

防老剂CPL在钢丝帘布胶中的应用

陶 慧, 彭俊彪

(双钱集团上海轮胎研究所有限公司, 上海 200245)

摘要:研究防老剂CPL在钢丝帘布胶中的应用。结果表明:在帘布胶中加入防老剂CPL,胶料的 M_L 增大, M_n 减小, t_{90} 缩短,焦烧时间变化不大;硫化胶的拉伸强度增大,撕裂强度减小,抗裂口增长性能、粘合性能和动态力学性能提高,压缩生热降低;当防老剂CPL用量为1份时,胶料的综合性能较好,其防护效果更佳。

关键词:防老剂;钢丝帘布胶;物理性能;粘合性能

中图分类号:TQ330.38⁺2/⁺9 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2016)03-0161-05

橡胶由于有不饱和双键存在,使用过程中会受到光、热、氧等多种外界因素的影响,使橡胶分子链的主链、侧链、交联键产生断裂,致其物理性能下降、硬化、软化、龟裂^[1]。橡胶防老剂的作用是在橡胶制品使用过程中阻断橡胶内部因热、机械或自由基诱发的解聚作用,或屏蔽光、射线和化学气氛对胶料表层的破坏,以便对热氧、臭氧和屈挠龟裂加以防护,从而达到长时间对橡胶的保护^[2]。

防老剂CPL学名为聚合级空间受阻酚,是一种高效的不变色防老剂^[3],为高活性、低挥发性产品,主要用来保护浅色、无污染色的化合物(效果优于防老剂264和2246),也可以应用在聚合物的加工过程中。防老剂CPL能够保护基于异戊二烯和丁二烯的天然和合成聚合体,还可以作为高效的聚苯酚添加剂。

本工作主要研究防老剂CPL对钢丝帘布胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),RSS3[#],泰国产品;炭黑N330,上海卡博特化工有限公司产品;防老剂CPL,美国科聚亚公司产品;钢丝帘线,规格为3+9+15×0.22+1×0.15,江苏兴达钢帘线股份有限公司产品。

作者简介:陶慧(1987—),女,江苏泰州人,双钱集团上海轮胎研究所有限公司工程师,硕士,主要从事全钢子午线轮胎配方设计工作。

1.2 试验配方

NR 100,炭黑N330 60,氧化锌 10,硼酐 1,防老剂4020 1.5,防老剂DTPD 1,防老剂CPL 变量,不溶性硫黄 5,其他 2.65。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,广东湛江机械厂产品;XM270型和BB430型密炼机,日本神户制钢公司产品;QLB-D型平板硫化机,湖州橡胶机械厂产品;MDR2000型硫化仪和MV2000E型门尼粘度仪,美国阿尔法科技有限公司产品;H10KS型电子拉力机,英国Hounsfield公司产品;DiammdSN-100型动态力学分析(DMA)仪,美国Perkin-Elmer公司产品;GT-RH2000型压缩生热仪和德墨西亚型屈挠试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;SEGX-021型热空气老化箱,上海爱斯佩克环境设备有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验

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。

1.4.2 大配合试验

大配合试验胶料采用密炼机分两段工艺混炼。一段混炼在BB430型密炼机中进行,转子转速为40 r·min⁻¹,加料顺序为NR→炭黑、氧化锌、防老剂等→硼酐化钴→排胶(160℃);二段混炼在XM270型密炼机中进行,转子转速为20 r·min⁻¹,加料顺序为:一段混炼胶→硫黄和促进剂→排胶(100℃)。

大小配合试验混炼胶均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

压缩疲劳性能:采用压缩生热仪进行测试,试样为高25 mm、直径18 mm的圆柱体,测试条件为冲程 4.45 mm,负荷 1 MPa,温度 55℃,频率 30 Hz。

抗裂口增长性能:采用德墨西亚型屈挠试验机进行测试,屈挠频率为300 r·min⁻¹,屈挠6万次,记录不同屈挠次数时裂口的扩展长度。

动态力学性能:采用DMA仪进行测试,试样尺寸为10 mm×4 mm×2 mm,测试条件为频率 10 Hz,温度范围 0~80℃,升温速率 3℃·min⁻¹,最大动态负荷 2 N,最大振幅 120 μm,双悬臂梁形变模式。

其他性能均按照相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 小配合试验

2.1.1 硫化特性

防老剂CPL用量对胶料硫化特性的影响如表1所示。

表1 防老剂CPL用量对胶料硫化特性的影响

项 目	防老剂CPL用量/份			
	0	1	1.5	2
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	67.5	74.1	72.0	68.5
门尼焦烧时间(125℃)/min				
t_5	14.1	13.4	14.3	14.9
t_{35}	19.8	18.9	19.9	20.8
硫化仪数据(150℃)				
M_L /(dN·m)	3.44	3.96	3.78	3.53
M_H /(dN·m)	41.98	41.78	41.30	41.10
t_{10} /min	3.50	3.67	3.91	3.79
t_{90} /min	14.71	12.49	12.74	12.62

从表1可以看出:加入防老剂CPL后,胶料的 M_L 增大, M_H 减小, t_{90} 缩短,而焦烧时间变化不大,说明加入防老剂CPL的胶料不易流动,稳定性较好,防老剂CPL可以促进硫化,但不影响焦烧安全性;随着防老剂CPL用量的增大,胶料的门尼粘度先增大后减小,门尼焦烧时间和转矩无明显变化。

2.1.2 物理性能

防老剂CPL用量对硫化胶物理性能的影响如

表2所示。

表2 防老剂CPL用量对硫化胶物理性能的影响

项 目	防老剂CPL用量/份			
	0	1	1.5	2
10%定伸应力/MPa	1.23	1.20	1.19	1.17
50%定伸应力/MPa	2.98	3.00	2.98	2.83
100%定伸应力/MPa	5.56	5.72	5.78	5.32
300%定伸应力/MPa	20.21	21.33	21.57	19.98
拉伸强度/MPa	22.50	23.76	23.14	23.36
拉断伸长率/%	335	334	323	344
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	65	59	63	60
100℃×24 h老化后				
10%定伸应力/MPa	1.69	1.53	1.48	1.51
50%定伸应力/MPa	4.71	4.22	3.95	4.02
100%定伸应力/MPa	8.92	8.12	7.45	7.44
拉伸强度/MPa	13.15	14.76	14.18	14.39
拉断伸长率/%	166	172	167	182
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	40	44	38	44

从表2可以看出:加入防老剂CPL后,硫化胶的拉伸强度略有增大,撕裂强度略有减小;随着防老剂CPL用量的增大,老化前硫化胶的10%和50%定伸应力呈减小趋势,而100%和300%定伸应力呈先增大后减小趋势,拉伸强度变化较小;防老剂CPL用量对硫化胶撕裂强度的影响趋势不明显。可见,当防老剂CPL用量为1份时,硫化胶老化前后的物理性能相对较好。这主要是由于防老剂属于小分子结构,用量较小时可以提高胶料的分散性,从而对硫化胶的物理性能有利,但用量的增加会导致硫化胶的物理性能下降。

从表2还可以看出,老化后添加防老剂CPL的硫化胶的拉伸强度保持率、拉断伸长率保持率及撕裂强度保持率均有不同程度的增大,说明防老剂CPL的加入对硫化胶起到了较好的防护作用。

防老剂CPL用量对硫化胶抗裂口增长性能的影响如图1所示。

从图1可以看出:使用防老剂CPL可以提高硫化胶的抗裂口增长性能;当防老剂CPL用量在1.5份以内时,硫化胶的抗裂口增长性能相差不大,当防老剂CPL用量达到2份时,硫化胶的抗裂口增长性能明显提高。

2.1.3 粘合性能

防老剂CPL用量对硫化胶粘合性能的影响如表3所示。

从表3可以看出,当防老剂CPL用量为1份时,

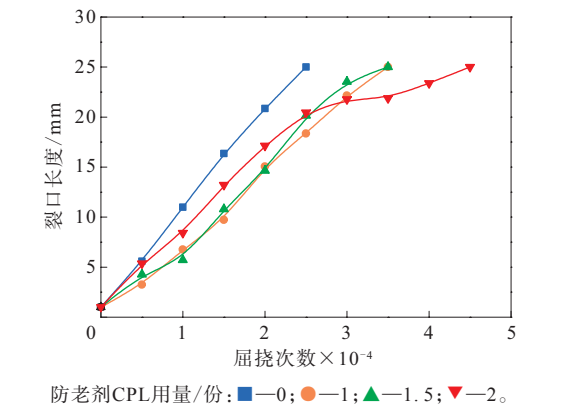


图1 防老剂CPL用量对硫化胶抗裂口增长性能的影响

项 目	防老剂CPL用量/份			
	0	1	1.5	2
老化前				
T抽出力/N	872	941	893	895
附胶率/%	84	84	83	84
100℃×24 h老化后				
T抽出力/N	911	925	819	770
附胶率/%	84	82	83	83
100℃×96 h老化后				
T抽出力/N	634	701	725	655
附胶率/%	90	91	91	93

硫化胶的T抽出力在老化前、老化24 h和96 h后均有所提高,但随着防老剂CPL用量的增大,硫化胶的T抽出力呈下降趋势,而附胶率变化不大。说明防老剂用量为1份时,硫化胶在老化前后均表现出较好的粘合性能。

2.1.4 压缩生热和动态力学性能

防老剂CPL用量对硫化胶压缩生热的影响如图2所示。

从图2可以看出,加入防老剂CPL后,硫化

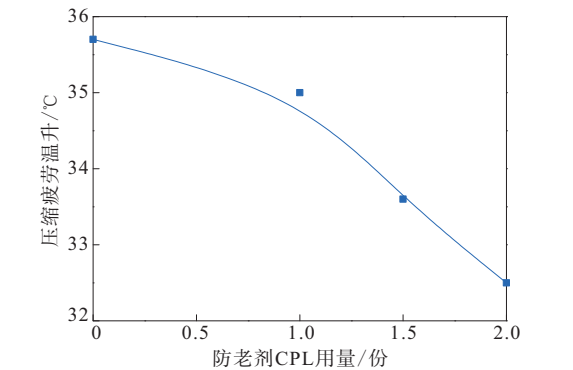


图2 防老剂CPL用量对硫化胶压缩生热的影响

胶的压缩生热有所降低。当防老剂CPL用量为2份时,硫化胶的压缩疲劳温升降低了3.2℃。

当防老剂CPL用量分别为0,1,1.5和2份时,硫化胶在60℃时的损耗因子分别为0.106,0.099,0.097和0.094。可以看出,加入防老剂CPL后,硫化胶的动态力学性能提高,且随着防老剂CPL用量的增大而不断提高。

2.2 大配合试验

根据小配合试验结果,决定以加入1份防老剂CPL的配方作为试验配方、未加防老剂CPL的配方作为生产配方进行帘布胶大配合试验,试验结果如表4所示。

表4 大配合试验结果		
项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	79.8	75.7
门尼焦烧时间(125℃)/min		
t_5	18.1	17.1
t_{35}	25.0	25.3
硫化仪数据(150℃)		
$M_L/(dN \cdot m)$	4.55	4.37
$M_H/(dN \cdot m)$	43.76	46.01
t_{10}/min	3.75	3.65
t_{90}/min	14.71	14.87
10%定伸应力/MPa	1.20	1.24
50%定伸应力/MPa	3.02	3.14
100%定伸应力/MPa	5.69	6.09
300%定伸应力/MPa	20.19	21.33
拉伸强度/MPa	25.24	24.95
拉断伸长率/%	379	343
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	62	55
压缩生热/℃	34.9	34.2
100℃×24 h老化后		
10%定伸应力/MPa	1.67	1.68
50%定伸应力/MPa	4.53	4.76
100%定伸应力/MPa	8.43	9.30
拉伸强度/MPa	18.73	17.15
拉断伸长率/%	206	175
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	46	47

从表4可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方胶料的焦烧时间、 t_{90} 和压缩生热相当;硫化胶老化前后的拉伸强度和拉断伸长率均有所增大,撕裂强度无明显变化,说明防老剂CPL体系对帘布胶的防护作用优于正常使用的防护体系。

大配合试验胶料在高温下的拉伸性能如图3所示。

从图3可以看出:随着温度的升高,生产配方

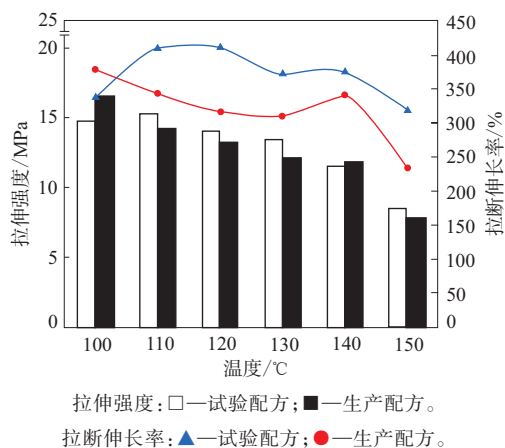


图3 大配合试验胶料的高温拉伸性能

硫化胶的拉伸强度逐渐减小,而试验配方硫化胶的拉伸强度则先增大后逐渐减小;当温度达到110℃以上时,试验配方胶料的拉伸强度和拉断伸长率均高于生产配方胶料,说明在高温时防老剂CPL体系对帘布胶也有较好的防护作用。

大配合试验胶料老化前后的粘合性能如图4所示。

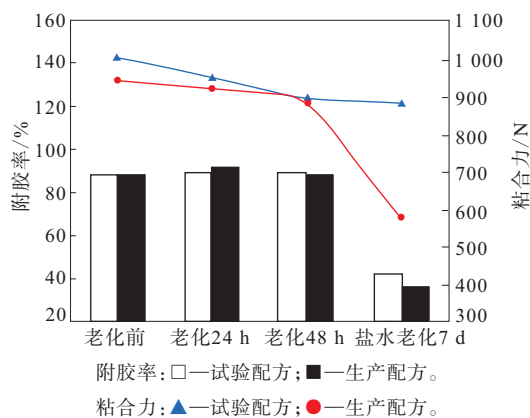


图4 大配合试验胶料老化前后的粘合性能

从图4可以看出:热氧老化后试验配方胶料的粘合力大于生产配方胶料;随着热氧老化时间的延长,试验配方胶料的粘合力持续下降,而生产配方胶料的粘合力降幅较小,附胶率二者相差不大;盐水老化后试验配方胶料的粘合力比与生产配方胶料提高了54%,附胶率增大了17%。说明防老剂CPL对于帘布胶粘合性能有较好的防护作用,其中在盐水老化时的防护效果更显著。

3 结论

(1)防老剂CPL对帘布胶的焦烧安全性和硫化速度影响较小。

(2)防老剂CPL在帘布胶中具有较好的防护作用,热氧老化后硫化胶的拉伸强度保持率、拉断伸长率保持率及撕裂强度保持率均有不同程度的提高,抗裂口增长性能显著提高。在高温拉伸时,防老剂CPL体系对帘布胶料也有较好的防护作用。

(3)防老剂CPL可以提高帘布胶的粘合性能,当防老剂CPL用量为1份时,硫化胶在老化前后均呈现较好的粘合性能,其中在盐水老化条件下,防老剂CPL对帘布胶粘合性能的防护效果更显著。

参考文献:

- [1] Narathichat M, Sahakaro K, Nakason C. Assessment Degradation of Natural Rubber by Moving Die Processability Test and FTIR Spectroscopy[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115 (3): 1702-1709.
- [2] 刘凯凯,陈俊,郭绍辉. 新型防老剂RT-1对天然橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2014, 61 (11): 676-679.
- [3] 李红兰,杨忠全,李争凯. 提高乳胶气囊耐疲劳性能的研究[J]. 橡胶科技, 2015, 13 (1): 19-22.

第8届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文

Application of Antioxidant CPL in Steel Cord Compound

TAO Hui, PENG Junbiao

(Double Coin Group Shanghai Tyre Research Institute Co., Ltd, Shanghai 200245, China)

Abstract: In this study, the application of antioxidant CPL in the steel cord compound was investigated. The results showed that, by adding antioxidant CPL in the steel cord compound, M_L of the compound increased, M_H decreased, t_{90} was shortened, and the scorch time changed little. By using CPL, the tensile strength of the vulcanizate increased, tear strength decreased, cracking resistance, adhesion and dynamic

mechanical properties were improved, and the compression heat build-up decreased. When the addition level of antioxidant CPL was 1 phr, the comprehensive performance of the compound was better, and the protective effect of antioxidant CPL was the best.

Key words: antioxidant; steel cord compound; physical property; adhesion property

3款中策轮胎通过SmartWay认证

中图分类号: U463.341; TQ336.1 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2016年1月15日报道:

中策橡胶集团有限公司生产的3款Arisun和威狮品牌轮胎通过美国环保署SmartWay认证。它们分别为威狮AT566长途轮胎(见图1)、Arisun AT570长途轮胎(见图2)和Arisun AD778短途驱动轮胎(见图3)。

中策公司称这些优质轮胎经证实符合燃油消耗效率标准,气体排放量减少。公司还声称低滚动阻力轮胎有助于客户降低燃油成本,也有利于保护环境。

中策公司称,威狮AT566轮胎是一款宽基超级单胎,采用长寿命胎面胶,既适用于转向,也适用于牵引。

Arisun AT570轮胎有7条条状花纹、6条宽直花纹沟,提供了精确的操纵性能和杰出的牵引性能,



图1 威狮AT566长途轮胎



图2 Arisun AT570长途轮胎



图3 Arisun AD778短途驱动轮胎

低气压下行驶时耐磨性能优良。该轮胎推荐用于拖车。

AT570和AT566轮胎规格为445/50R22.5。

Arisun AD778轮胎是一款优质的短途平坦路面用驱动轮胎。公司称其特殊的胎面胶和胎体延长了轮胎使用寿命,并提高了可翻新性。该轮胎4个规格(11R22.5, 295/75R22.5, 11R24.5和285/75R24.5)的胎面花纹深度均为22.23 mm,比大部分轮胎都深,超深的花纹沟加上中央条状花纹提高了牵引性能。

(马 晓摘译 许炳才校)

一种采用形状记忆合金的轮胎结构

中图分类号: TQ336.1; U463.341 文献标志码: D

由江苏大学申请的专利(公开号 CN 105034703A, 公开日期 2015-11-11)“一种采用形状记忆合金的轮胎结构”,涉及的轮胎采用NITI合金等形状记忆合金代替一定比例的钢丝帘线,以一定排列方式分布于带束层胶片内部,借助其负热膨胀行为以及双程记忆效应,改善胎面及胎肩处的受力分布,减小了带束层端部处的钢丝应力,使得胎肩处应变能密度降低,从而降低了轮胎使用温度,减少了胎肩裂等现象,同时能够增大胎面处钢丝应力,协同提升轮胎滚动阻力性能及使用寿命。本发明同样适用于改善胎圈处的应力集中现象。

(本刊编辑部 马 晓)