

白炭黑/对氨基苯甲酸钴对天然橡胶与黄铜粘合的影响

白乃斌 刘 军 江皖兰 陈炳泉

(华南理工大学高分子系 510641)

摘要 往含对氨基苯甲酸钴作粘合增进剂的胶料中加入适量的白炭黑,可提高硫化胶的交联速度,从而改善硫化胶的物理机械性能。天然橡胶与黄铜粘合试验表明,白炭黑的加入可提高天然橡胶与黄铜的粘合强度(菌状试样的粘合强度由 8.1MPa 提高到 8.9MPa),同时可改善粘合试样的耐热氧化和耐湿热老化性能。

关键词 白炭黑,对氨基苯甲酸钴,天然橡胶,黄铜,粘合

在我们以前的研究中发现,往胶料中加入适量的对氨基苯甲酸钴能显著提高天然橡胶与黄铜的粘合强度^[1]。但加入此种钴盐后会使硫化胶的耐老化性能下降。据文献报道^[2],胶料中加入适量的白炭黑可同时提高胶料与黄铜的粘合强度及胶料的耐老化性能。本文对此进行了试验研究。

1 实验

1.1 原材料

生胶为国产 1 号烟片(NR);白炭黑为沉淀法白炭黑;对氨基苯甲酸钴为自制品;其它均为橡胶工业常用配合剂。黄铜试样的铜/锌比为 62/38。

1.2 基本配方

试验基本配方为:天然橡胶 100;氧化锌 10;硬脂酸 1;硫黄 3.5;促进剂 DZ 1;防老剂 4010 1.0;松焦油 5;对氨基苯甲酸钴 1.5;高耐磨炭黑及白炭黑 40。

1.3 试验方法

1.3.1 硫化胶的制备

塑炼及混炼均在实验室 6 英寸开炼机上进行,用 LH-Ⅱ 型硫化仪于 143℃ 下测定胶料的正硫化点。

1.3.2 胶料与黄铜粘合强度的测试

黄铜试样在与胶料粘合前,先用 0[#] 砂布

打磨,然后再用汽油擦洗干净。

硫化后的粘合试样在 XLL-5000 型拉力机上进行均匀剥离测试,拉伸速度为 50mm·min⁻¹。

动态疲劳后的粘合强度是将粘合试样在 Demattia 疲劳试验机上压缩 60%,再以 500 次·min⁻¹ 的压缩频率和 5.5—6.0mm 的压缩行程进行 5h 疲劳试验后测定的。

1.3.3 硫化胶及粘合试样的老化试验

热氧老化试验在老化箱中进行,湿热老化试验在充氮气的密封容器中进行。

2 结果与讨论

2.1 白炭黑用量对硫化胶性能的影响

2.1.1 对硫化胶物理性能的影响

胶料中加入不同用量的白炭黑,测定硫化胶的物理性能,结果如图 1 所示。

由图 1 可看出,随着白炭黑用量的增加,拉伸强度在 1.0 份后逐渐下降;300% 定伸应力随白炭黑用量的增加而略有上升;扯断伸长率和扯断永久变形随白炭黑用量的增加而下降。

此外,硫化仪试验结果表明,随着白炭黑用量增加, t_{90} 缩短。可见白炭黑对胶料的硫化速度起促进作用。

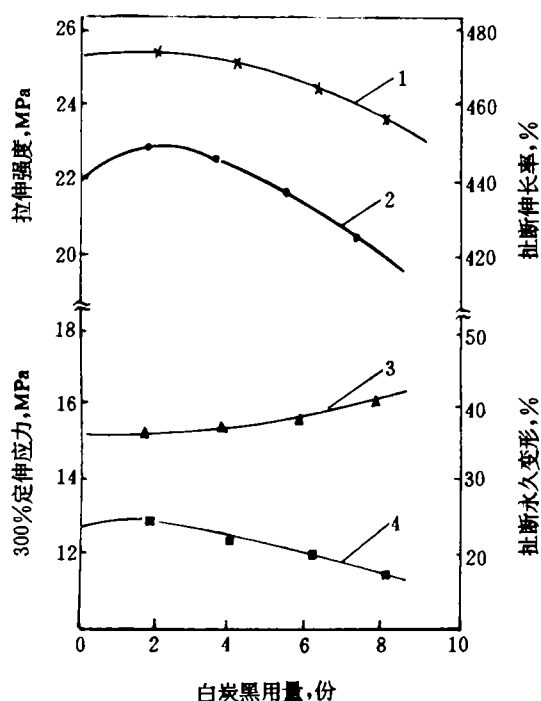


图 1 白炭黑用量对硫化胶物理性能的影响

1—拉伸强度;2—扯断伸长率;3—300%
定伸应力;4—扯断永久变形

2.1.2 对硫化胶老化性能的影响

白炭黑用量对硫化胶老化性能的影响如表 1 所示。表中 K_j 为抗张积老化系数, K_d 为拉伸强度老化系数, K_s 为扯断伸长率老化系数。

从表 1 可以看出,白炭黑用量为 6 份的硫化胶在 $100\text{ }^{\circ}\text{C} \times 24\text{h}$ 热氧老化后物理性能变化不大,而在 $100\text{ }^{\circ}\text{C} \times 48\text{h}$ 湿热老化后其抗张积老化系数及拉伸强度老化系数均优于未加白炭黑的胶料,这说明适量加入白炭黑对提高硫化胶的耐老化性能有利。

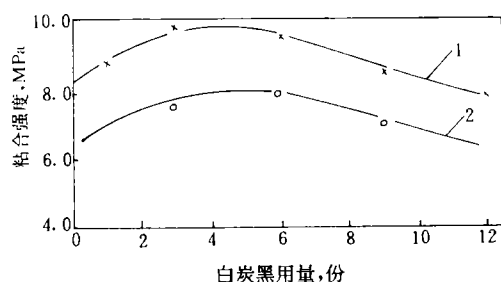
2.2 白炭黑用量对天然橡胶与黄铜粘合性能的影响

白炭黑用量对天然橡胶与黄铜粘合强度的影响如图 2 所示。由图 2 可以看出,在适量范围内(本实验为 3—6 份)白炭黑能提高天然橡胶与黄铜的粘合强度。

图 3 为在不同老化条件下天然橡胶与黄铜的粘合强度。由图 3 可以看出,在同等条件下,加有白炭黑的天然橡胶-黄铜粘合试样的

表 1 白炭黑用量对硫化胶老化性能的影响

白炭黑用量,份	100 $^{\circ}\text{C} \times 24\text{h}$ 热氧老化			100 $^{\circ}\text{C} \times 48\text{h}$ 湿热老化		
	K_j	K_d	K_s	K_j	K_d	K_s
0	0.264	0.514	0.514	0.206	0.443	0.466
3	0.224	0.469	0.477	0.298	0.567	0.525
6	0.258	0.540	0.478	0.274	0.535	0.513
9	0.199	0.464	0.429	0.299	0.536	0.542

图 2 白炭黑用量对天然橡胶与黄铜
粘合强度的影响

1—老化前;2—80 $^{\circ}\text{C} \times 72\text{h}$ 老化后

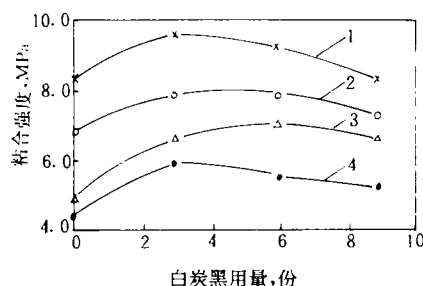


图 3 不同老化条件下的天然橡胶-黄铜粘合强度

1—老化前;2—80 $^{\circ}\text{C} \times 72\text{h}$ 湿热老化;3—100 $^{\circ}\text{C} \times 48\text{h}$
热氧老化;4—动态疲劳

粘合强度都大于未加白炭黑的试样,特别是在添加3份白炭黑的情况下,老化前后的粘合强度均有所提高。

表2列出了白炭黑用量对老化后粘合强度变化率的影响。从表2可以看出,白炭黑用量为3—6份时,粘合试样的粘合强度保持率均高于对比试样,特别是耐湿热老化性能随白炭黑用量的增加而明显提高。

表2 不同老化条件下粘合试样的粘合强度变化率 %

老化条件	白炭黑用量,份			
	0	3	6	9
未老化	0	14	8	-3
100℃×48h 热氧老化	0	-27	7	-
100℃×48h 湿热老化	0	14	27	36
80℃×72h 湿热老化	0	3	7	10

添加对氨基苯甲酸钴盐和白炭黑的胶料在与黄铜硫化后之所以能提高耐湿热老化性能,可能是由于在这种情况下能使试样的交联密度增加所致。另一方面也可能是因为白炭黑的加入改善了胶料交联键的类型。Van Ooij 等曾用 ESCA (X 射线电子能谱化学分析) 研究过间甲白体系与钴盐并用时橡胶与黄铜之间界面的组成,证实在这种体系中橡胶-黄铜粘合机理是相同的,而粘合特点的差别是由于橡胶性能的改进(交联密度、硫化速度和模量等提高)或黄铜反应速度(黄铜失锌反应的阻化)不同所致^[3]。

我们用 ESCA 研究了橡胶-黄铜界面黄铜一侧的硫原子分布情况,结果如图4所示。由图4可以看出,加入3份和6份白炭黑的

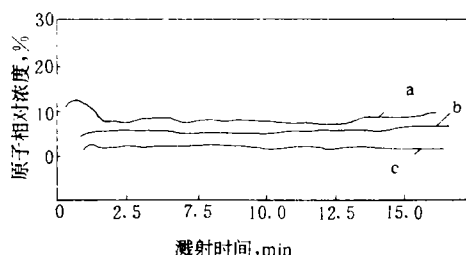


图4 粘合界面黄铜一侧的 ESCA 分析

a—未加白炭黑;b—加3份白炭黑;c—加6份白炭黑

试样其硫原子的浓度低于空白试样(未加白炭黑)的。这就再一次证实,黄铜界面一侧的硫原子和氧原子浓度是影响粘合的重要因素。

3 结论

(1) 粘合胶料中加入适量的白炭黑可提高粘合强度,并对改善湿热老化性能特别有效。

(2) ESCA 实验再次证实了橡胶-黄铜粘合试样黄铜一侧硫原子的浓度是影响粘合的重要因素。

参考文献

- 1 江晚兰等. 对氨基苯甲酸钴盐及镍盐对天然橡胶与黄铜粘合的增进作用. 特种橡胶制品, 1987; (3): 1
- 2 P. E. R. 狄滕. 李小川译. 使用钴和间苯二酚/甲醛树脂的并用体系最大限度提高钢丝帘线的粘着性能. 橡胶译丛, 1986; (2): 35
- 3 Van Ooij W J. A novel class of rubber to steel/tire cord adhesion promoters. Rubb. Chem. Technol., 1984; 57 (4): 686

收稿日期 1994-10-05

橡胶行业首家与日合资企业诞生

我国橡胶机械行业有了第一家与日合资企业——益神橡胶机械有限公司。合资方益阳橡胶机械厂、日本(株)神户制钢所、神钢商事株式会社日前在京举行了签字仪式。

合资公司生产高精度机械式和液压式轮胎硫化机,总投资额近2000万元人民币,中

方以部分现有厂房、设备等入股,占总投资的65%;日方以技术和部分现金入股,占总投资的35%。合资期限为15年,目标为形成年产100台高精度硫化机的生产能力,产值约9000万元。届时不但能满足国内轮胎市场需求,还能通过日方出口,开拓国际市场。

(摘自《中国化工报》,1995,8,23)