

硫黄用量对钢丝帘布胶性能的影响

蒋泽权

(双钱集团上海轮胎研究所有限公司, 上海 200245)

摘要:研究硫黄用量对钢丝帘布胶性能的影响。结果表明:随着硫黄用量的增大,钢丝帘布胶的 M_n 增大、定伸应力呈增大趋势、拉伸强度和拉伸伸长率呈减小趋势;钢丝粘合强度和附胶量随着硫黄用量的增大先增大后减小,且存在一个最佳用量范围。

关键词:硫黄;钢丝帘布胶;粘合性能

中图分类号:TQ336.1;TQ330.38⁺5 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2016)10-0608-03

钢丝帘线/硫化胶复合材料性能是由橡胶基体、粘合界面及钢丝增强相共同决定的,因此复合材料的疲劳寿命是由三者最薄弱的环节决定,轮胎在使用过程中,破坏较多发生在基体橡胶相和粘合界面层。破坏发生在橡胶相归因于橡胶基体物理性能差,耐疲劳性能差,基体橡胶发生疲劳破坏;破坏发生在界面层则是由于粘合界面的强度低,粘合稳定性不足。二者最终都将导致钢丝帘线/硫化胶复合材料失效,直接影响着钢丝帘线/硫化胶制品的应用价值和使用安全性^[1]。

在轮胎中钢丝与橡胶要想获得良好的粘合效果,要求其具有较高的橡胶基体相强度及粘合界面强度,即需要橡胶与硫黄的硫化反应、铜与硫黄的粘合反应保持平衡,而作为主反应物的硫黄用量对这些平衡反应的动力学起着重要的影响。

本工作主要研究硫黄用量对胶料硫化特性、物理性能及钢丝粘合性能等的影响。

1 实验

1.1 原材料

天然橡胶(NR),RSS3[#],泰国进口产品;炭黑N375,上海卡博特化工有限公司产品;其他原材料均为橡胶工业常用品。

1.2 试验配方

NR 100,炭黑N375 45,氧化锌 8,防老剂

4020 3.5,其他 19.1,硫黄 变量。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,广东湛江机械厂产品;QLBD型平板硫化机,湖州橡胶机械厂产品;H10KS型电子拉力机,美国Hounsfield公司产品;XQ250型拉力试验机,上海非金属试验机厂产品;ST-CN型热空气老化箱,南通宏达试验仪器有限公司产品;MDR2000型硫化仪和MV2000 E型门尼粘度计,美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 试样制备

生胶在开炼机上按常规工艺进行混炼,依次加入小料,待混炼均匀后薄通6次下片备用。混炼胶在硫化仪上测定硫化曲线,并在平板硫化机上硫化,硫化条件为150℃/15 MPa×30 min。

1.5 性能测试

胶料的各项性能均按相应的国家标准进行测试。热氧老化在100℃的热空气老化箱内进行,除钢丝抽出力试验的老化时间为48 h外,其他物理性能中的老化时间均为24 h。

2 结果与讨论

2.1 硫黄用量对胶料硫化特性的影响

硫黄用量对胶料硫化特性的影响如表1所示。

从表1可以看出,随着硫黄用量的增大,胶料的焦烧时间 t_5 和 t_{35} 均呈现缩短趋势,而 M_n 呈逐渐增大趋势,即胶料粘度升高。这主要是因为随着硫黄用量的增大,混炼或停放过程中混炼胶产生的轻度交联程度增大,焦烧时间逐渐缩短,混炼胶模

作者简介:蒋泽权(1987—),男,浙江上虞人,双钱集团上海轮胎研究所有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎橡胶配方的研究工作。

表1 硫黄用量对胶料硫化特性的影响

项 目	硫黄用量/份						
	3	4	5	5.5	6	7	8
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	88.6	86.4	93.4	92.5	84.2	86.6	88.5
门尼焦烧时间(125 ℃)/min							
t_5	15.9	13.7	13.9	14.2	15.8	15.2	14.0
t_{35}	21.0	21.4	18.2	18.4	19.3	19.0	18.5
硫化仪数据(150 ℃×60 min)							
M_L /(dN·m)	5.40	5.06	5.52	5.44	4.79	4.86	4.91
M_H /(dN·m)	50.94	54.56	58.37	61.94	60.82	61.02	62.18
t_{10} /min	4.70	4.73	4.32	4.31	4.19	4.05	3.99
t_{90} /min	9.85	10.09	9.80	10.22	10.24	10.64	10.44

量增大,门尼粘度升高;随着硫黄用量的增大,形成的单硫及多硫交联键数量增多,交联密度增大,导致硫化胶模量增大, M_H 逐渐增大。

2.2 硫黄用量对胶料物理性能的影响

硫黄用量对胶料物理性能的影响如表2所示。

从表2可以看出,随着硫黄用量的增大,10%,50%和100%定伸应力均呈增大趋势,这是因为硫黄用量增大后,硫化胶中交联密度也随之增大,从而使交联点间的相对分子质量减小,这不利于大分子链段的热运动和应力传递。与老化前相比,

表2 硫黄用量对胶料物理性能的影响

项 目	硫黄用量/份						
	3	4	5	5.5	6	7	8
密度/(Mg·m ⁻³)	1.164	1.167	1.169	1.169	1.174	1.176	1.175
邵尔A型硬度/度	79	82	83	85	85	85	85
10%定伸应力/MPa	1.26	1.38	1.62	1.79	1.70	1.70	1.58
50%定伸应力/MPa	2.76	2.86	3.73	3.55	3.92	4.11	3.98
100%定伸应力/MPa	5.11	5.37	6.88	6.68	7.50	7.84	7.64
300%定伸应力/MPa	18.18	20.39	21.48	21.20	22.63	—	23.70
拉伸强度/MPa	24.33	24.73	23.83	23.09	22.67	22.48	23.91
拉断伸长率/%	412	374	339	322	301	280	309
拉断永久变形/%	18	22	22	20	22	25	28
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	87	50	43	44	38	42	45
100 ℃×24 h老化后							
邵尔A型硬度/度	86	86	88	88	89	89	89
10%定伸应力/MPa	1.84	1.97	2.58	2.70	2.69	2.45	2.57
50%定伸应力/MPa	4.35	4.62	5.55	6.29	6.12	6.00	6.37
100%定伸应力/MPa	8.34	8.99	10.80	11.53	11.83	11.96	12.52
拉伸强度/MPa	20.60	19.49	17.91	17.23	17.42	16.58	14.22
拉断伸长率/%	242	223	167	152	143	135	111
拉断永久变形/%	10	10	10	8	8	8	8
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	48	35	38	35	27	30	28

老化后的10%,50%和100%定伸应力均有不同程度的增幅,这是因为热氧老化使硫化胶的交联密度提高,与增加硫黄用量一样,交联点间的相对分子质量减小,导致大分子链段的热运动能力减小和应力传递困难,宏观表现即为定伸应力增大。

从表2还可以看出,随着硫黄用量的增大,胶料老化前后的拉伸强度和拉断伸长率均呈逐渐减小趋势,这是由于硫黄用量较小时,形成的交联网络以单硫键或双硫键为主,因此强度高,而当硫黄用量增大时,交联密度随之增大,交联点间相对分子质量减小,这不利于链段的热运动和应力传递,同时有效网链数也减小,网链不能均匀承载,易集中于局部网链上而使拉伸强度下降。

2.3 硫黄用量对钢丝粘合性能的影响

硫黄用量对胶料与钢丝抽出力及附胶率的影响如图1所示。

从图1(a)可以看出,随着硫黄用量的增大,胶料老化前的抽出力先增大后减小,其中在5~6份

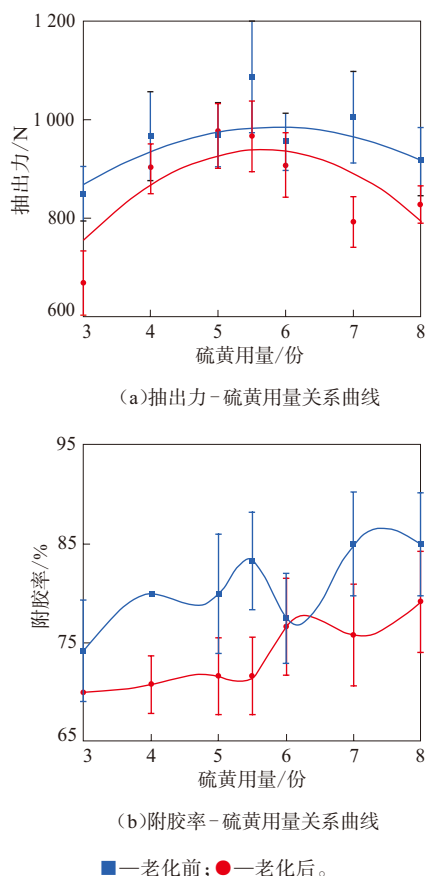


图1 硫化用量对胶料与钢丝抽出力及附胶率的影响

时出现了最大值。这是因为在硫化过程中,钢丝帘线表面粘合反应速率远大于橡胶基体的交联反应。当硫黄用量不足时,靠近界面的橡胶基体中的硫黄迁移到界面层参与粘合反应,而受到橡胶基体硫化形成的交联网络的阻碍,远离界面的橡胶基体的硫黄向界面的扩散迁移受阻,引起靠近粘合界面处橡胶基体硫黄不足,进而导致这部分橡胶硫化不完全,形成力学强度较低的薄层,在抽出过程中,破坏较多发生在这部分薄弱的橡胶层,抽出力减小。当硫黄用量增大到一定程度后,界面层中 Cu_xS 转化为 CuS ,形成过厚界面粘结层,进而形成硬的脆性界面粘结层,粘结层强度降低,静态粘合性能差,形成的脆性表层受到较小的应力应变就已脱层,粘合界面的稳定性能较差。

从图1(b)可以看出,附胶率随着硫黄用量的增大而呈增大趋势,这是因为随着硫黄用量的增

大,迁移到界面层参与粘合反应的硫黄量也增多,界面层增厚,强度也相应提高,因此在钢丝抽出时的附胶率也随之增大。

从图1还可以看出,与老化前胶料相比,老化后胶料除5份硫黄用量外,与钢丝的抽出力有所减小,而所有点的附胶率均减小。

硫黄用量对胶料老化前后抽出力保持率的影响如图2所示。

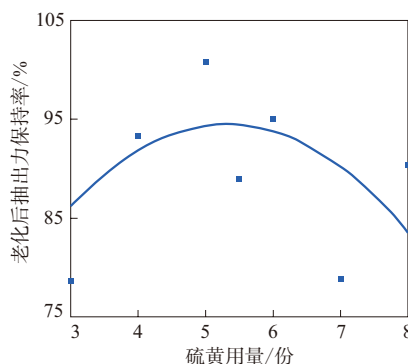


图2 硫黄用量对胶料老化后抽出力保持率的影响

从图2可以看出,随着硫黄用量的增大,胶料的老化后抽出力保持率先增大后减小,在5份左右处达到最大值。这可能是因为随着硫黄用量的增大,游离硫也相应有所增加,在老化过程中,这些游离硫的存在有效弥补了老化过程中多硫键和 Cu_x-S 的破坏,而在5份硫黄用量处的老化后抽出力甚至超过了老化前抽出力,这可能是弥补过程超越了破坏过程,使得抽出力明显增大。

3 结论

胶料的 M_n 值随着硫黄用量的增大而增大;定伸应力随着硫黄用量的增大而呈增大趋势;拉伸强度和拉断伸长率随着硫黄用量的增大而呈减小趋势;钢丝帘线抽出力和附胶率随着硫黄用量的增大而先增大后减小,并存在一个最佳用量范围:硫黄的最佳用量为5~6份。

参考文献:

- [1] 马明强. 子午线轮胎中的钢丝帘线/橡胶界面结构及其动态演变[D]. 青岛:青岛科技大学,2013.

收稿日期:2016-04-16