

单一体系氯三嗪粘合增进剂替代以钴为基础的粘合体系

R. F. Seibert 著 黄小安译 涂学忠校

摘要 传统的钢丝与橡胶粘合增进体系通常含有某种钴盐,这种钴盐或单用,或与间苯二酚给予体和亚甲基给予体并用。实验室研究表明,两种非钴化学助剂能完全替代钴、间苯二酚和亚甲基给予体,其性能可与之媲美乃至更好。2-氯-4,6-双(N-苯基对苯二胺基)-1,3,5-三嗪,代号 KVDA;2-氯-4,6-二苯胺基-1,3,5-三嗪,代号 SBDI,二者对镀黄铜和镀锌钢丝与橡胶粘合的老化前后性能有很好的增进作用,同时对胶料老化后物理性能无不良影响,而钴盐却是已知的助氧化剂,有损于胶料老化后的物理性能。

1 商品粘合增进体系

现今许多商品汽车轮胎、胶带和胶管都是由一系列的复合材料层制成的,这些复合材料层由挠性好、模量高的帘线置于定伸应力低的橡胶或类橡胶材料中复合而成。帘线可以是织物的,也可以是金属的。为了使金属增强制品正常发挥作用,在整个使用过程中必须保持金属与橡胶之间有良好的粘合。镀黄铜和镀锌钢丝是轮胎、胶带和胶管中最常用的金属增强材料。常在胶料配方中加入粘合增进体系,以提高橡胶与金属间的粘合。环烷酸钴(含 Co10.5%)、硬脂酸钴(含 Co9%)、新癸酸钴(含 Co22.5%)和其它有机钴盐是最常用的商品化的粘合增进体系。钴盐常与间苯二酚(或间苯二酚给予体)和亚甲基给予体[尤其是六甲氧基甲基三聚氰胺(HMMM)]并用。就镀黄铜钢丝来说,钴盐能促进镀黄铜钢丝表面硫化亚铜层的形成,硫化亚铜层通过与交联聚合物基体间形成嵌合而参与粘合。然而,钴是一种助氧化剂,它的使用会导致老化后因硫化亚铜层降解而造成粘合强度下降。常用间苯二酚和HMMM来消除钴的助氧化作用。老化期间间苯二酚和HMMM组分对硫化亚铜层有保护作用,其作用机理有几种假设。普遍认为,间苯二酚能阻碍湿气的侵蚀,减缓粘合降解,并增大胶

料的极性;HMMM能与钴络合,从而取走橡胶相中的钴,阻止老化时橡胶基体的降解。虽然这3个组分对镀黄铜和镀锌钢丝是一种很好的粘合体系,但实际使用还有不足之处。钴盐虽然容易配入胶料中,但是较贵,且近几年价格很不稳定。钴本身的价格近4年来涨势很猛,实际价格曾高达正常价格的5倍,尽管后来价格有所回落,但比4年前仍高出很多。采用钴盐、间苯二酚和HMMM体系时,混炼须分三段进行。第1段是高温混炼,生胶在这一段被塑炼,同时加入炭黑和其它填充剂,钴盐可于这一过程中加入。因温度高,间苯二酚不能于此时加入,否则间苯二酚有冒烟的问题。间苯二酚也不能在最后的低温阶段加入,因为硫化体系加入胶料中后间苯二酚不能很好地分散。因此间苯二酚必须在中等温度下加入,于约120℃下卸料。HMMM必须在较低温度,亦即最后一段与硫化体系一同加入。在较高温度下加入HMMM将导致HMMM与胶料中的间苯二酚过早交联,使胶料出现焦烧。

2 试验粘合增进剂 KVDA 和 SBDI

尤尼罗伊尔化学公司正在开发两种用于镀黄铜钢丝与橡胶粘合的粘合增进剂,即2-氯-4,6-双(N-苯基对苯二胺基)-1,3,5-三嗪

(代号 KVDA)以及 2-氯-4,6-二苯胺基-1,3,5-三嗪(代号 SBDI)。在以 NR 或 NR/BR 为基础的配方中,KVDA 和 SBDI 能为橡胶与金属提供优异的粘合性能。在与镀黄铜钢丝粘合时,它们可以单独使用,不必添加钴盐、间苯二酚或 HMMM。KVDA 和 SBDI 均可在高、低混炼温度下加入,不会发生现行钴盐/间苯二酚/HMMM 体系的冒烟、分散困难或焦烧问题。试验证明,KVDA 和 SBDI 化学上很稳定,在 60℃热空气循环老化箱和相对湿度为 85%的 30℃潮湿老化箱中各老化 12w 后化学纯度均未下降。

表 1 对以 NR 为基础的含 KVDA 和 SBDI 的钢丝带束层胶料配方与含 1.0 份环烷酸钴(含 Co10.5%)的对比配方及不含任何粘合增进剂的空白配方作了比较。从表中数据可以看出,KVDA 和 SBDI 的胶料老化前的定伸应力、拉伸强度和邵尔 A 型硬度均与空白配方胶料相近,在孟山都疲劳试验中,KVDA 和 SBDI 配方胶料的抗龟裂性能略好。钴盐对比配方胶料因钴的使用而使撕裂性能下降。从表中数据还可以看出,KVDA 和 SBDI 配方胶料的老化后物理性能比钴盐对比配方和空白配方好得多。由于为改善热老化性能各试验配方中均含防老剂,因此这种结果尤为显著。KVDA 配方胶料的拉伸强度保持率比 SBDI 配方胶料好,这表明 KVDA 的三嗪环上的对苯二胺基 R 基团使 KVDA 具有一定的抗氧化作用。

这些配方胶料与镀黄铜钢丝帘线的粘合采用 ASTM D2229 和 ASTM D1871 标准进行评估。除特别指出者外,本文中所有的粘合研究均采用 2+2×0.25 结构的镀黄铜钢丝,黄铜中铜含量为 63.5%。在 121℃下测定从静态的硫化胶块中抽出埋入的钢丝所需的力,胶块厚 12.7mm,钢丝埋入 25.4mm,抽出速度 50.8mm·min⁻¹。从硫化胶中抽出后钢丝表面残留胶的量称为覆胶率(在 0—100%范围内评价),覆胶 100%说明硫化胶

表 1 含不同粘合增进剂的 NR 带束层胶料性能对比

组成与性能	空白	对比	KVDA	SBDI
环烷酸钴(含钴 10.5%)	0	1.00	0	0
KVDA	0	0	1.00	0
SBDI	0	0	0	0.63
促进剂 TBBS	0.75	0.75	0.75	0.75
不溶性硫黄	5.00	5.00	5.00	5.00
ML(1+4)121℃	80	80	84	80
门尼焦烧(132℃),min	9.84	10.6	9.89	9.79
硫化速度(132℃)	2.21	2.8	2.6	2.57
硫化仪数据(150℃)				
$M_H-M_L, N \cdot m$	4.45	4.55	4.24	4.32
t_{s1}, min	3.04	3.23	3.15	3.18
t_{50}, min	6.29	6.88	6.65	6.62
t_{90}, min	13.1	12.86	13.4	13.32
孟山都屈挠疲劳(150℃×20min)				
硫化,老化前),kc	43	49	54	59
老化前物理性能				
100%定伸应力,MPa	3.7	4	3.4	3.6
200%定伸应力,MPa	10.5	11	9.4	10.4
300%定伸应力,MPa	18.6	18.6	16.9	17.9
拉伸强度,MPa	26.3	27	26.5	27.4
扯断伸长率,%	410	440	450	450
邵尔 A 型硬度,度	72	72	72	73
撕裂强度(C 型),kN·m ⁻¹	96.3	56	87.5	108.5
70℃×3w 老化后保持率,%				
100%定伸应力	206	183	184	173
200%定伸应力	—	—	165	150
拉伸强度	66	60	97	65
扯断伸长率	48	41	53	49
邵尔 A 型硬度变化,度	5	8	7	7
撕裂强度(C 型)	70	47	40	31

与金属骨架材料的粘合力比胶料的撕裂强度大,无覆胶(0)则说明或是由于粘合剂,或是由于粘接方法不当使粘合结构破坏。测试粘合前先进行几种老化,老化试验结果如图 1 和 2 所示。热老化在热空气循环老化箱中进行。水老化也在热空气循环老化箱中进行,试片浸于蒸馏水中 11.3mm,埋置于胶中的钢丝的暴露端应浸入水中。湿老化和蒸汽老化则分别采用潮湿老化箱和蒸汽老化弹进行。用老化后粘合力保持率反映橡胶与金属之间

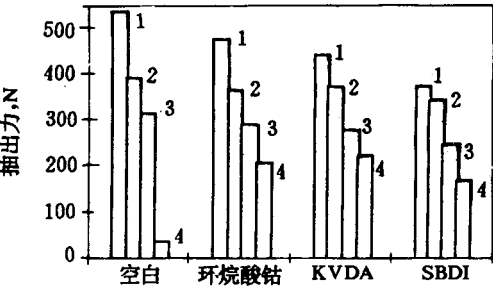


图 1 含不同粘合增进剂胶料老化前后抽出试验结果

1—老化前;2—121℃×2d;3—90℃水中老化20d;4—相对湿度 90%,75℃×20d

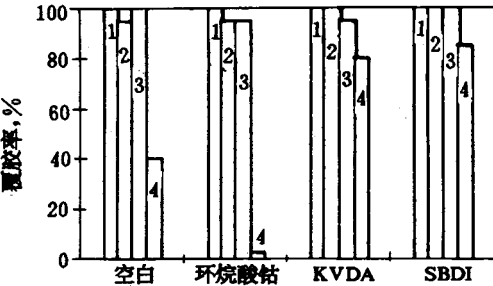


图 2 含不同粘合增进剂胶料老化前后钢丝覆胶率结果

图注同图 1

所形成的化学键合的稳定性。考察 90%相对湿度、75℃下老化 20d 后粘合力下降的情况。钴盐体系的粘合力从 475N 降至 205N,覆胶率从 100%降至 0;空白配方胶料的粘合力也下降了,抽出力和相应覆胶率也大幅度下降。从钢丝高覆胶率可以看出,KVDA 和 SBDI 配方胶料的粘合值比空白配方和对比配方均要好。抽出力下降说明硫化胶在潮湿老化条件下发生了降解,而 KVDA 和 SBDI 配方胶料的钢丝覆胶保持率高则说明其粘合结构未破坏。

用表 2 所列配方进行了一项类似的研究。

钴盐/间苯二酚/HMMM 体系 (Co/R/HR) 是很好的粘合体系,采用树脂组分间苯

表 2 含不同粘合增进剂胶料的配方

组分	Co/R/HR	Co/R/HR	KVDA	SBDI
	S3.25	S5.0	S5.0	S5.0
SMR 5CV	100.0	100.0	100.0	100.0
炭黑 N330	58.0	58.0	58.0	58.0
氧化锌	7.0	7.0	7.0	7.0
硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0
环烷油	6.0	6.0	6.0	6.0
6PPD	2.0	2.0	2.0	2.0
环烷酸钴(含 Co10.5%)	1.0	1.0	0	0
间苯二酚	2.0	2.0	0	0
HMMM	2.0	2.0	0	0
KVDA	0	0	2.0	0
SBDI	0	0	0	1.25
DCBS	0.55	0.7	0.7	0.7
不溶性硫黄	3.25	5.0	5.0	5.0

二酚和 HMMM 作为潮湿和热老化环境中的粘合保护剂。这在本文“商品粘合增进体系”部分已详细讨论过。间苯二酚与 HMMM 之间能发生交联而树脂体系能提高胶料的定伸应力。由于 KVDA 和 SBDI 不采用这些树脂成分,因此胶料的定伸应力未见增高。通过调整填料和硫黄用量可以提高含 KVDA 和 SBDI 胶料的定伸应力。增加硫黄用量产生的影响如表 3 所示。

表 3 以含 3.25 份硫黄的 Co/R/HR 体系为对比体系,列出了它们的定伸应力值,也示出了含 5.0 份硫黄的 KVDA 和 SBDI 配方的结果。为了对比,还列出了含 5.0 份硫黄的 Co/R/HR 体系的结果。值得注意的是,硫黄量从 3.25 份增加到 5.0 份可使 KVDA 和 SBDI 配方胶料的定伸应力值与含硫黄 3.25 份的对比体系相近。同时,在相同用量下,KVDA 和 SBDI 配方胶料的撕裂性能要比 Co/R/HR 体系优异得多。普遍认为增加硫黄用量将对硫化胶老化后的物理性能产生不良影响,但是含 KVDA 和 SBDI 的胶料并非如此,事实上,即使硫黄用量增加,KVDA 和 SBDI 配方硫化胶的老化后物理性能也比

表 3 增加硫黄用量对含 KVDA 和 SBDI 胶料性能的影响

项 目	Co/R	Co/R	KVDA	SBDI
	/HR	/HR		
	S3.25	S5.0	S5.0	S5.0
硫化仪(ODR2000)数据(160℃)				
$M_H-M_L, dN\cdot m$	35.3	41.3	32.3	33.8
t_{s1}, min	2.52	2.00	2.10	2.00
t_{10}, min	3.88	2.89	3.20	3.04
t_{50}, min	6.71	5.45	7.04	6.58
t_{90}, min	11.08	10.25	13.07	12.50
硫化胶性能[160℃×(t ₉₀ +2)min]				
100%定伸应力,MPa	3.38	4.62	3.58	3.38
200%定伸应力,MPa	8.34	11.82	9.37	9.06
300%定伸应力,MPa	14.16	18.91	15.57	15.80
拉伸强度,MPa	21.77	22.91	22.81	23.77
扯断伸长率,%	440	360	420	435
邵尔 A 型硬度,度	72	75	70	67
撕裂强度(C 型),kN·m ⁻¹	49.88	42.88	71.75	59.50
70℃×2w 老化后保持率,%				
100%定伸应力	149	153	144	148
200%定伸应力	144	134	136	139
300%定伸应力	—	—	127	124
拉伸强度	83	83	86	88
扯断伸长率	66	63	76	77
邵尔 A 型硬度变化,度	8	5	5	6
撕裂强度(C 型)	85	80	56	5
孟山都屈挠疲劳(硫化温度 160℃),kc				
正硫化	347	187	311	277
硫化 30min(过硫化)	160	85	180	171

Co/R/HR 体系好。与预期结果相符,定伸应力相近的体系屈挠疲劳数据也相近。钢丝与橡胶的粘合和相应的覆胶率如图 3 和 4 所示。KVDA 和 SBDI 配方胶料的粘合水平和覆胶率都比含 3.25 份硫黄的 Co/R/HR 体系(与含 5.0 份硫黄的 KVDA 和 SBDI 体系定伸应力值相当)好,与含 5.0 份硫黄的 Co/R/HR 体系的粘合水平和覆胶率相当。

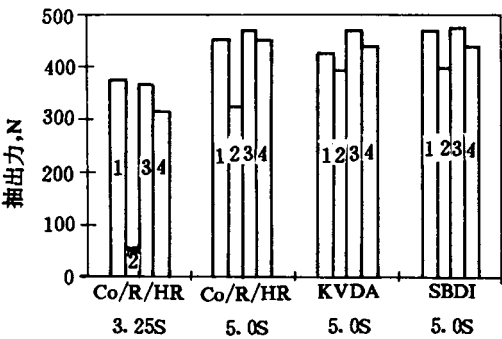


图 3 含不同硫黄和粘合增进剂胶料老化前后抽出力试验结果

1—老化前;2—100℃蒸汽老化 3d;
3—相对湿度 90%,75℃×10d;
4—70℃×2w

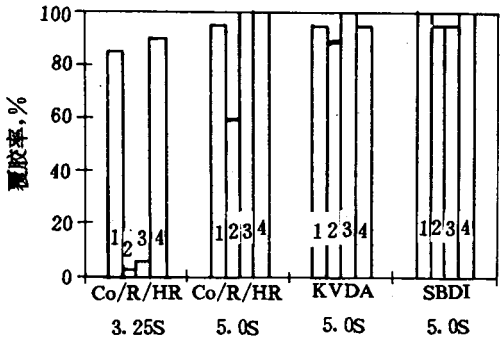


图 4 含不同硫黄和粘合增进剂胶料老化前后钢丝覆胶率试验结果

图注同图 3

至此,从本文已给出的数据来看,KVDA 和 SBDI 体系的老化后物理性能保持率比钴盐、钴盐/间苯二酚/HMMM 体系和空白配方都好。为了确定这种现象是否因 KVDA 或 SBDI 的抗降解性引起,特进行了研究。众所周知,钴是一种助氧化剂,因此使含钴盐的胶料比不含钴盐的胶料老化得更快。在高硫配方(如钢丝带束层胶料)的实验室研究中,硫黄对老化影响更大。为此,采用含硫黄量低(2.0 份)的钢丝带束层配方(见表 4)进行了抗降解性研究。

老化前后的物理性能如表 5 所示。从表

表 4 低硫黄用量不同粘合增进剂体系的
的钢丝带束层胶料配方

组 分	空白	防老剂 TMQ	Co/ R/HR	KVDA	SBDI
SMR 5CV	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
炭黑 N330	58.0	58.0	58.0	58.0	58.0
氧化锌	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
环烷油	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
防老剂 TMQ	0	2.0	0	0	0
环烷酸钴 (含 Co10.5%)	0	0	1.0	0	0
间苯二酚	0	0	2.5	0	0
HMMM	0	0	2.5	0	0
KVDA	0	0	0	2.0	0
SBDI	0	0	0	0	1.25
DCBS	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
不溶性硫黄	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

注:TMQ 为聚 1,2-二氯-2,2,4-三甲基噻啉。

中数据可见,Co/R/HR 体系比空白体系老化严重,这表明这种粘合体系对胶料的热老化性能不利。含 SBDI 的胶料的抗老化性比 Co/R/HR 体系好,与空白配方相近,可见 SBDI 没有抗降解作用。含 KVDA 的胶料老化性能比空白配方和 Co/R/HR 体系都好,显示出 KVDA 的抗降解性,这归结为三嗪环上对苯二胺基 R 基团的存在。像预期的那样,TMQ 抗降解性最好。不推荐使用KVDA 和 SBDI 代替目前轮胎带束层胶料中的防老剂,但 KVDA 和 SBDI 对胶料老化后物理性能无不利影响(而 Co/R/HR 体系有不良影响)这一点是很明显的。

最后报告的是 KVDA 和 SBDI 用作橡胶与镀锌钢丝粘合增进剂的研究。在这种粘合体系中,KVDA 和 SBDI 只是用来取代钴盐,配方中仍必须使用间苯二酚和 HMMM。配方如表 6 所示。

以 KVDA 替代钴盐的结果是硫化时间长,物理性能相当,但抗撕裂性能大幅度提

表 5 含不同粘合增进剂体系的钢丝带束层
胶料老化前后物理性能对比

项 目	空白	防老剂 TMQ	Co/ R/HR	KVDA	SBDI
老化前物理性能					
100%定伸应力,MPa	3.58	2.82	4.27	3.38	3.10
200%定伸应力,MPa	9.85	8.61	10.75	9.23	9.03
300%定伸应力,MPa	16.54	14.74	17.57	15.85	15.64
拉伸强度,MPa	24.60	24.74	21.29	23.49	22.87
扯断伸长率,%	440	460	360	430	430
邵尔 A 型硬度,度	70	65	77	68	68
70℃×2w 老化后保持率,%					
100%定伸应力	102	124	84	98	-96
200%定伸应力	105	124	87	104	98
300%定伸应力	104	119	—	101	99
拉伸强度	84	83	64	88	85
扯断伸长率	84	83	65	88	86
邵尔 A 型硬度变化,度	0	5	-3	4	2
100℃×3d 老化后保持率,%					
100%定伸应力	88	137	61	94	78
200%定伸应力	92	137	51	99	73
300%定伸应力	—	122	—	95	--
拉伸强度	58	84	31	67	46
扯断伸长率	64	76	64	72	67
邵尔 A 型硬度变化,度	-3	7	-3	1	-4

表 6 与镀锌钢丝粘合含不同粘合增进剂的
胶料配方及其性能对比

配方与性能	0.5 份 Co (22.5%Co) +R/HMMM	1.0 份 KVDA+R /HMMM
KVDA	0	1.0
钴盐(22.5%Co)	0.5	0
硫化仪数据(145℃)		
M _H -M _L ,dN·m	55.1	49.0
t ₅₁ ,min	5.26	6.33
t ₅₀ ,min	9.43	13.48
t ₉₀ ,min	19.11	20.42
145℃硫化至 t ₉₀ (1+10%)		
100%定伸应力,MPa	3.79	3.45

续表 6

配方与性能	0.5 份 Co (22.5%Co) + R/HMMM	1.0 份 KVDA+R /HMMM
200%定伸应力, MPa	9.03	8.21
300%定伸应力, MPa	15.51	14.07
拉伸强度, MPa	22.24	22.62
扯断伸长率, %	410	460
邵尔 A 型硬度, 度	75	74
撕裂强度(C型), $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	66.5	87.5
ASTM 粘合试验(121℃, 帘线结构 7×7)		
老化前		
粘合力, N	640	820
覆胶率, %	40	75
145℃×4h 老化后		
粘合力, N	430	690
覆胶率, %	25	90

注:基本配方为:SMR 5CV 100.0;炭黑 45.0;白炭黑 25.0;环烷油 10.0;硬脂酸 1.0;氧化锌 5.0;氧化铅 5.0;间苯二酚 1.4;HMMM 1.4;硫黄 2.5;促进剂 CBS 0.6;促进剂 DTD 0.8。

高,粘合性能也提高:不但抽出力增高,而且钢丝的覆胶率也有很大提高。在 145℃平板硫化机上老化 4h 可以反映胶带拼接并再硫化后粘合的有效性,也可以反映输送带生产配方(如上所述配方)常出现的过硫化情形下粘合的有效性。

3 结论

实验室试验证明,以 KVDA 和 SBDI 替代钴盐和钴盐/间苯二酚/HMMM 等钢丝与橡胶粘合体系是可行的, KVDA 和 SBDI 显示出比钴盐体系更佳的粘合水平和覆胶率,可与三组分的 Co/R/HR 体系相媲美。这些化学上稳定的单组分体系,用量为 1.0—2.0 份,不管混炼温度高或低都容易混入胶料中。钴盐对胶料的热老化性能有不利影响,而 SBDI 和 KVDA 对老化性能无害,事实上 KVDA 对胶料还有一定的防老化作用,因此可采用 KVDA 或 SBDI 并加大硫黄用量,以提高胶料的定伸应力和硬度而不牺牲老化后的物理性能。在要求与镀锌钢丝粘合的场合, KVDA 和 SBDI 也可以有效地替代钴盐。三组分的 KVDA/间苯二酚/HMMM 体系比钴盐/间苯二酚/HMMM 对比体系的粘合水平和覆胶率都要好。

参考文献(略)

译自《1994 年国际橡胶会议论文集
第 3 集》, 344—351

国内消息

桂林轮胎厂研制成功载重轮胎硫化微机控制系统

桂林南方橡胶国际有限公司桂林轮胎厂于 1995 年年初将自己研制成功的“TLK-1 轮胎硫化微机控制仪”安装在两台硫化机上,并与上位机组集成散式二级网络控制系统,经 5 个月的运行,证明其可靠性及功能均达到较高的水平。这种以微电脑芯片为中心的先进智能控制仪器,可取代目前硫化机上用的“三针仪”和机械程序控制器,对轮胎的整

个硫化过程实行智能控制。仅目前该厂开发出的 9515 版就有 16 种功能,是当前国内硫化机硫化条件控制领域里的一项重大科技突破,具有广阔发展前景。由于该硫化控制仪体积小,安装方便,可在基本不停产的情况下对机台进行改造。另外,由于这项技术已趋于成熟,会加快硫化机的改造速度。

硫化机实行微机控制,可以提高轮胎产品质量,降低能耗,具有极高的经济效益和社会效益。据有关数据表明,实行微机控制可提高轮胎产量 8%—15%,降低能耗 20%。

(桂林南方橡胶国际有限公司桂
林轮胎厂 赵智斌供稿)