



改性粘合体系对带束层胶料粘合性能的影响

徐世传

(杭州中策橡胶有限公司, 浙江 杭州 311607)

摘要:采用载重汽车子午线轮胎带束层配方,以传统间苯二酚/粘合剂 RA65/白炭黑粘合体系作对比,考察改性粘合体系——粘合剂 PN759/粘合剂 CRA100/白炭黑粘合体系对橡胶-钢丝粘合性能的影响。结果表明,在过硫与热氧化条件下改性粘合体系粘合效果优于传统粘合体系,推荐的改性粘合体系粘合剂 PN759/粘合剂 CRA100/白炭黑最佳用量比为 1.5/3.0/10。

关键词:改性粘合体系;间-甲-白粘合体系;带束层;粘合性能;载重汽车子午线轮胎

橡胶与钢丝的粘合一直是橡胶行业研究的重要课题之一,特别是对全钢载重汽车子午线轮胎带束层胶料中的粘合体系要求具有更好的粘合性能和环保性能。

目前,广泛应用于子午线轮胎带束层胶料的粘合体系主要是间苯二酚/亚甲基给予体/白炭黑的粘合体系。粘合剂 PN759 是一种改性的间苯二酚,在合理的用量范围内,它能赋予橡胶-钢丝更好的粘合性能,并减少间苯二酚在高温时的升华现象,操作时具有更好的环保性;粘合剂 CRA100 是一种经改性而不含游离甲醛的亚甲基给予体,应用在轮胎胶料中也更加环保。

本工作以传统间苯二酚 80/粘合剂 RA65/白炭黑粘合体系作对比,研究粘合剂 PN759/粘合剂 CRA100/白炭黑粘合体系对胶料粘合体系的影响。

1 实验

1.1 原材料

天然橡胶, SMR20, 马来西亚产品; 炭黑 N375, 杭州富春江化工有限公司产品; 粘合剂 PN759 和粘合剂 CRA100, 上海祺祥化工公司产品; 3×4×0.22HE 钢丝帘线, 江苏兴达钢帘线股份有限公司产品; 其余均为橡胶工业常用原材料。

1.2 配方

以全钢载重汽车子午线轮胎带束层胶料配方为基础,对粘合体系进行了对比试验,具体配方见表 1。

表 1 配方 份

组 分	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
天然橡胶	100	100	100	100	100
炭黑 N375	44	44	44	44	44
白炭黑	10	10	10	10	10
间苯二酚 80	1.5	0	0	0	0
粘合剂 RA65	5	0	0	0	0
粘合剂 PN759	0	1	1.5	2	1.5
粘合剂 CRA100	0	3	3	3	5
其它	25	25	25	25	25
合计	185.5	183	183.5	184	185.5

1.3 仪器与设备

XK-160 型开炼机, 湖州橡机厂产品; F370 型密炼机, 大连冰山橡塑股份有限公司产品; MDR2000 型硫化仪, 美国阿尔法公司产品; 50 t 平板硫化机, 湖州橡机厂产品; WGJ-2500B II 电子拉力机, 桂林奥峰电器制造有限公司产品; GT-7017 型老化箱, 高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

一段混炼在密炼机中进行,混炼工艺为:生胶→炭黑、小料(粘合体系与硫化体系助剂除外)→清扫→排胶。

二段混炼在开炼机中进行,混炼工艺为:一段混炼胶→粘合体系与硫化体系→薄通→下片。

1.5 性能测试

所有性能测试均按相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 粘合体系对胶料硫化特性的影响

1#~5#配方胶料的硫化特性见表2。

表2 胶料的硫化仪数据(151℃)

项 目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
$M_L/(N \cdot m)$	1.53	1.71	1.73	2.43	1.71
$M_H/(N \cdot m)$	27.34	24.45	24.85	28.19	27.82
t_{s2}/min	2.29	2.82	2.71	2.33	2.81
t_{90}/min	12.26	12.40	12.65	12.88	15.26

由表1可以看出,与添加传统粘合体系的1#配方胶料相比,添加粘合剂PN759/粘合剂CRA100/白炭黑改性粘合剂体系的2#和3#配方胶料最小转矩值较大,最大转矩值较小, t_{s2} 和 t_{90} 稍长,但差别不大。5#配方胶料因粘合剂CRA100用量较大, t_{90} 显著增大。

2.2 粘合体系对老化前胶料粘合性能的影响

钢丝H抽出力是反映胶料粘合性能的重要指标,1#~5#配方胶料老化前的钢丝H抽出力见图1。

1#配方是经厂家多年优化出的带束层胶料生产配方,添加传统间苯二酚80/粘合剂RA65/白炭黑粘合体系,胶料综合性能较好,老化前钢丝H抽出力达842.5N,而添加粘合剂PN759/粘合剂CRA100/白炭黑粘合剂体系的2#~5#配方胶料则表现出良莠不齐的粘合性能,其中5#配方胶料的钢丝H抽出力较低,仅706.8N,3#配方胶料的粘合性能明显优于1#配方胶料,钢丝H抽出力达到892.8N,比1#配方胶料高50.3N。可

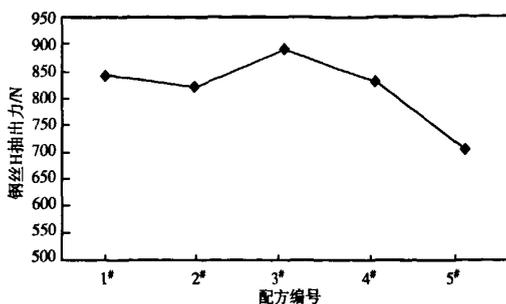


图1 老化前胶料的钢丝H抽出力

见,对改性粘合剂PN759、粘合剂CRA100的配比适当调整,可使橡胶-钢丝的粘合性能有一定程度的提高。

2.3 过硫条件下粘合体系对胶料粘合性能的影响

在过硫条件下带束层胶料粘合性能会发生变化,结合硫化特性和实际生产经验,将151℃×20min作为正硫化条件,将151℃×30min作为过硫条件。过硫条件下不同粘合体系胶料的钢丝H抽出力变化见图2。

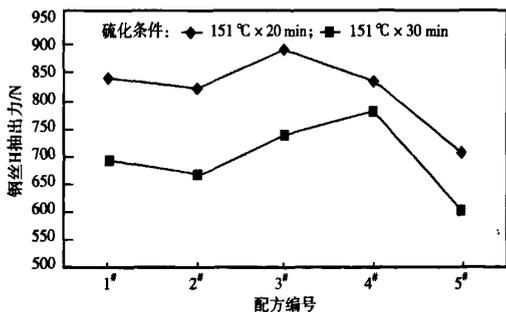


图2 过硫条件下胶料的钢丝H抽出力变化

从图2可以看出,在过硫条件下1#~5#配方胶料的钢丝H抽出力均有所下降,其中1#配方胶料下降了17.7%,2#配方胶料下降了18.8%,3#配方胶料下降了16.9%,4#配方胶料下降了6.3%,5#配方胶料下降了15%。从粘合强度下降的幅度看,添加粘合剂PN759/粘合剂CRA100/白炭黑粘合体系有可能对保持过硫条件下橡胶-钢丝的粘合强度更有利。从具体的数值看,在过硫化条件下3#和4#配方胶料的钢丝H抽出力分别比添加传统粘合体系的1#配方胶料大48.4N与89N。可见改性粘合剂体系在抗过硫化方面具有优于传统粘合体系的特点。

2.4 粘合体系对热氧老化后胶料粘合性能的影响

热氧老化对橡胶-钢丝粘合强度的影响十分明显,1[#]~5[#]配方胶料热氧老化(110℃×24h)后粘合性能的变化见图3(硫化条件151℃×20min)。

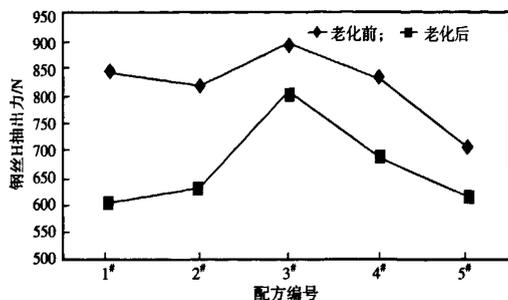


图3 热氧老化后胶料的钢丝H抽出力变化

从图3可以看出,经110℃×24h热氧老化后,1[#]~5[#]配方胶料的钢丝H抽出力均明显下降,1[#]配方胶料的钢丝H抽出力下降了240N,降幅达28.3%;添加改性粘合体系的2[#]~5[#]配方胶料的钢丝H抽出力降幅都较小,其中3[#]配方胶料下降率最低,仅为10%。

特别是添加粘合剂PN759/粘合剂CRA100/白炭黑(配比1.5/3/10)粘合体系的3[#]配方胶料,

其老化前与老化后的粘合强度均比1[#]配方胶料有较大幅度的提高。老化前1[#]配方胶料粘合强度为842.5N,3[#]配方粘合强度为892.8N,比1[#]配方增大了50.3N;热氧老化后,1[#]配方胶料的粘合强度为603.0N,而3[#]配方的粘合强度达到802.8N,比1[#]配方增大了199.8N,接近于1[#]配方胶料老化前的粘合强度。可见,改性粘合剂体系在耐热氧老化方面明显优于传统粘合体系。

3 结论

(1)相对于传统粘合剂间苯二酚/粘合剂RA65/白炭黑粘合体系,改性间苯二酚粘合剂PN759/粘合剂CRA100/白炭黑粘合体系具有较好的环保性。

(2)过硫会造成橡胶-钢丝粘合强度明显下降,而在过硫条件下改性粘合体系胶料的粘合强度保持率优于传统粘合体系胶料。

(3)热氧老化也会造成橡胶-钢丝粘合强度明显下降,而改性粘合体系在热氧老化后的粘合强度保持率亦优于传统粘合体系。

(4)推荐的改性粘合体系粘合剂PN759/粘合剂CRA100/白炭黑最佳配比为1.5/3/10。

鲁华泓锦启动5万t异戊橡胶项目

继2010年4月淄博鲁华泓锦化工股份有限公司的子公司茂名鲁华化工有限公司建成国内第1套异戊橡胶生产装置后,淄博鲁华泓锦化工股份有限公司日前正式宣布将在山东淄博东部化工区建设年产5万t异戊橡胶项目。项目总投资3亿元,计划于2012年第1季度建成投产。新建异戊橡胶项目选址淄博,既可保证原料异戊二烯的就近采购,又能保证生产的异戊橡胶就近销售。目前项目的公用工程及土地基本到位。

异戊橡胶结构和性能与天然橡胶相似,应用领域十分广泛。目前除了用于航空轮胎和重型汽车轮胎,在其它领域均可代替天然橡胶,生产各种橡胶制品,如医用胶塞和垫片、运动鞋用橡胶底、轮胎、橡胶输送带、发泡橡胶制品等。据业界初步

测算,全钢子午线轮胎中的异戊橡胶用量最大,每年在20万t以上,鞋材方面的用量约10万t,而医用胶塞和垫片每年也有2万t的需求。过去由于技术等原因,异戊橡胶是七大基本胶种中唯一没有在我国实现工业化生产的胶种,国内所需的异戊橡胶都依赖进口,主要来自俄罗斯。我国异戊橡胶的年进口量高达万吨以上,进口价格逐年攀升。市场前景十分广阔。茂名鲁华化工有限公司建成的国内第1套异戊橡胶生产装置于4月底成功投产后,经过几个月的试生产,生产已基本稳定,产品质量也已可以达到甚至超过俄罗斯和日本同类产品的质量指标。随着公司第2套异戊橡胶项目的正式启动,我国异戊橡胶长期依赖进口的局面将逐步得到缓解。

清 风