

偶联剂TESPT、钴盐和异戊橡胶/白炭黑湿法胶对天然橡胶-钢丝粘合胶性能的影响

张琳^{1,2}, 王玉海^{1,2}, 刘震^{1,2}

(1. 怡维怡橡胶研究院有限公司, 山东 青岛 266045; 2. 青岛市轮胎新材料重点实验室, 山东 青岛 266045)

摘要: 考察偶联剂TESPT(以下简称TESPT)、钴盐和异戊橡胶/白炭黑湿法胶(以下简称IR湿法胶)对天然橡胶(NR)-钢丝粘合性能的影响。结果表明:在间-甲体系粘合胶中,新癸酸钴能缩短粘合胶的门尼焦烧时间、增大硫化速度,使硬度和定伸应力显著增大,抗撕裂性能、压缩生热和动态性能变差;在间-甲-白体系粘合胶中,钴盐对硫化特性的影响与间-甲体系一致,对物理性能的影响小于间-甲体系;对NR-钢丝粘合性能,钴盐对间-甲体系粘合胶起到明显增强效果,对间-甲-白体系作用不明显;TESPT能改善粘合胶的加工性能和动态性能,对老化后的粘合胶-钢丝粘合强度不利;并用IR湿法胶的粘合胶加工性能和动态性能优异,物理性能稍差,粘合性能不弱于加入钴盐的间-甲-白体系,整体优于间-甲体系。

关键词: 天然橡胶; 钢丝; 偶联剂; 钴盐; 异戊橡胶; 粘合性能

中图分类号: **文献标志码:** B **文章编号:** 1006-8171(2018)00-0000-00

在轮胎工业中,橡胶-钢丝粘合胶的粘合体系主要包括间-甲-白体系、间-甲-钴体系和钴盐高硫体系等,这些体系由间苯二酚给予体、亚甲基给予体、白炭黑和有机钴盐等组成^[1-2]。国内外对几种粘合体系进行了多方面研究,如各组分间的作用机理、间-甲两组分的种类及用量、硫黄/促进剂配比、橡胶和炭黑品种的影响等^[3-4]。

白炭黑作为间-甲-白粘合体系的组分之一,其粒子小、比表面积大、结构度高、表面活性基团多,具有极强的吸附作用。白炭黑在促进橡胶与钢丝粘合方面有下面几个作用:(1)吸附胶料中的游离水在其表面形成化合态水,避免水对粘合面的破坏;(2)白炭黑表面的极性基团吸附促进剂,延缓硫化,为粘合反应提供足够的时间,增强胶料的渗透性;(3)白炭黑表面呈弱酸性的硅烷醇结构催化生成间-甲粘合树脂^[5-6]。

本工作主要考察钴盐在间-甲和间-甲-白粘合体系中对天然橡胶(NR)-钢丝粘合胶性能的影响,偶联剂TESPT(以下简称TESPT)对NR-钢丝粘合胶性能影响,异戊橡胶(IR)/白炭黑湿法

胶(以下简称IR湿法胶)对粘合胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, SMR10, 马来西亚产品; IR70湿法胶, 怡维怡橡胶研究院有限公司产品; 炭黑N326, 卡博特(中国)投资有限公司产品; 白炭黑I65MP, 确成硅化学有限公司产品; TESPT{双-[3-(三乙氧基硅)丙基]-四硫化物}和亚甲基给予体RA-65, 常州曙光化工有限公司产品; 间苯二酚-甲醛树脂SL3022, 华奇化工有限公司产品; 氧化锌, 大连氧化锌厂产品; 防老剂4020, 江苏圣奥化学科技有限公司产品; 防老剂RD, 山东尚舜化工有限公司产品; 不溶性硫黄OT20, 美国伊士曼化工公司产品; 促进剂DZ, 山东尚舜化工有限公司产品; 3+9+15×0.22+0.15钢丝帘线, 中国贝卡尔特钢帘线有限公司产品。

1.2 主要仪器与设备

XSM-1/10-120型密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; XK-160型两辊开炼机, 上海双翼橡塑机械有限公司产品; XLB-D600×600型平板硫化机, 浙江湖州东方机械有限公司产品; AI-3000型橡胶拉伸试验机, 高铁检测仪器

作者简介: 张琳(1984—), 男, 山东临朐人, 怡维怡橡胶研究院有限公司工程师, 硕士, 主要从事橡胶与骨架材料粘合、电子辐照技术应用及乘用车配方研究工作。

(东莞)有限公司产品;MV2000型门尼粘度仪和MDR3000型流变仪,美国阿尔法科技有限公司产品;橡胶压缩生热机和回弹性测试仪,中国台湾高铁检测仪器公司产品;邵尔A型硬度计,上海六菱仪器厂产品;ARES-G2型旋转流变仪,美国TA公司产品。

1.3 试样制备

1.3.1 配方

试验配方如表1所示,1[#]和2[#]配方考察间-甲粘合体系下,新癸酸钴对粘合胶性能的影响;3[#]—7[#]配方对间-甲-白粘合体系下TESPT、钴盐和IR湿法胶对粘合胶性能的影响。

表1 试验配方

项 目	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
NR(SMR10)	100	100	100	100	100	100	73
IR70湿法胶 ¹⁾	0	0	0	0	0	0	44.36
炭黑N326	63	63	48	48	48	48	48
白炭黑165MP	0	0	15	15	15	15	0
TESPT	0	0	0	1.2	0	0	0
新癸酸钴	0	0.60	0	0	0.60	0	0
硼酰化钴	0	0	0	0	0	0.60	0
SL3022	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
RA-65	3	3	3	3	3	3	3
其他 ²⁾	18.85	18.85	18.85	18.85	18.85	18.85	18.85
合计	186.1	186.7	186.1	187.3	186.7	186.7	188.4

注:1)IR70湿法胶组分为IR70 100,白炭黑165MP 55, TESPT 5.5,防老剂4020 2;2)包括氧化锌、硬脂酸、防老剂、硫黄和促进剂等。

1.3.2 混炼胶

粘合胶分三段混炼,均在密炼机中进行,填充因数均为0.7,具体工艺如下:

一段混炼:NR $\xrightarrow{30s}$ 2/3炭黑和白炭黑 $\xrightarrow{60s}$ 剩余炭黑和白炭黑 $\xrightarrow{60s}$ 清扫 $\xrightarrow{100s}$ 排胶;一段混炼胶在开炼机上过辊3遍后下片,辊距为2 mm,并于室温下停放8 h后进行下一段混炼。

二段混炼:一段混炼胶 $\xrightarrow{30s}$ 小料 $\xrightarrow{50s}$ 清扫 $\xrightarrow{60s}$ 清扫 $\xrightarrow{60s}$ 排胶;二段混炼胶在开炼机上过辊3遍后下片,辊距为2 mm,并于室温下停放8 h后进行下一段混炼。

三段混炼:二段混炼胶 $\xrightarrow{30s}$ 硫黄和促进剂 $\xrightarrow{40s}$ 清扫 $\xrightarrow{40s}$ 清扫 $\xrightarrow{40s}$ 排胶;三段混炼胶在开炼机上薄通,打3遍三角包,2 mm辊距下过辊3遍下片,室温下停放8 h后制样硫化。

1.4 性能测试

粘合胶各项性能测试均按国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 混炼胶性能

表2为粘合胶的门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化特性测试数据。由表2可知:在间-甲粘合体系粘合胶中加入新癸酸钴后,粘合胶的门尼粘度稍有增大,门尼焦烧时间缩短,硫化速度和 $F_{\max}$ 均显著增大;在间-甲-白粘合体系粘合胶中使用TESPT可明显改善粘合胶的加工性能,粘合胶的门尼粘度减小,门尼焦烧时间延长,硫化特性相差不大,只是 $F_{\max}$ 略有增大;钴盐对间-甲-白体系粘合胶的门尼粘度影响不大,对粘合胶硫化的促进作用更为显著;粘合胶中加入硼酰化钴后门尼焦烧时间和 t_{90} 均明显缩短;因为IR70湿法胶具有填料分散性好、硅烷化反应较为充分等特点,所以并用IR70湿法胶的粘合胶加工性能明显改善,门尼粘度较小。

2.2 硫化胶性能

2.2.1 物理性能

表3为硫化胶物理性能。由表3可知:间-甲体系和间-甲-白体系粘合胶在加入钴盐后,粘合胶的撕裂强度明显减小,拉伸强度基本不:影响。在间-甲-白体系中,硼酰化钴对粘合胶撕裂性能的影响明显大于新癸酸钴;TESPT的使用提高了粘合胶中白炭黑的分散性,使粘合胶撕裂性能下降, TESPT增强了白炭黑与聚合物间的相互作用,使粘合胶定伸应力增大;IR的拉伸强度和撕裂强度比NR差,因此并用IR湿法胶的粘合胶拉伸强度和撕裂强度低,但由于IR湿法胶填料分散好、硅烷化较为充分,其定伸应力大于未加TESPT的间-甲-白体系粘合胶。钴盐能增大粘合胶的 $F_{\max}$, $F_{\max} - F_L$ 反应粘合胶的硫化程度,与粘合胶的硬度有一定的对应关系,硬度测试结果也证明了这一点,钴盐的使用,能增大粘合胶的硬度,钴盐对间-甲体系粘合胶的硬度影响更大。

2.2.2 动态性能

2.2.2.1 压缩生热性能

表4为硫化胶压缩生热性能测试结果。压缩生热性能主要与粘合胶中填料的分散状态及聚合物

表2 混炼胶性能

项 目	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	62.10	65.00	73.80	70.40	72.70	73.80	65.60
门尼焦烧时间(125 °C)/min							
t_5	19.2	18.7	21.8	24.0	22.3	20.9	21.8
t_{35}	24.9	24.2	31.1	32.5	30.2	28.3	29.4
$t_{35}-t_5$	5.7	5.5	9.7	8.5	7.9	7.4	7.6
硫化特性(165 °C)							
$F_L/(dN \cdot m^{-1})$	2.46	2.58	2.81	2.60	2.66	2.79	2.52
$F_{max}/(dN \cdot m^{-1})$	27.51	32.69	26.80	27.38	27.80	27.97	26.33
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m^{-1})$	25.05	30.11	23.99	24.78	25.14	25.18	23.81
t_{10}/min	1.24	1.28	1.45	1.75	1.60	1.58	1.51
t_{90}/min	8.04	6.15	9.59	9.57	7.48	7.38	8.61

表3 硫化胶基本物理性能

项 目	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
密度/(g · cm ⁻³)	1.186	1.193	1.202	1.200	1.201	1.202	1.197
邵尔A型硬度/度							
23 °C	73	76	73	73	74	74	72
60 °C	72	75	72	72	73	73	71
100%定伸应力/MPa	5.0	6.3	5.0	5.5	5.2	5.3	5.5
200%定伸应力/MPa	12.3	14.2	12.4	13.1	12.1	12.4	13.3
300%定伸应力/MPa	19.9	21.2	20.0	20.5	19.1	19.3	20.6
补强指数(300%定伸应力/100%定伸应力)	3.98	3.37	4.00	3.73	3.67	3.64	3.75
拉伸强度/MPa	24.2	24.4	24.9	25.0	25.1	24.5	22.7
拉断伸长率/%	374	347	395	372	402	391	330
撕裂强度(直角型试样)/(kN · m ⁻¹)	44	37	85	63	76	45	42
回弹值/%							
23 °C	50.5	46.7	49.9	49.4	46.6	46.6	51.1
60 °C	61.4	58.0	61.4	61.8	59.4	58.7	64.2

表4 硫化胶压缩生热性能

项 目	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
压缩生热性能 ¹⁾							
试样底部温度/°C	83.6	85.9	85.2	93.2	86.6	84.8	82.8
试样底部温升/°C	28.6	30.9	30.2	28.2	31.6	29.8	27.8
永久变形/%	5.60	6.20	7.00	5.50	6.40	6.30	5.40
动态性能							
损耗因子(tanδ)最大值	0.166 4	0.181 8	0.153 7	0.142 3	0.149 9	0.155 2	0.136 9
tanδ最大值时的应变(ε)/%	6.21	6.21	6.21	6.21	6.21	4.92	6.21
ε为0.5%时的tanδ	0.081 2	0.083 7	0.078 3	0.068 5	0.074 8	0.083 0	0.069 3
ΔG' ²⁾ /MPa	4.99	7.75	4.15	4.66	4.97	6.98	4.89

注:1)压缩生热试验条件为试验温度 55 °C,载荷 1 MPa;2) $\Delta G' = G'_1 - G'_2$ (G'_1 和 G'_2 分别对应0.1%和60%的ε)。

交联网络有关。由表4可知,添加TESPT和并用IR湿法胶的粘合胶压缩生热较低,这主要是由于白炭黑经TESPT改性后在粘合胶内具有更好的分散性和更强的聚合物-填料相互作用。钴盐增大了粘合胶的交联程度,使间-甲体系粘合胶的生热增大,而

在间-甲-白体系粘合胶中,钴盐对 $F_{max}-F_L$ 的影响较小,故对粘合胶压缩生热性能影响较小。

2.2.2.2 动态应变性能

在60 °C和10 Hz下使用转矩流变仪对硫化胶进行应变扫描测试,得到tanδ-ε的关系曲线如

图1所示。由图1可知,相比纯炭黑粘合胶而言,并用15份白炭黑后,粘合胶的 $\tan\delta$ 有所降低,这是由于白炭黑与炭黑并用,降低了填料网络结构,粘合胶滞后损失减小,动态性能变好^[7]。

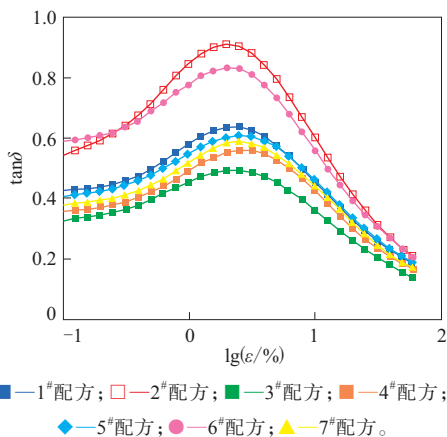


图1 硫化胶 $\tan\delta$ - ϵ 关系曲线

2.2.3 粘合胶-钢丝粘合性能

粘合胶-钢丝粘合性能通过测试单根钢丝从粘合胶中的抽出力进行评价。分别对正常粘合胶、100℃下热氧老化72 h后粘合胶、质量分数为0.1盐水老化7 d后粘合胶、70℃和98%湿度下老化7 d后粘合胶进行钢丝抽出试验,得到的粘合强度测试结果见表5。由表5可知:间-甲粘合体系粘合胶中,加入新癸酸钴能明显提高粘合胶-钢丝的粘合强度,且老化后粘合胶-钢丝的粘合强度总体稍有提高;在间-甲粘合体系基础上,加入白炭黑后,粘合胶-钢丝的粘合强度也明显提高;间-甲-白体系中加入TESPT后,粘合胶-钢丝粘合强度降低,老化后粘合胶-钢丝粘合强度也出现降低趋势。相比于间-甲体系中钴盐对粘合胶-钢丝粘合强度的增强效果,在间-甲-白粘合体系中加入钴盐后,粘合胶-钢丝粘合强度有降低的趋势,而且使用硼酰化钴的粘合胶-钢丝粘合强度下降更为明显;对老化后的粘合性能,钴盐能起到与在间-甲体系粘

合胶中相同的增强效果。并用IR湿法胶的粘合胶-钢丝粘合性能并不弱于加入钴盐的间-甲-白体系粘合胶,整体上要优于间-甲体系的粘合胶-钢丝粘合性能。同时,由于湿法胶特殊的制备工艺,保证了IR湿法胶中TESPT与白炭黑表面的硅烷醇基团非常充分的硅烷化反应,弱化了其对粘合性能的不利影响。

3 结论

(1) 钴盐能明显缩短粘合胶的门尼焦烧时间、增大硫化速度,使硬度和定伸应力显著提高,抗撕裂性能、压缩生热以及动态性能变差,这些影响对间-甲体系粘合胶的效果要大于间-甲-白体系粘合胶。

(2) TESPT仅优化粘合胶的加工性能和动态性能,对粘合胶基本物理性能影响不大,对粘合胶-钢丝粘合性能,尤其是老化后的粘合性能不利。IR湿法胶中TESPT保证了其与白炭黑表面的硅烷醇基团充分的硅烷化反应,使其对粘合胶-钢丝粘合性能的不利影响减小。

(3) IR湿法胶的并用使得粘合胶的加工性能和动态性能优势明显,物理性能稍弱,粘合胶-钢丝粘合性能不弱于加入钴盐的间-甲-白体系粘合胶,整体上优于间-甲体系粘合胶。

(4) 钴盐对间-甲粘合体系粘合胶-钢丝的粘合性能影响最大,对间-甲-白体系粘合胶无明显作用效果。新癸酸钴和硼酰化钴对间-甲-白体系粘合胶-钢丝粘合性能的影响更多体现在老化后粘合性能上,无整体优势。

致谢: 怡维怡橡胶研究院有限公司分析测试中心及部门同事对工作给予大力支持表示感谢。

参考文献:

- [1] Ooij W J V. Fundamental Aspects of Rubber Adhesion to Brass-plated Steel Tire Cords[J]. Rubber Chem. and Technol.,

表5 粘合胶-钢丝粘合强度

$\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	7 [#]
粘合胶-钢丝粘合强度	62.9	71.6	72.2	71.9	70.5	68.7
老化后粘合胶-钢丝粘合强度						
100℃×72 h老化后	57.4	59.0	60.7	54.6	64.4	57.6
质量分数0.1盐水浸泡7 d后	56.0	59.2	61.3	56.7	62.5	63.7
70℃和98%湿度下老化7 d后	55.7	54.9	63.2	59.5	57.8	59.7

- 1979, 52 (3) : 605.
- [2] Ooij W J V. Mechanism and Theories of Rubber Adhesion to Steel Tire Cords[J]. An Overview, 1984, 57 (3) : 421.
- [3] 彭俊彪, 谢斌. 不同粘合体系对载重子午线轮胎钢丝帘布胶粘合性能的影响[J]. 轮胎工业, 2016, 36 (9) : 533-537.
- [4] 傅国娟, 马明强, 史新妍. 疲劳次数对钢丝帘线/橡胶粘合性能的影响[J]. 橡胶工业, 2016, 63 (4) : 206-210.
- [5] Kaelble D H. Rheology of Rdhesion[J]. Rubber Chem. and Technol., 1972, 45 (6) : 1604.
- [6] Ooij W J V. Mechanism of Rubber-Brass Adhesion, Part 1: X-ray Photo Electron Spectroscopy Study of the Rubber-to-Brass Interface[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1997, 30 (10) : 739.
- [7] 王梦蛟. 填充聚合物-填料和填料-填料相互作用对填充硫化胶动态力学性能的影响[J]. 轮胎工业, 2000, 20 (11) : 670-677.
- 收稿日期: 2017-07-24