

黄铜粘合的机理

Hewitt N. L. 著 曾泽新编译 涂学忠校

沉淀法白炭黑 20 年前就已经实现了商品化生产,并在实验室证明,对黄铜粘合有有益的影响。具体地说,轿车和载重汽车子午线轮胎钢丝帘布带束层胶料中已广泛采用 10—18 份 BET (低温氮吸附法) 表面积 $150\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的白炭黑。最近有文献介绍了这项技术的发展^[1]。在橡胶工业的技术发展史中,经常可以看到重实效而轻学术的现象。白炭黑与黄铜粘合之间的关系,无疑是这方面一个恰当的例子。

商品化开发很久以后,白炭黑改善 NR 与黄铜之间粘合的机理仍然是凭主观臆测。Wagner 在早期评述中指出^[3],白炭黑与氧化锌之间的相互作用对获得最大粘合强度是极其重要的。这个结论的部分依据是观察到在混炼周期的初期加入氧化锌和白炭黑改善了静态抽出值和覆胶率。其它理论包括相容性(润湿效应)、亲水性和硅烷表面的化学活性。

本文叙述了探索沉淀法白炭黑提高 NR 与黄铜粘合机理所采用的配方。

1 程序

后面各节叙述的胶料是用实验室密炼机二段混炼的。本研究初始部分使用过氧化物交联,从而可查出硫化体系不同成分的粘合效果。黄铜的粘合评价一般是用圆盘疲劳法在动态下进行的。该法及其优点在已发表的文献 1 和 2 中作了描述。制备相同的橡胶和镀黄铜(含铜 63%)钢丝($6 \times 0.35\text{mm} + 3 \times$

0.20mm)的试样($50\text{mm} \times 13\text{mm} \times 13\text{mm}$),在帘线压缩疲劳试验机上,以 16% 的应变进行压缩和伸长屈挠 6h。初始的未老化试样在 90°C 下屈挠;湿老化试验在较低的温度(80°C)下进行。湿老化条件包括暴露于 100% 相对湿度中,未硫化试样为 $50^\circ\text{C} \times 3\text{d}$,硫化试样为 $90^\circ\text{C} \times 3\text{d}$ 。这些程序以外的例外情况见数据汇总表。屈挠试验结束后剖开试样,抽出钢丝。屈挠过程中,钢丝发生动态剥离,裸露钢丝表面覆胶很少或没有覆胶。这些钢丝动态剥离的情况(数据表中记作损坏)是粘合评价的主要基础。特别是初始试验也包括抽出值,粘合强度太低不能保证动态试验顺利进行。商品化的钢丝带束层胶料在初始状态的动态剥离一般为 0—2。

在动态或静态的任何粘合评价中,一个重要的测试条件是保持恒定水平的低拉伸模量(20%定伸)。本文报道的大多数试验中,都是通过改变增塑油实现这个目标。

2 界面相容性

白炭黑表面的硅烷醇向金属氧化点提供提高相容性(润湿)的机会。这个理论为织物或有机帘线粘合强度的增高与刮胶或擦胶中的白炭黑量成正比提供了一种令人满意的解释。通过接触角测量证实,用白炭黑取代炭黑可以大幅度改善润湿性。白炭黑表面通过添加甲基硅烷改性,使改善的润湿性大部分丧失。

但是,不含硫黄的过氧化物硫化的 NR 胶料,当白炭黑填充剂增加到 20 和 40 份时,胶料中白炭黑仅仅是有利于粘合的潜在因素,实际上镀黄铜钢丝帘线粘合强度没有获得改善(见表 1)。含 40 份白炭黑的胶料湿老化后粘合力实际上下降了。第 2 系列胶料中加入硫黄使粘合强度达到正常水平,证实这种胶料添加 10—40 份白炭黑在静态试验中对抽出力和覆胶率有很大影响(见表 2)。但是在湿老化后圆盘动态疲劳试验结果与静态的结果正相反。白炭黑用量在 20 份以上,在动态条件下粘合疲劳寿命严重下降。白炭黑用量在 10 份时,未硫化的模压钢丝橡胶试样在 50℃老化后也看到了这种影响(见表 3)。这种未硫化试样老化 3d 和 7d 后,通过圆盘疲劳剥离的增加,减弱了白炭黑对抽出和覆胶率的明显改善。

看来,大量白炭黑或延长未硫化胶的老化,会使动态试验中界面产生降解变化,它足以抵消静态抽出力和覆胶量的改善。这些数据表明,尽管可能涉及到润湿作用,但它们不

表 1 白炭黑对不含硫黄的过氧化物硫化的 NR 胶料与黄铜粘合的影响

项 目	试样编号			
	1	2	3	4
变量,份				
Hi-Sil 210	0	20	40	40
甲基硅烷	0	0	0	2
炭黑 N330	50	30	0	0
加工油	4	0	11	4
邵尔 A 型硬度,度	59	60	59	57
20%定伸应力,MPa	0.64	0.70	0.74	0.65
静态钢丝粘合力,N·(25mm) ⁻¹				
6+3 钢丝初始值	80	100	80	90
湿老化后	75	74	23	30
5+1 钢丝初始值	50	37	44	15
湿老化后	45	51	37	29

注:1)湿老化条件:24h×90℃,100%R. H;2)基本配方:NR 100,DCP 2;3)硫化条件:160℃×20min。

表 2 白炭黑对含硫黄的过氧化物硫化 NR 胶料与黄铜粘合的影响

项 目	试样编号				
	1	2	3	4	5
变量 ²⁾ ,份					
Hi-Sil 210	0	10	20	30	40
HAF N330	50	40	30	20	10
加工油	4	5	6	8	10
邵尔 A 型硬度,度	53	52	52	56	58
MG 裤形撕裂,kN·m ⁻¹	3.9	4.6	7.2	10.	319.1
钢丝(6+3)粘合					
静态:硫化前 50℃老化 3d					
抽出力,N·(25mm) ⁻¹	315 ¹⁾	650 ¹⁾	670	675	775
覆胶率,%	20	90	90	90	80
动态圆盘屈挠疲劳仪(70℃×3h)					
(硫化前湿老化:50℃×3d)					
动态剥离	0	0	0	4	4
抽出力,N·(25mm) ⁻¹	505	490	585	400	135
动态圆盘屈挠疲劳仪(70℃×6h)					
(硫化前湿老化:90℃×5d)					
动态剥离	0	0	3	6	6
抽出力,N·(25mm) ⁻¹	730	720	690	310	85

注:1)未老化;2)基本配方:NR 100,DCP40 5,硫黄 2。

能充分解释白炭黑-黄铜粘合理。

3 氧化锌和促进剂的影响

除白炭黑和硫黄外,促进剂 NS 和氧化锌(加硬脂酸)也同样是影响黄铜粘合反应的因素。为了证实这些材料的重要性,在 8 个胶料中进行了加与不加这些配合剂以及变量混合的测试(见表 4)。添加过氧化物保证了所有胶料适当的交联。3 个变量的平均抽出值的对比表明,添加可溶性氧化锌使老化前和老化后硫化胶的粘合严重恶化。促进剂 NS 在老化后的试样中有不良影响。在未老化的一组中,白炭黑的优点是明显的。可溶性氧化锌与促进剂 NS 并用,钢丝几乎丝毫不耐圆盘疲劳剥离,抽出值同样最低(见表 5)。

表 3 白炭黑对含硫黄的过氧化物硫化的 NR 胶料与黄铜粘合的影响

项 目	试样编号			
	1		2	
变量,份				
Hi-Sil 243	0		10	
炭黑 N330	50		40	
静态钢丝粘合(160℃×25min)				
未硫化胶停放(50℃),d	抽出力	覆胶率	抽出力	覆胶率
	N·(25mm) ⁻¹	%	N·(25mm) ⁻¹	%
0	525	40	799	80
1	469	25	627	75
3	455	30	579	70
7	427	20	659	60
圆盘动态疲劳钢丝粘合				
未硫化胶停放(50℃),d	破坏	抽出力	破坏	抽出力
		N·(25mm) ⁻¹		N·(25mm) ⁻¹
0	0	440	0	563
1	1	430	1	582
3	1	383	4	406
7	2	409	6	—

注:基本配方:NR 100,DCP 2,硫黄 1.5,环烷油 4/5。

表 4 氧化锌和促进剂对过氧化物硫化的填充白炭黑的 NR 胶料与黄铜粘合的影响

项 目	试样编号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
变量,份								
炭黑 N330	50	50	50	50	40	40	40	40
白炭黑 Hi-Sil233	0	0	0	0	10	10	10	10
氧化锌	0	3	0	3	0	3	0	3
硬脂酸	0	2	0	2	0	2	0	2
促进剂 NS	0	0	1	1	0	0	1	1
MDR 流变仪数据(160℃)								
t ₇₅ ,min	14	9	2	3	7	7	2	4
MDR 交联,dN·m	12	12	11	24	10	11	14	20
邵尔 A 型硬度,度	50	54	55	68	50	50	52	64
20%定伸应力,MPa	0.4	0.5	0.5	1.1	0.4	0.5	0.5	0.9
300%定伸应力,MPa	8	9	10	22	7	8	8	17
圆盘动态疲劳的钢丝粘合								
初始								
动态剥离	0	0	0	6	0	0	0	4
抽出力,N·(25mm) ⁻¹	530	185	470	320	785	430	570	375
湿老化(90℃×5d)后								
动态剥离	0	0	1	8	0	0	1	6
抽出力,N·(25mm) ⁻¹	720	550	580	235	780	560	530	185

注:基本配方:NR 100;LP 油 4;硫黄 4;DCP40 5。

表 5 白炭黑、氧化锌和促进剂对过氧化物
硫化的 NR 胶料与黄铜粘合的影响

变量,份	各变量的平均抽出力, $N \cdot (25mm)^{-1}$		
	加入	不加	变化
90℃×5d 湿老化后			
白炭黑	515	520	-5
氧化锌	385	655	-270
促进剂 NS	385	655	-270
初始			
白炭黑	540	355	+165
氧化锌	330	590	-260
促进剂 NS	435	485	-50

4 白炭黑和氧化锌的影响

上述过氧化物体系中可溶性锌的强负作用导致对氧化锌用量影响的研究。本研究的钢丝束层配方,对用与不用粘合树脂的硫磺硫化体系进行了等高线响应面设计。

在不用树脂的系列中,氧化锌用量在 1.5—10 份范围,白炭黑在 0—15 份范围(见表 6)。圆盘疲劳剥离的等高线图(图 1)示出了低氧化锌用量对粘合疲劳寿命的预期影响。氧化锌减少至 1—3 份,钢丝完全无剥离。白炭黑和氧化锌两者用量都较高,钢丝剥离迅速增大。抽出数据证实,在正常的锌用量下,胶料初始和湿老化后的粘合强度劣化。

表 6 白炭黑和氧化锌对不同树脂体系胶料与黄铜粘合的影响

项 目	试 样 编 号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
变量,份	0	0	10	10	10	15	15	15
Hi-Sil 210	0	0	10	10	10	15	15	15
炭黑 N330	50	50	40	40	40	35	35	35
氧化锌	1.5	4	1.5	3	8	2	4	10
LP 油	5	8	2	2	4	0	0	0
促进剂 NS	1	1	1.2	1.2	1.2	1.4	1.4	1.4
MDR 流变仪数据(160℃)								
t_{90} , min	11	14	14	16	18	17	19	22
MDR 交联, $dN \cdot m$	24	27	26	30	29	30	32	32
邵尔 A 型硬度,度	60	62	59	63	64	63	64	63
回弹值, %	61	67	64	68	70	68	70	68
动态性能(90℃, 1Hz, 拉伸 20%)								
E' , MPa	5.3	6.7	5.3	5.9	6.4	6.1	6.7	6.9
$tg\delta$	0.159	0.136	0.145	0.123	0.116	0.123	0.107	0.106
圆盘钢丝疲劳粘合								
初始(90℃)								
动态剥离	1	1	0	1	3	1	5	5
抽出力, $N \cdot (25mm)^{-1}$	470	480	580	485	365	530	330	335
湿老化(90℃×3d)后(80℃)								
动态剥离	3	6	6	6	5	6	6	6
抽出力, $N \cdot (25mm)^{-1}$	440	135	190	85	250	120	245	280

注:基本配方:NR 100;TMQ 1;硬脂酸 2;硫黄 4。

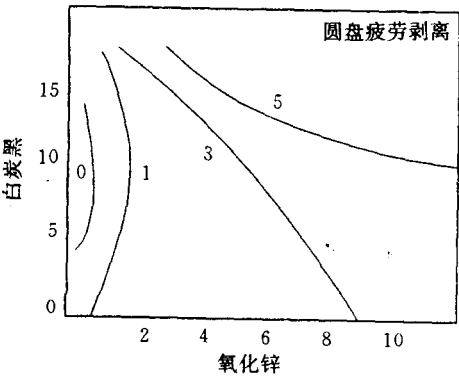


图 1 白炭黑和氧化锌对不用粘合树脂硫化体系胶料的影响

考虑到白炭黑胶料中的白炭黑通常有延迟硫化效应,因此,增加了促进剂 NS 用量。在这种情况下,流变仪交联度大幅度增高,表明对粘合可能有不良影响。在另外 4 个促进

剂 NS 保留不变的白炭黑胶料的测试中,这个猜测得到了证实。不加促进剂 NS,加 10 份白炭黑,有利的影响变得更明显。但是,在氧化锌用量低(1.5 份)的情况下,屈挠前的湿老化结果相反。仅老化试样出现由于过硫而粘合疲劳劣化的现象。

用间苯二酚甲醛和六甲氧基甲基蜜胺树脂的粘合树脂体系进行了氧化锌和白炭黑的影响的连续测试(见表 7)。等高线再次说明氧化锌用量低的有利影响。未老化胶的圆盘疲劳数据(以钢丝未剥离的抽出力表示)表明,用 1—2 份氧化锌和 5—12 份白炭黑获得的粘合强度最大(图 2)。这些用量也适用于在 100%相对湿度、90℃下老化 3d 的钢丝粘合试样(图 3)。

由于老化使粘合力下降,因而应采用动

表 7 含粘合树脂体系白炭黑和氧化锌对黄铜粘合的影响

项 目	试 样 编 号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
变量,份										
Hi-Sil 210	—	—	—	5	5	5	8	8	8	12
HAF N330	50	50	50	45	45	45	42	42	42	38
氧化锌	1	2	6	1	2	6	1	2	6	1.5
LP 油	5	6	10	2	2	6	—	2	4	—
MDR 流变仪数据(160℃)										
t ₉₀ ,min	4.5	5.8	6.6	5.0	6.2	6.7	5.4	6.5	6.9	6.4
MDR 交联,dN·m	27	34	36	31	36	34	29	31	32	28
邵尔 A 型硬度,度	72	74	73	74	73	70	68	68	70	68
20%定伸应力,MPa	1.2	1.4	1.4	1.3	1.3	1.4	1.1	1.3	1.2	1.2
扯断伸长率,%	515	480	430	465	445	460	510	485	495	500
拉伸强度,MPa	26	27	25	25	27	27	28	27	27	28
90℃×3d 老化后										
邵尔 A 型硬度,度	74	80	80	76	79	77	74	74	76	71
20%定伸应力,MPa	1.4	1.6	1.7	1.5	1.6	1.5	1.1	1.4	1.3	1.2
扯断伸长率,%	220	225	240	230	280	260	260	290	290	280
拉伸强度,MPa	11	14	16	12	18	16	13	17	18	15

注:基本配方:NR 100;TMQ 1;硬脂酸 2;硫黄 4;促进剂 NS 1。

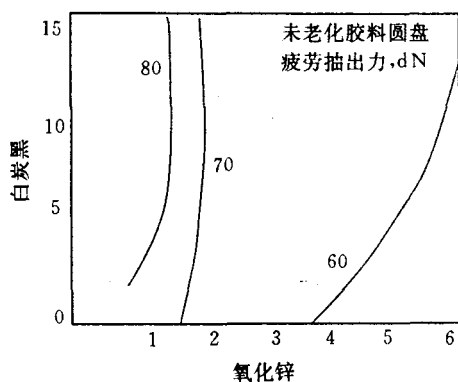


图2 含粘合树脂体系胶料白炭黑和氧化锌的影响

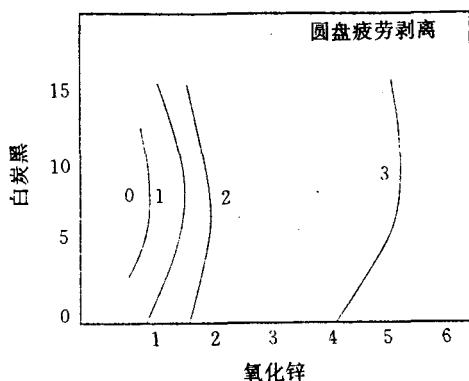


图3 白炭黑和氧化锌对含粘合树脂体系胶料(硫化胶在90℃湿老化3d)的影响

态疲劳剥离进行评价,而不采用静态抽出值,大型橡胶粘合制品往往要兼顾这两方面。正的曲线斜率表明,用5—10份白炭黑代替炭黑,在这些测试条件下,钢丝具有足够的耐剥离性能。当钢丝橡胶粘合试样硫化前暴露于高湿度环境时,白炭黑的最佳用量显然为8份(图4)。在所有情况下,氧化锌低于正常用量可获得最佳的抗疲劳性能。

尽管这些数据提供了有说服力的证据,说明在黄铜粘合中,氧化锌是一个控制变量,但这一认识的实际应用需要保证降低氧化锌用量不会对硫化胶性能产生不利影响。在炭黑和白炭黑两种胶料中,使用1份氧化锌时,有加快硫化速度和降低流变仪交联度的趋势。而且除硬度稍有降低外,初始应力-应变

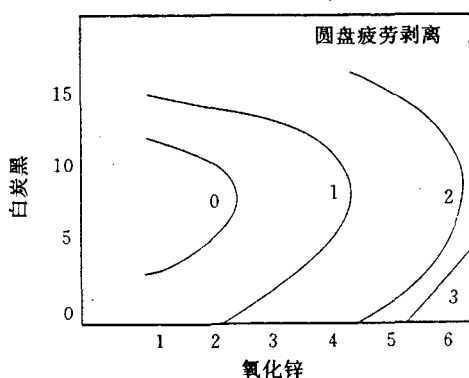


图4 白炭黑和氧化锌对含粘合树脂体系胶料(未硫化胶在50℃湿老化3d)的影响

性能保持不变,老化后的拉伸强度仅仅稍有下降(见表7)。

可以得出这样的结论:白炭黑的实际最佳用量在8—12份范围内,氧化锌在1—1.5份范围内。

5 讨论

Wartmann 提到白炭黑和氧化锌之间的关系^[4]时,认为可溶性锌(即氧化锌+脂肪酸)牢固地附着于硅烷醇表面。几乎所有白炭黑补强弹性体的配合方面都反映了通过这个反应使锌同化作用的变化。交联度、粘度和补强都受到影响,现在看来,可能还包括了对黄铜粘合的影响。

本文叙述的试验结果证明:氧化锌用量低于正常水平时,所有炭黑胶料的粘合疲劳性能获得改善。当用少量白炭黑替代炭黑时,可获得进一步改善。白炭黑显然有抑制活性锌的能力,最后在界面生成过剩的硫化锌和氧化锌。

界面氧化锌影响粘合降解的一个最新实证是 Piero 等人在新近报告中^[5]提到的。他们对与本文所述胶料类似、不含钴或硼酸酯的对比胶料进行了 TEM/SNMS 分析,表明在剥离层表面有高含量的氧化锌。胶料中存

(下转第 562 页)

(上接第 544 页)

在环烷酸钴或硼酸酯,氧化锌层便大大减少,从而获得最佳老化后粘合性能。就使用钴盐而论,应注意到以前 Wagner 和 Hewitt 研究发现,钴在含白炭黑胶料中无积极作用。

6 概要

镀黄铜钢丝与橡胶粘合体的粘合疲劳寿

命在低氧化锌用量下获得极大的改善。当炭黑被沉淀法细粒子白炭黑部分取代时,可获得进一步改善。白炭黑提高黄铜粘合的机理涉及到当可溶锌通过附着于白炭黑表面的硅烷醇而从体系除去时,界面氧化锌量减少了。

译自美国“Rubber World”,210(6),

19—22(1994)