

钴盐粘合增进剂对钢丝帘布
覆胶胶料性能的影响

Arup K. Chandra *et al.* 著 吴秀辉摘译 曾泽新校

本文旨在研究钴盐粘合增进剂的阴离子性质和浓度对钢丝帘布覆胶胶料工艺性能、不同老化条件下的物理机械性能和动态机械性能的影响。

1 实验
1.1 材料
各种混炼胶配方及物理机械性能见表 1。试验用各种材料的技术规范见表 2(略)。

表 1 混炼胶配方及物理机械性能

粘合增进剂(100g 橡胶 用金属离子份数)	配方编号							
	A	B	C	D	E	E ₁	E ₂	E ₃
环烷酸钴	—	0.25	—	—	—	—	—	—
硬脂酸钴	—	—	0.25	—	—	—	—	—
新癸酸钴	—	—	—	0.25	—	—	—	—
硼酰化钴	—	—	—	—	0.25	0.15	0.35	0.45
胶料性能								
ML(1+4)100℃	85.3	77.5	69.8	87.4	89.3	89.3	88.1	87.6
门尼焦烧(<i>t</i> ₂),min	5.5	5.2	5.0	5.2	5.2	5.3	5.2	5.1
<i>t</i> ₉₀ ,min	38.6	30.2	29.2	30.3	28.7	32.4	26.9	25.6
硫化返原(<i>t</i> ₉₈),min	>90	71.5	71.0	70.0	75.0	89.0	63.0	64.0
<i>V_r</i>	0.286	0.298	0.310	0.298	0.299	0.300	0.307	0.307
硬度,IRHD	80	85	87	85	85	83	86	88
100%定伸应力,MPa	6.75	7.15	8.00	7.80	7.85	8.00	8.25	8.45
200%定伸应力,MPa	14.45	14.35	16.15	15.50	15.25	16.25	16.00	16.20
拉伸强度,MPa	20.8	18.6	18.5	18.9	16.7	19.4	17.8	17.7
扯断伸长率,%	290	260	225	255	220	235	230	220
断裂能,kJ·m ⁻²	22.4	18.5	16.1	18.4	14.1	17.5	15.9	15.4
撕裂强度,N·mm ⁻¹	38.4	34.4	34.5	35.6	35.7	35.4	38.4	38.9
屈挠疲劳,kc	185	101	82	92	192	102	120	131

注:混炼胶基本配方为(份):NR 100;塑解剂(活性 PCTP) 0.1;高耐磨炭黑(N330) 60;芳烃油 6;粘合剂 RS 3.5;沉淀法白炭黑 10;氧化锌 10;硬脂酸 0.25;防老剂 6PPD 2.0;石蜡烃树脂 2.5;不溶性硫黄 6.0;促进剂 DCBS 1.0;粘合剂 A 2.25。

1.2 混炼与操作
混炼使用美国 Stewart Bolling 公司有双翼转子(＃00 型)的容量为 1.2kg(每车胶料量)的实验室本伯里密炼机,分三段进行。除

钴盐粘合增进剂、粘合剂 A 和硫化剂外,其余配合剂均在母炼胶制备阶段加入,第二阶段,母炼胶在本伯里密炼机中返炼;第三阶段,将剩余配合剂一并加入,排胶后,用实验室两辊开炼机压片,然后用聚乙烯膜盖好。实验室本伯里密炼机混炼条件列于表 3(略)。

1.3 测试

1.3.1 应力-应变性能

应力-应变性能按 ASTM D-412—80 标准测试;撕裂强度按 ASTM D-624—80(口型 C 法)标准测试。

1.3.2 硬度

硬度按 ASTM D-1415 标准测试。

1.3.3 交联密度

V_r (溶胀硫化胶中橡胶的体积分数)作为交联密度的测定值。溶胀指 25℃时试样在甲苯中浸泡 72h 达到溶胀平衡。 V_r 用 Ellis 和 Welding^[16]的方法计算:

$$V_r = [(D - FT) \rho_r^{-1}] / [(D - FT) \rho_r^{-1} + A_0 \cdot \rho_s^{-1}]$$

式中 T 为试样重量, D 为试样退溶胀重量, F 为不溶性非橡胶配合剂的重量分数, A_0 为吸收溶剂的重量, ρ_s 和 ρ_r 分别为溶剂和橡胶的密度。

1.3.4 耐疲劳性

试样的耐疲劳性用孟山都疲劳破坏试验

机测试,伸长比为 2.0。由于所得值分布很分散,故采用 JIS 法(K6301)计算平均值:

JIS 平均值 = $0.5A + 0.3B + 0.1(C + D)$
式中 A, B, C, D 为呈递减序列的观测值。

1.3.5 动态机械性能

硫化胶动态机械性能分析使用日本 Orientec 公司 Rheovibron (DDV-Ⅲ-C 型) 动态粘弹性试验机进行测试。试验在温度 25, 45, 65, 85℃和频率 3.5, 11, 35Hz 及振幅 25×10^{-4} cm 下,模拟载重车、公共汽车、轿车和赛车的使用条件,以张力模式进行测试。动态试验试样从预先硫化的 80mm×5mm×4.5mm 试样上裁取,大小为 40mm×5mm×4.5mm。

1.3.6 老化

试样按表 4 给出的不同老化条件进行老化。硫化胶的老化保持性按 ASTM D-865 标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性与门尼粘度

胶料的门尼粘度见表 1,注意分析钴盐粘合增进剂对胶料门尼粘度的影响。硬脂酸钴和环烷酸钴使得胶料的门尼粘度降低,而新癸酸钴和硼酰化钴使得胶料的门尼粘度提高。硬脂酸钴和环烷酸钴为高级脂肪酸盐(商业环烷酸也是石油衍生的饱和高级脂肪酸的

表 4 不同老化条件及相应模拟条件

参数组合	测试	测试条件	模拟
时间、温度	热老化(缺氧老化)	在 141℃下老化 0.75, 2, 4, 8 和 16h	钢丝帘布覆胶过程中的老化
时间、温度和空气	热空气老化(氧老化)	在 70℃多室老化箱中热老化 1, 2, 3, 4 周	轮胎使用及胎面翻新过程的老化
时间、温度和空气	蒸汽老化	在 120℃、0.3MPa 蒸汽压力下,在硫化罐中老化 8h	轮胎使用过程的温度条件
时间、温度和腐蚀性介质	盐老化	在温度(25±2)℃下,在 10%NaCl 溶液中浸泡 14d	冬季路面条件

注:氧、盐及蒸汽老化试样硫化条件为 141℃×0.75h。

混合物),它们作为内润剂,会使胶料门尼粘度下降。然而当硼酰化钴的用量低于0.25份时,胶料的门尼粘度提高,尔后随钴盐增进剂用量的增大,胶料门尼粘度降低。

含不同阴离子钴盐粘合增进剂胶料及对比胶料的流变图见图1a(略)。与对比胶料相比,含不同钴盐粘合增进剂的胶料具有较高的硫化程度和较快的硫化速度,而焦烧安全性相应较低。这清楚地表明,溶解的钴离子对胶料的硫化反应有促进作用,硫化程度提高幅度最大的是含硬脂酸钴的胶料,其次是含环烷酸钴和新癸酸钴的胶料,最低的是含硼酰化钴的胶料。硬脂酸钴的阴离子的显著作用可能是由于它在氧化锌存在下的促进剂活化作用,其后的环烷酸钴的阴离子的作用可能由于各种脂肪酸的存在。除对比胶料外,其余胶料均有硫化返原现象(在90min内)。这表明,钴盐有降低硫化胶料热稳定性的催化作用。

图1b(略)为含不同剂量硼酰化钴混炼胶料的流变图。混炼胶的最大转矩、硫化速率和硫化返原倾向随钴浓度的增大而增大,且由于钴盐参与硫化反应,使焦烧安全性降低。

2.2 老化前试样性能

2.2.1 物理机械性能

对比胶料及含不同浓度、不同阴离子钴盐粘合增进剂胶料的应力-应变性能,包括100%定伸应力、拉伸强度、扯断伸长率、断裂能、撕裂强度和硬度值见表1。

钴盐增进剂的加入,使胶料的定伸应力提高,提高幅度最大的是含硬脂酸钴的胶料,其次是含硼酰化钴和新癸酸钴的胶料。低压入度的变化情况与定伸应力一致。钴盐增进剂的加入降低了胶料的拉伸强度和扯断伸长率,拉伸强度最低的是含硼酰化钴的胶料,含其它增进剂的胶料拉伸强度大体相同(介于对比胶料与含硼酰化钴的胶料之间);扯断伸长率的变化情况与拉伸强度一致。拉伸强度主要与断裂能相关,断裂能越高,拉伸强度越

大。随着钴盐增进剂浓度的增大,胶料的定伸应力和硬度都提高;拉伸强度、扯断伸长率和断裂能的变化情况相似,随金属离子浓度的增大而降低。

如果考虑了 V_r 的变化量就能明白胶料性能随阴离子的性质及钴离子浓度变化而变化的原理。 V_r 值随着钴盐粘合增进剂的加入而增大,增加幅度最大的是含硬脂酸钴的胶料,含其它阴离子粘合增进剂的胶料值相当(介于含硬脂酸钴的胶料与对比胶料之间)。钴盐粘合增进剂对橡胶胶料的影响主要取决于两个基本因素:

- 增进剂在硫化过程中的稳定性;
- 增进剂对改变胶料性能的参与。

在所有这些粘合增进剂中,硬脂酸钴最不稳定,它在初始阶段就分解,且可能当时就发生了对胶料性能的改善作用。由于在氧化锌存在下硬脂酸钴有活化促进剂的作用,因而提高了硫黄和增进剂对胶料的硫化程度,使 V_r 值达到最大;其它阴离子增进剂可能由于稳定性相当而使胶料 V_r 值相近,因此这些胶料的大多数物理机械性能非常近似。如硫化特性数据所得出的,金属离子的浓度不会使胶料 V_r 值变化很大,所以钴浓度的增大可以促进新的交联形成,同时也增多了硫化返原的机会。这种相互作用的结果影响了胶料的物理机械性能和 V_r ,如表1所示。随着增进剂的加入,胶料的定伸应力和 V_r 增大,拉伸强度降低,由此可以得出结论:钴盐增进剂改变了胶料的交联结构,并有一些树脂生成。

加入钴盐尤其是硬脂酸钴增进剂会使胶料的疲劳寿命明显降低。硼酰化钴对疲劳寿命的影响甚微,且当钴离子浓度为0.25份时,疲劳寿命接近于对比胶料。

2.2.2 动态机械性能

(1) 阴离子的性质

研究了各种粘合增进剂在固定金属浓度(0.25份)及3种不同频率(3.5, 11和35Hz)下温度对胶料 $\text{tg}\delta$, E' 和 E'' 的影响,图2a(略)

示出了在一恒定频率下,胶料性能与温度的关系。可以看出,在恒定频率下,随着温度升高,胶料的 E' 和 E'' 降低, $\text{tg}\delta$ 减小,而与阴离子的性质无关。这是由于试验温度升高给胶料增加了能量,从而有助于通过动能破坏辅助网络,提高了链的移动性,降低了分子运动阻力。因此,提高试验温度可使胶料损耗模量和贮能模量降低, $\text{tg}\delta$ 减小。

对于特定胶料,当温度一定时,随着使用频率提高, $\text{tg}\delta$ 的绝对值减小,损耗模量 E'' 降低,贮能模量 E' 提高。提高频率会减少胶料的形态变化(这些变化使弹性体母体中的聚合物分子响应一个周期性的形变),因此贮能模量提高,对应的 $\text{tg}\delta$ 减小,而损耗模量降低^[18]。

在3个粘弹性能中,损耗因子 $\text{tg}\delta$ 最为重要,且与试验温度和频率无关。含硬脂酸钴和硼酰化钴的胶料 $\text{tg}\delta$ 最小。正如 E'' 值所表明的,随着粘合增进剂的加入,胶料 V_r 增大,定伸应力提高,从而使 E' 提高,也使得母体中的能量耗散 E'' 得以提高。 $\text{tg}\delta$ 和 E''/E' 相应地受这两个参数控制。

(2) 离子的浓度

由于硼酰化钴具有最小的 $\text{tg}\delta$ 值,故用它来研究钴离子浓度对粘弹性能的影响。图2b(略)示出了在频率 11Hz, 温度 25, 45, 65 和 85℃ 下金属离子浓度对胶料 $\text{tg}\delta$, E' 和 E'' 的影响。当温度一定、金属离子浓度为 0.25 份时,胶料 $\text{tg}\delta$ 最小,尔后上升;当浓度和频率一定时,温度升高可使胶料 $\text{tg}\delta$ 减小。这是由于较高的链运动所致。

当频率和温度一定时,胶料动态模量(E' 和 E'')与浓度的关系曲线特点是:曲线连续上升至金属离子浓度为 0.35 份时达到最高点。在各种温度和频率条件下,这些曲线的特点均类似。

钴离子参与有效交联的形成,使得初始阶段的 E' 和 E'' 提高。但当浓度较高时,母体的硫化返原倾向使得这一优势抵消。 $\text{tg}\delta$ 的

数据表明,初始时胶料 E' 值升高速度大于 E'' 。当钴盐浓度较高时,这一趋势逆转,金属离子浓度为 0.25 份时最小。

2.3 热老化的影响

不含与含不同阴离子粘合增进剂的硫化胶的 100% 定伸应力见图 3a(略)。图 3a 示出了在硫化时间为 4h 时,胶料 100% 定伸应力为最小值;初始时含硬脂酸钴的胶料定伸应力最大,但在过硫化后含硼酰化钴的胶料取而代之占优势。胶料扯断伸长率在 8h 之内逐渐降低,8h 后趋于平稳,而含硼酰化钴和硬脂酸钴的胶料除外,它们的扯断伸长率由于定伸应力的过度提高而不断下降。由于钴盐粘合增进剂的加入,胶料的定伸应力提高,而扯断伸长率降低。胶料拉伸强度在 8h 内持续下降,直至 16h 不再受硫化时间的影响(图 3b, 略),这一特点适合所有的胶料,这一趋势可用图 3c(略)的断裂能曲线和图 3d(略)的橡胶体积分数予以解释,它们的变化类似。

由含钴盐胶料的 V_r 值与硫化时间的关系曲线可以看出,在硫化时间 4h 左右, V_r 有明显的最低点。初始时 V_r 减小是因为含钴盐的胶料热不稳定性大(图 1a),而以后 V_r 增大是由于对交联反应的催化作用占主导地位,并且在胶料中有树脂形成。初始时含硬脂酸钴的胶料 V_r 值大,后来是硼酰化钴的胶料 V_r 值最大,这可能与增进剂的稳定性及其与橡胶促进剂之间的相互作用有关。

然后,随着钴盐浓度的增大,胶料的 V_r 值逐渐增大(图 3e, 略),这一趋势与过硫化 8h 后的胶料 V_r 值变化趋势相一致。这可能是由于钴盐粘合增进剂的浓度增加和硫化时间的延长使胶料交联和树脂生成的趋势较硫化返原的趋势更大,在这方面树脂生成物(SRH)在胶料中的存在起了关键作用,依赖于 V_r 的性能,如 100% 定伸应力准确地反映了这一趋势。

2.4 氧老化的影响

所有胶料的定伸应力均随老化时间增加

而逐渐提高(表 5),硬度随老化时间增加而缓慢提高.与对比胶料相比,含粘合增进剂的胶料硬度和定伸应力较高,其中含硬脂酸钴的胶料提高幅度最大.由于胶料的定伸应力不断提高,扯断伸长率按指数律地下降,而拉伸强度也有降低.与对比胶料相比,含钴盐的

胶料扯断伸长率和拉伸强度变化较大.对比胶料的拉伸强度最大,含硼酰化钴的胶料最小;含新癸酸钴、环烷酸钴和硬脂酸钴的胶料拉伸强度相近,介于对比胶料与硼酰化钴胶料之间.

为查明原因 对胶料对应的 V_r 值进行了

表 5 老化后胶料的物理机械性能

胶料 编号	性 能	氧老化时间,h				盐老化	蒸汽老化
		1	2	3	4		
A							
	硬度,IRHD	84	86	86	87	80	81
	100%定伸应力,MPa	10.1	10.3	11.2	12.2	6.5	7.9
	拉伸强度,MPa	16.3	15.7	12.6	13.0	19.0	13.2
	扯断伸长率,%	170	160	110	105	265	170
	断裂能,kJ·m ⁻²	10.8	9.5	5.5	5.4	18.4	8.4
	撕裂强度,N·mm ⁻¹	30.2	26.5	26.5	21.0	32.5	24.5
	V _r	0.323	0.338	0.349	0.360	0.286	0.322
B							
	硬度,IRHD	89	90	89	91	85	84
	100%定伸应力,MPa	10.8	12.0	12.2	—	7.8	8.3
	拉伸强度,MPa	15.3	13.9	12.2	12.0	17.0	12.7
	扯断伸长率,%	150	120	100	85	225	160
	断裂能,kJ·m ⁻²	9.3	6.6	4.8	4.1	15.2	8.2
	撕裂强度,N·mm ⁻¹	29.0	27.5	26.0	20.5	33.5	26.0
	V _r	0.334	0.351	0.357	0.372	0.298	0.318
C							
	硬度,IRHD	90	91	90	92	87	86
	100%定伸应力,MPa	11.4	12.5	—	—	8.8	8.8
	拉伸强度,MPa	14.7	14.2	12.5	12.1	16.8	12.2
	扯断伸长率,%	135	115	90	75	195	140
	断裂能,kJ·m ⁻²	7.8	6.2	4.6	3.7	12.7	7.5
	撕裂强度,N·mm ⁻¹	29.0	25.0	23.5	22.0	31.5	27.5
	V _r	0.340	0.356	0.363	0.379	0.310	0.323
D							
	硬度,IRHD	89	91	89	91	85	85
	100%定伸应力,MPa	10.9	12.4	—	—	7.9	8.1
	拉伸强度,MPa	14.8	14.0	12.5	10.9	18.4	12.1

续表 5

胶料 编号	性 能	氧老化时间, h				盐老化	蒸汽老化
		1	2	3	4		
E	扯断伸长率, %	145	115	90	75	235	155
	断裂能, $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	7.4	6.5	4.6	3.3	16.5	7.4
	撕裂强度, $\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$	29.0	26.5	24.0	22.0	32.0	26.0
	V_r	0.342	0.351	0.362	0.376	0.298	0.310
	硬度, IRHD	89	91	90	91	85	84
	100%定伸应力, MPa	11.0	12.3	—	—	8.3	8.4
	拉伸强度, MPa	14.8	13.1	12.7	11.4	16.2	12.4
E ₁	扯断伸长率, %	140	110	80	75	210	155
	断裂能, $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	8.2	5.7	4.4	3.7	13.9	8.1
	撕裂强度, $\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$	26.0	26.0	26.0	22.5	32.5	26.5
	V_r	0.335	0.351	0.356	0.371	0.299	0.316
	硬度, IRHD	87	89	89	89	83	84
	100%定伸应力, MPa	10.8	12.0	—	—	8.2	8.9
	拉伸强度, MPa	16.1	14.9	12.1	12.1	19.0	12.8
E ₂	扯断伸长率, %	150	125	90	85	230	155
	断裂能, $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	10.2	7.5	4.3	4.2	16.5	8.2
	撕裂强度, $\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$	25.0	26.5	23.5	21.0	32.5	25.5
	V_r	0.340	0.353	0.361	0.375	0.303	0.321
	硬度, IRHD	90	92	91	92	86	86
	100%应伸应力, MPa	11.4	12.8	—	—	8.5	8.9
	拉伸强度, MPa	13.4	13.2	12.4	11.4	17.2	12.4
E ₃	扯断伸长率, %	130	105	95	75	210	145
	断裂能, $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	8.2	5.6	4.4	3.9	14.1	7.3
	撕裂强度, $\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$	28.0	27.0	26.5	23.5	34.0	27.0
	V_r	0.338	0.354	0.358	0.371	0.307	0.318
	硬度, IRHD	91	92	91	93	88	87
	100%定伸应力, MPa	12.0	13.0	13.5	—	9.0	9.0
	拉伸强度, MPa	14.9	12.9	13.5	12.0	17.2	11.1
	扯断伸长率, %	130	100	100	80	210	130
	断裂能, $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	8.0	5.4	5.7	4.0	14.8	6.0
	撕裂强度, $\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$	26.0	27.0	27.5	23.5	34.2	27.0
	V_r	0.344	0.353	0.359	0.370	0.307	0.320
	硬度, IRHD	91	92	91	93	88	87
	100%定伸应力, MPa	12.0	13.0	13.5	—	9.0	9.0
	拉伸强度, MPa	14.9	12.9	13.5	12.0	17.2	11.1

测量(表5),所有胶料包括对比胶料的 V_r 均随老化时间增加而逐渐增大,这可能是由于树脂生成物的存在之故;所有含钴盐胶料的 V_r 值都大于对比胶料,这清楚地表明,钴离子可以提高交联密度。交联密度提高的幅度还受阴离子性质的影响,即提高幅度最大的是含硬脂酸钴的胶料,最小的是含硼酰化钴的胶料。

由热老化结果可以看出,随着老化时间的增加,胶料的定伸应力的变化类似于 V_r 的变化。拉伸强度迅速下降,可以通过钴离子对胶料氧化稳定性的催化作用及各种产物的形成而得到解释。现有的防老剂对防止橡胶降解不是很有效。由于钴离子的释放受阴离子性质的影响,因此胶料物理机械性能随老化时间的变化也受阴离子性质的影响。通常胶料拉伸强度的变化类似于断裂能,撕裂强度主要与断裂能有关,随老化时间增大而逐渐降低。

从胶料不同氧老化时间的 V_r 值与钴离子浓度的函数关系图中可以看出,随着老化和钴离子浓度的增加, V_r 有一定增大,而100%定伸应力和硬度有一定提高。如前所述,胶料拉伸强度随金属离子浓度增大而降低,断裂能与拉伸强度变化相同,并能解释这些结果。

2.5 盐和蒸汽老化的影响

为与正常硫化试样相比,盐和蒸汽老化后试样的应力-应变性能列于表5。

通常盐和蒸汽老化能使胶料定伸应力提高,除对比胶料外,老化后各胶料100%定伸应力值相近(蒸汽老化所得值高于盐老化的)。胶料硬度不受盐老化的影响,而蒸汽老化对硬度稍有影响。蒸汽老化的胶料拉伸强度和扯断伸长率下降较大,且与对比胶料相比,所有含钴盐胶料的下降幅度更大。蒸汽老化后,胶料断裂能急剧下降,即使加入钴盐也无法阻止这一趋势。含钴盐胶料试样蒸汽老化和盐老化后的撕裂强度稍高于对比试样。

就阴离子而言,含硼酰化钴的胶料盐老化和蒸汽老化后的性能较好。胶料在不同老化条件下出现不同结果的原因有二:①由于在液态介质中的扩散率低于在蒸汽中的扩散率,因此液态介质中的氧分子抵达胶料表面较缓慢;②有小分子物质在水中析出的可能和配合剂之间相互作用的可能。其中,第1个原因占主导地位。

总的说来,所有胶料在蒸汽老化后 V_r 值都明显增大,但实际上,盐老化后胶料的 V_r 变化可视为零,故不包括在内。对初始 V_r 较小的胶料,蒸汽老化后 V_r 增加较大,如对比胶料。其中,含硬脂酸钴的胶料 V_r 最大,其次是含环烷酸钴、硼酰化钴和新癸酸钴的胶料,且后3个值相近。胶料蒸汽老化后, V_r 随钴离子浓度的变化与老化前相似。由于热的作用,蒸汽老化后的 V_r 值显著增大。正如所预计的,胶料 V_r 在盐老化过程中不变。

胶料蒸汽和盐老化后100%定伸应力随钴离子浓度的变化与老化前一致,但绝对值是蒸汽老化后的胶料大于老化前的,而与盐老化后的相近。胶料老化后的拉伸强度值稍低于老化前的,但对比胶料(不含粘合增进剂)除外,其拉伸强度下降较多。这说明,硼酰化钴的存在降低了胶料对盐老化的敏感性。尽管用钴盐来保持蒸汽老化条件下橡胶与黄铜间的粘合性应用得相当普遍^[11,12],但是由蒸汽老化造成的胶料拉伸强度下降也值得重视。钴盐粘合增进剂的存在不能阻止蒸汽老化造成胶料降解;反之粘合增进剂含量较大时,降解更多。

3 结论

钴盐粘合增进剂可以加快胶料的硫化反应速度,提高硫化程度和热不稳定性,而这些都是与钴盐的阴离子性质无关。随着钴离子浓度的增大,混炼胶的最大转矩、硫化返原趋势增大,硫化速度加快。

钴盐粘合增进剂可以提高胶料的交联密

度,提高幅度受增进剂在硫化过程中的稳定性、增进剂对胶料性能改变的参与以及阴离子的促进剂活化作用的影响,提高幅度最大的是硬脂酸钴,最小的是硼酰化钴。

贮能模量(E')、损耗模量(E'')及损耗角正切($\tan\delta$)在很大程度上受钴盐粘合增进剂的存在、性质和浓度的影响。钴盐粘合增进剂可以大幅度提高 E' 和 E'' ; 当钴盐用量为 0.25 份时,损耗角正切最小。

钴离子对胶料氧化稳定性的催化作用降低了其物理机械性能。钴盐粘合增进剂不能阻止胶料降解。蒸汽老化使含增进剂的胶料物理机械性能降低,但是硼酰化钴对胶料盐老化有一定程度的保护作用。

译自美国“Plastics Rubber and Composites and Application”, 22[4],
249—258(1994)

国外动态

米西林计划建两家 C3M 厂

英国《欧洲橡胶杂志》1995 年 177 卷 11 期 14 页报道:

米西林正在法国建两家采用该公司革命性“C3M”灵活加工工艺的新厂,从而扩大了它原来保证今年要在欧洲建立一家这样工厂的目标。

公司发言人拒绝透露有关这两个座落在克莱蒙费朗和里昂附近圣普里斯特工厂的规模、生产能力、雇员人数、投资和建造时间表。预计两厂将于 1997 年投产。

米西林宣布将用新的“生产公司”来代替工厂,“生产公司”可以解释为有利于保密的独立自主的子公司。

一家报纸报道,米西林将花数千万法郎建造圣普里斯特专用 C3M 工艺的工厂。克莱蒙费朗厂已经破土动工;圣普里斯特厂的建

造于 9 月 29 日获得批准。

3 年前米西林在里昂建造了一个用于机械设计、制造和测试的设施,据报道该设施是雏形 C3M 技术的试验场所。自 1994 年年初以来,米西林已使用 C3M 技术在克莱蒙费朗一个小设施里生产了一些轮胎。

C3M 加工工艺使轮胎生产总耗时缩短了 85%,预计到本世纪末,米西林将有 30%—40% 的轿车轮胎采用这种工艺生产。

这种新技术砍掉了许多生产半成品部件的步骤,几乎肯定涉及到在成型处胎面、胎侧、帘布和其它部件的生产。

这种技术充分完善后,轮胎厂所需占地面积将比目前减小 90%,而且所需能源也将相应下降。

米西林在 1995 年年初曾说过,C3M 新厂是该公司本年度 7.3 亿美元投资的一部分。

(涂学忠译)