断伸长率的最佳用量范围比对于拉伸强度的最佳用量范围略小。

5.对于硫化胶的撕裂强度,HMT和R-80用量也存在一个最佳范围,为0.4~1份。超过1份后,随着HMT和R-80用量的增大,硫化胶的撕裂强度均呈下降趋势。

总之,控制好HMT和R-80的用量是间-甲-白粘合体系取得成功的关键。但需要提醒的是,对于不同的胶料配方,HMT和R-80用量变化产生的影响可能会不同,需要进行试验分析,得出符合实际使用情况的结论。

参考文献:略

## 朗盛将停止使用高芳烃橡胶填充油

据报道,朗盛公司高性能聚丁二烯橡胶业务部门将与瑞典油品生产商尼纳斯(Nynas)公司开展战略合作,在合成橡胶生产中停止使用高芳烃油作为填充油。高芳烃油中含有大量的多环芳烃,被认为对环境和人类健康有不利影响。欧洲和日本自2010年起将禁止在轮胎中使用这种填充油。

朗盛公司称,环保芳烃油(TDAE)或者环烷油都可作为对环境友好的替代填充油。与尼纳斯公司的合作也是为了保障替代填充油的供应。

崔小明

均每年增长4%。这体现了欧洲轮胎制造商协会成员成功应对了欧盟填埋禁令带来的环境和经济方面的挑战。

2008年,欧洲市场330万t报废轮胎中的60%被收集起来,并依照“生产者责任及义务法”加以处理。尽管被当作燃料的废轮胎仍占35%左右,但是垃圾填埋场处理的废轮胎减少的最大效益是物资回收费用下降。1994~2008年,欧洲废轮胎再循环率已经提高至40%。

宇虹

## 玛格鲁姆公司获准利用科罗拉多州垃圾填埋场废弃轮胎

玛格鲁姆回收(美国)公司最近获得科罗拉多州垃圾填埋场回收业务许可证,这意味着美国最大的轮胎垃圾填埋场由玛格鲁姆公司经营,它能利用科罗拉多州哈德逊120多英亩的垃圾填埋场中的废弃物。公司现在坐拥约40万t废弃轮胎及其它橡胶废料,可以迅速推行其经营战略,生产高品质的精细胶粉和专利技术活性胶料。

清风

## 欧洲废轮胎回收及再循环率仍在增长

欧洲轮胎橡胶制造商协会(ETRMA)公布的数字表明,2008年欧洲废轮胎的回收及再循环利用率已超过95%。ETRMA的统计数字显示,在过去的15年中,欧洲堆放/填埋的报废轮胎已由1994年的60%以上减少到目前的约5%。ETRMA指出,接受生态化处理的废轮胎数量平