

用后硫化稳定剂部分替代钴盐粘合增进剂对钢丝帘线与橡胶粘合的影响

M. Hasan 等著 曾泽新编译 涂学忠校

随着轮胎技术的进步,子午线轮胎在大多数发达国家轮胎市场已占 90%~95%。钢丝帘线已被公认为子午线轮胎胎体和带束层最好的材料。与目前市售的所有轮胎帘线相比,钢丝帘线具有强度高(能承载较大负荷能力)、模量较高、疲劳寿命较长、伸长率低、耐久性特别高等许多优点。但由于物理以及化学性能变化大,橡胶与钢丝帘线间的粘合是不容易的。市场上有许多促进剂、粘合增进剂可用来增强粘合,但是它们当中的大多数在不同的老化条件下,特别是在高温下老化后,基本上已不能保持原有的粘合强度。这个问题在诸如印度这样的国家,由于超载、路况差、湿度大和温度高而更加严重;而在发达国家,由于行驶速度高导致生热大、钢丝帘线逐渐脱胶、粘合问题使轮胎提前报废。当轮胎被湿气、水、污物等侵蚀导致割口发展,最终影响橡胶与帘线间的粘合时,问题更加严重。虽然单用硼酰化钴在正常条件下以及在盐水老化或蒸汽老化条件甚至高温下能维持良好的粘合,但是为了在无氧老化条件下保持物理性能及粘合性能,必须具有适当的网络结构,而通过使用特殊的化学药品,例如六亚甲基-1,6-双硫代硫酸二钠二水化合物(HTSNa)和双-(3-三乙氧基甲硅烷丙基)四硫化物(TESPT)等后硫化稳定剂(PVS),可以获得这种网络结构。

此外,由于价格的原因和涉及到钴粘合增进剂供应的连续性问题,需要寻找适当的替代物。具有吸引力的包括镍、钴、锌、锡、铁和镁等金属^[1,2]。与硼酰化钴相比,测试的

这些体系都没有使镀锌钢丝得到令人满意的粘合^[3,4]。然而已证实只有镍体系与镀黄铜钢丝帘线的粘合在盐水老化条件下是优良的,但镍体系的主要缺点是它有毒性。本文的目的是研究部分钴盐增进剂被不同的后硫化稳定剂替代的影响以及观察其对良好的初始粘合强度以及在无氧(过硫化)、盐水老化和高温蒸汽老化时粘合强度保持率的影响。

1 实验

1.1 材料

试验使用的材料见表1。试验胶料配方列于表2。对比胶料不含任何粘合增进剂或后硫化体系。混炼分两段进行。使用225kg(每批胶料重)的四棱转子密炼机并配置两台开炼机(一台交流、一台直流驱动)混炼母胶,每批终炼胶分为13份。促进剂、不溶性硫磺、粘合增进剂/PVS体系在开炼机(33mm×11mm实验室开炼机)上70℃的终炼阶段混入。用流变仪R-100在141和191℃的温度下研究硫化特性。用3种不同硫化时间(43min,3和6h)硫化用于测量应力-应变性能的试样,以精确地模拟氧老化条件。帘线嵌埋15.87mm深的H抽出试样在141℃下分别硫化45min和3h。

1.2 测试方法

用Zwick-1445仪器分别按ASTM D412和D624标准方法进行应力-应变测试,未老化和老化后试样和H抽出试验用Instron测试仪器按标准测试条件进行。

在多室老化箱中于70℃进行有氧老化

表 1 试验使用的材料

材 料	品 级	供 应 商
NR	RMA-4	Kerala(印度)公司
炭黑	HAF-L(N326)	Oriental Carbon 公司(印度)
N-苯基-N-(1,3-二甲甲基)-对苯二胺(防老剂 6PPD)	Pilflex-13	Polyolefin 工业公司(印度)
辛苯基甲醛树脂	HR-0417	Bakelyte Hylam 公司
五氯硫酚(塑解剂)	Renacit-7	拜耳(印度)公司
N,N'-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(促进剂 DCBS)	Vulkacit-DZ	拜耳公司(印度)
N-氧联二亚乙基-苯并噻唑次磺酰胺(促进剂 MBS)	Vulkacit-MOZ	拜耳公司(印度)
N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(促进剂 CBS)	Vulkacit-CZ	拜耳公司(印度)
N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(促进剂 TBBS)	Santocure-NS	孟山都(比利时)公司
亚甲基给予体	Cohedur-A	拜耳公司(德国)
间苯二酚和硬脂酸(2:1)均匀固融体	Cohedur-RS	拜耳公司(德国)
水合二氧化硅	Ultrasil-VN3	迪高莎公司(德国)
不溶性硫黄(20%高非污染环烷油处理的)	油处理的 Crystex	Kali 化学品公司(德国)
硼酰化钴(粘合增进剂)	Manobond C-16	Manchem 公司(英国)
亚甲基-1,6-双硫代硫酸二钠二水合物(HTSNa)	Duralink-HTS	孟山都公司(美国)
双-(3-三乙氧基甲硅烷丙基)四硫化物(TESPT)	Si-69	迪高莎公司(德国)
钢丝帘线 结构 3 ×0.2mm + 6 ×0.35mm;捻向 SZ;镀铜密度 3g·kg ⁻¹ ;镀铜组分 65.70%铜,30%~35%锌		

表 2 试验配方

组 分	配 方 编 号													份
	A0	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3	D1	D2	D3	
促进剂 DZ	1.0	1.0	1.0	1.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
促进剂 MBS	0	0	0	0	0.95	0.95	0.95	0	0	0	0	0	0	0
促进剂 NS	0	0	0	0	0	0	0	0.8	0.8	0.8	0	0	0	0
促进剂 CBS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.9	0.9	0.9	0.9
粘合增进剂 Manobond-C-16	0	1.5	0.75	0.75	1.5	0.75	0.75	1.5	0.75	0.75	1.5	0.75	0.75	0.75
后硫化稳定剂 Daralink-HTS	0	0	1.5	0	0	1.5	0	0	1.5	0	0	1.5	0	0
偶联剂-Si69	0	0	0	1.5	0	0	1.5	0	0	1.5	0	0	0	1.5

注:配方其它组分 NR(RMA-4) 100;塑解剂(PCTP) 0.1;炭黑 N326 62;芳烃油 8.0;硬脂酸 0.3;氧化锌 9.0;抗氧剂(6PPD) 2.0;沉淀法白炭黑 5.0;酚醛树脂 3.0;粘合剂 Cohedur RB 3.5;粘合剂 Cohedur A 2.3;不溶性硫黄 6.0。

后,测量应力-应变性能保持率。正常硫化和过硫化的试样老化 7,4 和 28d。

进行了 H 抽出试样的老化,以观察不同老化条件对橡胶与钢丝帘线粘合的影响。H 抽出试样按下述条件进行老化:

(1) 盐老化(NaCl 和 FeCl₃)。

(2) NaCl 盐老化。这种老化按 3 种不同浓度(1%,3%和 5%)的标准实验室 NaCl 盐水进行。试样在 25℃ 下浸渍 48h,3d 后进行测定。

(3) FeCl₃ 盐老化。这个老化试验使用了标准的 LR 级 FeCl₃ 盐水(只有 1%浓度)。盐浓度高于 1%时,帘线严重腐蚀,以致帘线

从包埋胶块中抽出时被剥离。这个试验的试样在 25℃ 下浸渍 2h,3d 后进行测试。

(4) 蒸汽老化试验。试样置于硫化罐中在 120℃ 下保持 8h。用 0.3MPa 压力的蒸汽直接加热。蒸汽老化后取出试样,停放 3d,然后使用 Instron 万能试验机,按通常方法测试。

2 结果与讨论

2.1 初始和老化后的物理性能

当硼酰化钴被不同的 PVS 体系部分替代而不考虑促进剂的性质时,初始应力-应变性能和硬度变化不大(见表 3)。硼酰化钴和

HTSNa 并用的胶料疲劳寿命最长(见图 1)。然而在过硫化条件下,例如在无氧老化条件

下,硼酰化钴和 HTSNa 并用胶料这些性能的保持率也十分出色。含 TESPT 体系的胶

表 3 不同胶料初始和过硫试样的应力-应变性能

性能	硫化时间	配方编号												
		A0	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3	D1	D2	D3
定伸应力/MPa														
100 %	45min	5.2	6.0	5.4	6.1	5.3	4.6	5.4	4.9	4.6	5.2	5.0	4.8	5.3
	3h	5.6	6.4	5.4	6.4	5.8	5.2	5.9	5.4	4.6	5.7	5.4	4.9	5.6
	6h	5.8	6.7	5.9	6.9	5.9	5.7	6.0	5.8	4.9	5.9	5.9	5.1	6.0
200 %	45min	10.6	11.2	10.8	11.5	10.4	9.2	10.6	9.6	9.4	10.4	9.9	9.8	10.3
	3h	10.9	12.0	11.2	12.6	11.3	10.8	11.8	10.8	10.1	11.2	10.6	10.4	10.9
	6h	11.3	12.8	11.9	12.9	11.8	11.6	12.0	10.7	10.6	11.5	10.9	10.8	11.4
300 %	45min	15.7	15.8	16.3	17.5	14.5	14.6	16.0	16.2	14.5	16.9	15.9	15.6	16.5
	3h	13.4	—	—	—	—	15.8	—	—	14.9	—	—	14.4	—
	6h	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
拉伸强度/MPa														
	45min	21.0	20.1	20.5	20.8	20.0	21.0	21.1	20.2	20.9	21.9	20.7	21.4	21.8
	3h	14.8	15.6	16.0	15.1	15.3	16.1	15.2	15.6	15.5	15.1	15.6	16.1	15.5
	6h	12.9	13.8	14.4	13.1	13.2	13.7	13.0	14.0	13.8	12.7	13.8	14.0	13.4
扯断伸长率/ %														
	45min	430	380	400	350	410	420	400	350	440	410	400	410	390
	3h	340	270	280	260	260	300	280	280	310	270	290	320	280
	6h	280	220	240	210	220	260	220	250	260	230	240	260	230
撕裂强度/ N · mm ⁻¹														
	45min	85	100	99	105	96	87	102	99	88	101	98	95	99
	3h	40	57	58	46	54	54	49	50	48	45	52	49	50
	6h	18	29	31	21	29	24	24	26	26	21	24	23	22

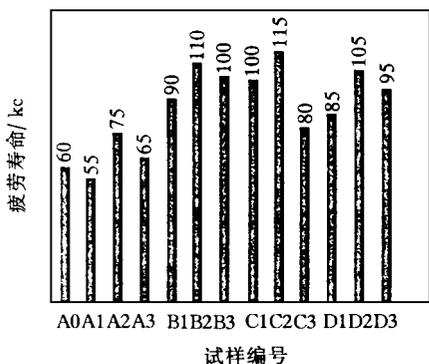


图 1 破坏疲劳试验结果

料,这些性能大多变劣。

其可能的原因是在硫化反应过程中, HTSNa 分子断裂,在多硫键内插入一个或多个六亚甲基-1,6-二硫代基,形成混合交联键^[5,6]。在过硫化时,这些交联键转变为在六亚甲基基团的每侧连结一个单硫键的交联键。因为 C—S 键不易受热影响,因而不可能进一步断裂。因此这种交联键比在聚合物

间的单一交联键有更大的柔性。

另外,在这个体系中,由于与烃键连接的硫原子较少,因此可能造成返原的额外网络材料生成机会很少。TESPT 除具有抗返原性外,也可起交联剂(平衡硫化体系)的作用^[7,8]。因此在返原过程中,它能产生新的交联键。但是它的效果不如 HTSNa,特别是在硫黄用量较大的胶料中^[9]。含促进剂 DZ、硼酰化钴和 HTSNa 并用的胶料(A2),其应力-应变性能和老化后的定伸应力保持率最好。

2.2 老化前后的粘合强度

正常的和老化后的试样 H 抽出值列于表 4。含不同粘合增进剂与 PVS 并用的胶料,观察到粘合值明显提高。含促进剂 DZ 的胶料粘合值最高,该促进剂为使硫化开始前胶料完全润湿钢丝帘线提供必要的最大门尼焦烧安全性(见图 2),从而达到与钢丝帘

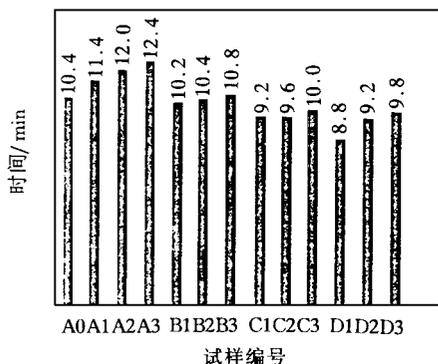


图 2 不同胶料(135)的门尼焦烧时间线较好的粘合^[10]。

2.3 NaCl 盐老化

在 25 下不同浓度(1%、3%和 5%) NaCl 盐水中老化后,与单用硼酰化钴或与其与 HTSNa 并用的相比较,含 TESPT 胶料的粘合值在大多数情况下下降比较剧烈(表 4)。在盐老化时除促进剂 DZ 外的所有促进剂胶料在正常硫化和过硫化情况下,单用硼酰化钴均稍优于其与 HTSNa 并用,而使用促进剂 DZ 时,硼酰化钴和 HTSNa 并用的胶料优于硼酰化钴单用胶料,在过硫化的情况下尤

为如此。这可能是由于在无氧情况下通过并用 HTSNa 使交联键的稳定性提高了。

2.4 FeCl₃ 盐老化

FeCl₃ 盐老化影响的数据列于表 4。发现含促进剂 DZ 的 3 种胶料稍优于含其它促进剂的胶料。硼酰化钴和硼酰化钴与 HTSNa 并用试样硫化 45min 和 3h 的结果不相上下。其它胶料仅比对比胶料稍有改善。

2.5 蒸汽老化

含硼酰化钴及其与 HTSNa 并用胶料正硫化和过硫化试样,特别是采用促进剂 DZ 的试样粘合强度的保持率稍优于硼酰化钴与 TESPT 并用胶料的试样。

3 结语

比较所有促进剂,就门尼焦烧、硫化特性、初始和老化后粘合值保持率而论,促进剂 DZ 是最好的。不鼓励在硫黄用量较高(这里使用硫黄 4.8 份)的钢丝帘线挂胶胶料中加入主要在半有效硫化体系中起作用的 TESPT。

胶料中 HTSNa 与硼酰化钴并用,显示

表 4 初始和老化后(盐和蒸汽)试样的钢丝粘合值

N/ 15.87mm

老化条件	硫化时间	配 方 编 号													
		A0	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3	D1	D2	D3	
初始试样	45min	880	970	955	1000	905	890	920	935	910	940	925	895	955	
	3h	800	920	920	845	875	830	785	895	845	830	870	845	840	
盐老化	NaCl 浓度 1%	45min	825	940	920	900	840	825	890	890	850	885	890	860	865
		3h	740	845	890	820	850	795	775	830	810	785	835	820	805
	3%	45min	775	910	870	830	800	785	820	840	805	840	845	825	800
		3h	710	800	830	780	800	740	755	800	785	735	810	800	755
	5%	45min	755	880	855	805	790	755	770	820	800	795	810	790	760
		3h	690	780	800	755	780	720	710	785	765	730	790	745	710
	FeCl ₃	45min	780	910	890	860	820	805	775	840	825	805	835	805	795
		3h	720	865	860	780	790	760	720	805	775	740	775	745	735
	蒸汽老化	45min	710	850	850	825	780	760	755	795	770	765	780	760	745
		3h	650	790	800	720	730	690	700	750	710	690	725	690	680

出最好的初始性能以及在不同老化条件下[盐水老化(NaCl, FeCl₃)、蒸汽老化、有氧和无氧老化]大多数所需性能的保持率。特别

是使用专用于帘线挂胶胶料的促进剂 DZ 时,为了改善无氧条件下的盐水老化性能,防止半钢和全钢子午线轮胎钢丝帘线脱层和腐

蚀,最好使用 HTSNa 部分替代钴盐粘合增进剂。因为钴盐粘合增进剂的独特性能,在轮胎工业中它仍起主要作用。然而用 HTSNa 部分替代是有可能的,它能减少钴盐的用量并可降低成本。

参考文献(略)

译自美国“Rubber World”,207[1],
25 ~ 28(1992)