

用后硫化稳定剂部分代替硼酰化钴对钢丝帘线与橡胶粘合性能的影响

Murshid Hasam *et al.* 著 盖雪峰译 涂学忠校

随着轮胎技术的发展,在大多数发达国家,子午线轮胎已占轮胎市场的90%—95%。钢丝帘线已成为子午线轮胎最好的胎体和带束层骨架材料。钢丝帘线具有很多优点,比如:较高的强力、模量,较长的疲劳寿命,较低的伸长率以及较好的耐久性等,所有这些性能都优于市场上现有的其它轮胎帘线。但是由于钢丝帘线和胶料的物理化学性能差别极大,所以极不容易获得橡胶与钢丝帘线之间良好的粘合。为了增强粘合,许多促进剂和粘合增进剂被投入市场,但是在不同的老化条件下,特别是高温下,它们大多不能保持牢固的粘合。这一问题在某些条件下更为严重:例如,在印度这样的国家里,往往是由于超载、路面不平、高湿度和高温;在发达国家,则由于高速行驶使轮胎生热过高并逐渐导致钢丝帘线与橡胶剥离。问题更严重的是,当裂口在轮胎内扩展时,由于湿气、水分和灰尘等循着这些裂口侵入,最终影响了橡胶与钢丝帘线之间的粘合。尽管在一般条件下,以及在盐老化或蒸汽老化,甚至在高温老化条件下,仅仅使用硼酰化钴就可以保持良好的粘合,但是,为了使胶料在无氧老化条件下也能保持良好的物理性能和与钢丝帘线良好的粘合性能,有必要使用一种像后硫化稳定剂(PVS)那样能够形成适宜网状结构的化合物,如:二水合六亚甲基-1,6-双硫代硫酸二钠(HTSNa)和双-(三乙氧基甲硅烷丙基)-四硫化物(TESPT)。

此外,由于钴粘合增进剂价格比较昂贵,而且考虑到它供应的连续性,选择一些合适

的物质去代替它是很有必要的。一些引人注意的金属包括镍、铅、锌、锡、铈和锰^[1,2],经检测含有这些金属的体系与镀锌钢丝的粘合性能都没有硼酰化钴那样令人满意^[3,4]。然而只有含镍体系在盐老化条件下对镀黄铜钢丝具有优越性能,但它的主要缺陷是具有毒性。本文的目的是探讨用不同的后硫化稳定剂部分代替钴粘合增进剂,并观察它们对胶料的初始粘合性能和对胶料在无氧老化(过硫)、盐老化及热蒸汽老化条件下粘合力保持率的影响。

1 实验

1.1 原材料

试验用原材料见表1。

1.2 混炼及加工

胶料配方在表2中列出,对比胶料不含粘合增进剂和后硫化稳定剂(PVS)。混炼分两段进行,母胶在容量为225kg的密炼机中进行混炼,密炼机转子为四棱型,并带有两台开放式炼胶机(一台交流电机驱动,另一台直流电机驱动)。将母胶分为13等分,进行终炼胶混炼。促进剂、不溶性硫黄、粘合增进剂、PVS于70℃左右在最后阶段一并加入开炼机(实验室两辊开炼机,33cm×11cm)中进行混炼。在141和191℃下用Rheometer R-100型流变仪测量硫化特性,用于测量应力-应变性能的试样在3个时间下硫化(45min, 3h及6h),以准确模拟无氧老化条件。H粘合试样的帘线埋置深度为15.87mm,并在141℃下硫化45min和3h。

表1 所用原材料

原材料名称	商品名	供应厂商
NR	RMA-4	Kerala(印度)
炭黑	HAF-LS(N326)	Oriental Carbon Co. Ltd. (印度)
N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)-对苯二胺(防老剂 6PPD)	Pilflex-13	Polyolefin Industries Ltd. (印度)
五氟硫酚(塑解剂)	Renacit 7	Bayer (India) Ltd. (孟买)
辛基苯基甲醛树脂	HR-0417	Bakelyte Hylam Ltd. (印度·海德拉巴)
N,N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(促进剂 DCBS)	Vulkacit-DZ	Bayer (India) Ltd. (孟买)
N-氧二亚乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺(促进剂 MBS)	Vulkacit-MOZ	Bayer (India) Ltd. (孟买)
N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(促进剂 CBS)	Vulkacit-CZ	Bayer (India) Ltd. (孟买)
N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(促进剂 TBBS)	Santocure-NS	Monsanto (比利时)
亚甲基给予体	Cohedur-A	Bayer AG. (德国)
间苯二酚与硬脂酸2:1熔融的均相固体	Cohedur-RS	Bayer AG. (德国)
水合二氧化硅	Ultrasil-VN3	Degussa AG. (德国)
不溶性硫黄(20%非污染性环烷油处理)	Oil treated Crystex	Kali Chemicals (德国)
硼酰化钴(粘合增进剂)	ManobondC-16	Manchem Ltd. (英国)
二水合六亚甲基-1,6-双硫代硫酸二钠(HTSNa)	Duralink-HTS	Mansanto Co. (美国)
双-(3-三乙氧基甲基-丙基)-四硫化物	Si-69	Degussa AG. (德国)

钢丝帘线规格:3×0.2mm+8×0.35mm;捻向:SZ;镀层浓度:3g·kg⁻¹;镀层金属含量:65%—70%Cu,30%—35%Zn。其它产品见《印度标准索引》。

1.3 测试

应力-应变性能测试分别按照 ASTM D-412和 D-624在 Zwick-1445试验机上进行,老化前后 H 粘合试验按每个标准试验条件在 Instron 试验机上进行。

应力-应变性能保持率于70℃下在一个多单元老化箱中进行氧老化后测量。正常和过硫试样的老化时间为1,2和4周。

为了观察不同老化条件对橡胶与钢丝帘线粘合性能的影响,我们对 H 粘合试样进行了老化试验,老化条件如下。

(1)NaCl 盐老化。这种老化分别在3个不同浓度(1%,3%和5%)的标准实验室NaCl溶液中进行,试验在25℃下浸泡48h,停放3d后检测。

(2)FeCl₃盐老化。这种老化试验使用标准实验室 FeCl₃(浓度为1%),浓度高于1%的 FeCl₃溶液会严重侵蚀钢丝帘线,从而当从包埋帘线的橡胶中取出钢丝帘线时会使镀层撕脱。这项试验在25℃下进行,浸泡时间为2h,试样停放3d后检测。

(3)蒸汽老化。试验于120℃硫化罐中放置8h,通过压力为3kg·cm⁻²的蒸汽直接加热。老化后,将试样取出停放3d,然后在 Instron 试验机上测 H 粘合力。

2 结果与讨论

2.1 初始和老化后物理性能

不计促进剂种类差异,用不同的后硫化

表2 胶料配方*

组 分	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	B ₁	B ₂	B ₃	C ₁	C ₂	C ₃	D ₁	D ₂	D ₃
促进剂 DCBS	1.0	1.0	1.0	1.0	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
促进剂 TBBS	0	0	0	0	0	0	0	0.8	0.8	0.8	0	0	0
促进剂 CBS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.9	0.9	0.9
硼酰化钴	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
HTSNa	0	0	1.5	0	0	1.5	0	0	1.5	0	0	1.5	0
Si-69	0	0	0	1.5	0	0	1.5	0	0	1.5	0	0	1.5

* 配方中相同组分:NR(RMA-4) 100.0;塑解剂 PCTP 0.1;HAF-LS N326 62.0;芳烃油 8.0;硬脂酸 0.3;氧化锌 9.0;防老剂6PPD 2.0;沉淀法白炭黑 5.0;RF 树脂 3.0;粘合剂 RS 3.5;粘合剂 A 2.3;不溶性硫黄 6.0。

稳定剂部分代替硼酰化钴,其胶料初始应力-应变性能见表3。硼酰化钴和 HTSNa 并用的胶料疲劳寿命最高(见图1)。在过硫(无氧老化)等条件下,含有以上组分的胶料,其物理性能的保持率最好;而含 TESPT 体系的胶料,其大多数性能有所下降。

表3 初始和过硫后样品应力-应变性能

样品号	硫化时间	定伸应力,MPa			拉伸强度 MPa	扯断伸长率 %	撕裂强度 kN·m ⁻¹
		100%	200%	300%			
A ₀	45min	5.2	10.6	15.7	21.0	430	85
	3h	5.6	10.9	13.4	14.8	340	40
	6h	5.8	11.3	—	12.9	280	18
A ₁	45min	6.0	11.2	15.8	20.1	380	100
	3h	6.4	12.0	—	15.6	270	57
	6h	6.7	12.8	—	13.8	220	29
A ₂	45min	5.4	10.8	16.3	20.5	400	99
	3h	5.4	11.2	—	16.0	280	58
	6h	5.9	11.9	—	14.4	240	31
A ₃	45min	6.1	11.5	17.5	20.8	350	105
	3h	6.4	12.6	—	15.1	260	46
	6h	6.9	12.9	—	13.1	210	21
B ₁	45min	5.3	10.4	14.5	20.0	410	96
	3h	5.8	11.3	—	15.3	260	54
	6h	5.9	11.8	—	13.2	220	29
B ₂	45min	4.6	9.2	14.6	21.0	420	87
	3h	5.2	10.8	15.8	16.1	300	54
	6h	5.7	11.6	—	13.7	260	24
B ₃	45min	5.4	10.6	16.0	12.1	400	102
	3h	5.9	11.9	—	15.2	280	49
	6h	6.0	12.0	—	13.0	220	24
C ₁	45min	4.9	9.6	16.2	20.2	350	99
	3h	5.4	10.8	—	15.6	280	50
	6h	5.8	10.7	—	14.0	250	26
C ₂	45min	4.6	9.4	14.5	20.9	440	88
	3h	4.6	10.1	14.9	15.5	310	48
	6h	4.9	10.6	—	13.8	260	26
C ₃	45min	5.2	10.4	16.9	21.9	410	101
	3h	5.7	11.2	—	15.1	270	45
	6h	5.9	11.5	—	12.7	230	21
D ₁	45min	5.0	9.9	15.9	20.7	400	98
	3h	5.4	10.6	—	15.6	290	52
	6h	5.9	10.9	—	13.8	240	24
D ₂	45min	4.8	9.8	15.6	21.4	410	95
	3h	4.9	10.4	14.4	16.1	320	49
	6h	5.1	10.8	—	14.0	260	23
D ₃	45min	5.3	10.3	16.5	21.8	390	99
	3h	5.6	10.9	—	15.5	280	50
	6h	6.0	11.4	—	13.4	230	22

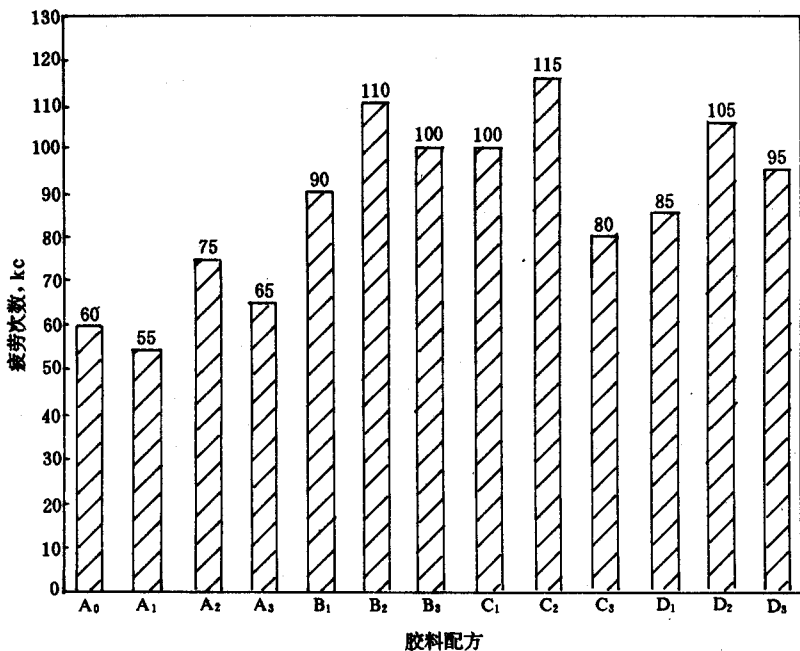


图1 疲劳破坏试验结果

造成以上情况的原因,可能是在硫化反应期间,HTSNa 分子分解后随之把一个或多个六亚甲基-1,6-双硫代基团插入多硫交联键从而形成混合交联键^[5,6]。在过硫时,这些交联键还原成六亚甲基基团,每侧各有一个单硫键的交联键。由于 C—S 键生热低,再进一步断裂是不可能的。因此,聚合物分子链间具有这种键比只有单硫键具有更大的柔性。

其次,在 HTSNa 胶料体系中,由于连接碳氢化合物分子链的硫原子数量较少,这样导致硫化返原的额外网状结构材料形成的可能性较小。TESPT 除具有抗硫化返原性外,还可用作交联剂(平衡硫化体系)^[7,8]。因此,在硫化返原期间它可以提供新的交联键。但是,它没有 HTSNa 那么大的效力,特别是对于含有较高硫黄的胶料。含促进剂 DCBS、硼酰化钴和 HTSNa 的胶料,其老化后应力-应变性能和定伸应力的保持率最好。

2.2 老化前后粘合性能

老化前后 H 粘合强度见表4。显而易见,不同粘合增进剂和 PVS 并用的胶料,其粘合强度显著提高。其中粘合强度最高的是含有

促进剂 DCBS 的胶料。促进剂 DCBS 可以提供最长的门尼焦烧时间(见图2),这样在胶料起硫前,钢丝帘线完全被橡胶所浸润,从而提高了粘合强度。

(1)NaCl 盐老化。在25℃不同浓度(1%, 3%和5%)的 NaCl 溶液中进行盐老化后,与单用硼酰化钴或硼酰化钴与 HTSNa 并用的胶料相比,含有 TESPT 的胶料粘合强度大多发生急剧下降(见表4)。在盐老化后,除促进剂 DCBS 外,对于其它促进剂,在正常和过硫条件下,单用硼酰化钴比硼酰化钴与 HTSNa 并用粘合性能要稍好些;对于促进剂 DCBS,尤其在过硫条件下,硼酰化钴与 HTSNa 并用比硼酰化钴单用粘合性能要好。这或许是在无氧老化条件下,插入 HTSNa 分子基团的交联键,其稳定性提高了的缘故。

(2)FeCl₃盐老化。FeCl₃盐老化作用见表4。含有促进剂 DCBS 比含有其它促进剂的胶料粘合性能稍好些。单用硼酰化钴和硼酰化钴与 HTSNa 并用的胶料,其试样在45min 和3h 硫化后测得的粘合强度结果类似。其它胶料与对比胶料相比,粘合强度只略微提高。

(3)蒸汽老化.硼酰化钴单用和硼酰化钴与 HTSNa 并用具有相同的粘合保持率,尤其是在含有促进剂 DCBS 的体系中,它们比硼酰化钴粘合增进剂与 TESPT 并用在正常和过硫条件下粘合性能都要好些。

3 结论
就门尼焦烧、硫化特性、初始和老化后应力-应变性能以及粘合强度保持率而言,在以上促进剂中,DCBS 是最好的。不鼓励把主要对半有效硫化体系有效的 TESPT 组分用于

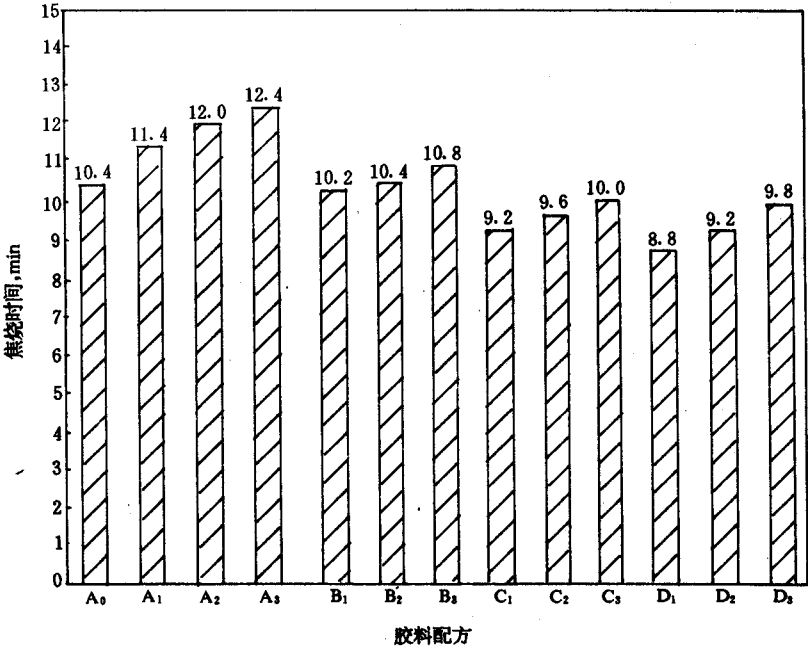


图2 135℃门尼焦烧时间

表4 初始和老化(盐和蒸汽)后试样粘合强度

样品号	硫化时间	初始粘合强度	NaCl 溶液老化后粘合强度			FeCl ₃ 溶液老 化后粘合强度	蒸汽老化后 粘合强度
			1%	3%	5%		
A ₀	45min	880	825	775	755	780	710
	3h	800	740	710	690	720	650
A ₁	45min	970	940	910	800	910	850
	3h	920	845	800	780	865	795
A ₂	45min	955	920	870	855	890	850
	3h	920	890	830	800	860	800
A ₃	45min	1000	900	830	805	860	825
	3h	845	820	780	755	780	720
B ₁	45min	905	840	800	790	820	780
	3h	875	850	800	780	790	730
B ₂	45min	890	825	785	755	805	760
	3h	830	795	740	720	760	790
B ₃	45min	920	890	820	770	775	755
	3h	785	775	755	710	720	700
C ₁	45min	935	890	840	820	840	795
	3h	895	830	800	785	805	750

续表4

样品号	硫化时间	初始粘合强度	NaCl 溶液老化后粘合强度			FeCl ₃ 溶液老化后粘合强度	蒸汽老化后粘合强度
			1%	3%	5%		
C ₂	45min	910	850	805	800	825	770
	3h	845	810	785	765	775	710
C ₃	45min	940	885	840	795	805	765
	3h	830	785	735	730	740	690
D ₁	45min	925	890	845	810	835	780
	3h	870	835	810	790	775	725
D ₂	45min	895	860	825	790	805	760
	3h	845	820	800	745	745	690
D ₃	45min	955	865	800	760	795	745
	3h	840	805	755	710	735	680

含有较高硫黄用量(这里硫黄用量为4.8份)的钢丝帘布胶中。

含有 HTSNa 和硼酰化钴并用的胶料不仅具有最好的初始性能,而且在不同的老化条件下(NaCl 和 FeCl₃盐老化、蒸汽老化、有氧及无氧老化),大部分物理性能的保持率也很好。特别是使用专用于钢丝帘布胶的促进剂 DCBS 时,用 HTSNa 部分代替钴盐粘合增进剂,对用于钢丝带束层子午线轮胎和全钢丝子午线轮胎中的钢丝帘线在无氧盐老化

条件下的耐剥离和耐腐蚀性更好。由于钴盐粘合增进剂的独特性能,使它仍然在轮胎工业生产中起着重大作用,但是可以 HTSNa 部分代替钴盐粘合增进剂来减少钴盐用量,从而降低成本。

参考文献(略)

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

公司简介

固特异轮胎橡胶公司

固特异轮胎橡胶公司系由美国俄亥俄州著名企业家施柏林两兄弟创立于1898年。该公司开始制造各种橡胶制品,为纪念于1839年发明“硫化”的伟大化学家固特异先生,公司取名为固特异轮胎与橡胶公司,并以“飞足”作为商标,象征优美与迅速传送。公司创立之后,业务蒸蒸日上,不断推出新产品。1903年获实心轮胎专利,并生产出第1代轮胎成型机;1908年开发成功飞机与载重车专用充气轮胎并开始使用本公司另一标志“飞船”;1917年开拓美国第1家长途载重车运输

公司——飞足捷运公司。1929年起向外拓展,在国内各地及国外制造各种充气轮胎。特别值得一提的是,第二次世界大战期间(1941—1945年),应美国军方的要求供应 B-29空中堡垒及其它军用飞机用轮胎,为大战胜利立下了汗马功劳。大战结束后,更是大幅发展,于1970年开发成功人类首次登陆月球所用的太空车轮胎。1973年开始生产子午线轮胎。该公司目前已在全球拥有70余家分公司和生产厂家,在美国和卢森堡设有技术发展中心,专务于新型轮胎的开发及产品改造,是故业绩始终保持世界领先地位。

(大连固特异轮胎有限公司
钟启悟供稿)