

活化剂 Struktol A-73在胶料中的应用特性

张涛 戴美英

(化工部北京橡胶工业研究设计院, 100039)

摘要

研究了活化剂 Struktol A-73在天然橡胶及天然橡胶与丁苯橡胶并用胶中的应用特性,结果表明:胶料中加入 Struktol A-73可改善胶料的抗硫化返原性和热稳定性;提高胶料的硫化效率;改进胶料的动态性能;降低胶料的生热和压缩永久变形;与噻唑类硫化促进体系并用,无亚硝酸污染环境的危险;对钢丝粘合性能造成的影响,在胶料老化之后即可降至最小;混炼工艺性能良好。它是一种特别有效的硫化活化剂,一般用量2~5份,适用于轮胎、减振块等厚壁模压制品,以改进制品的最终使用性能。

关键词:天然橡胶、丁苯橡胶、活化剂、轮胎、减振块、硫化返原性

1 前言

氧化锌和硬脂酸作为二烯类橡胶硫化过程的活化剂,是橡胶硫黄硫化体系的重要组成部分。两者在橡胶硫化过程中的作用机理和实际应用已有很多研究和报道^[1~3],这些报道的观点都比较明确和统一。最近, Schill & Seilacher 公司在广泛深入地研究各种有机酸结构与相应锌皂在橡胶硫化过程中的活化作用之后,推出了一系列橡胶活化助剂: Struktol A-73、Struktol IB531 和 Struktol ZEH-DL 等,它们不仅可以在橡胶硫化过程中发挥活化剂作用,以提高胶料某些性能,而且有助于改善胶料的加工工艺性能,因而受到了人们的关注。

本文主要研究 Struktol A-73在各种胶料中对胶料物理机械性能的影响,为实际应用 Struktol A-73 以提高轮胎等厚模压橡胶制品的最终使用性能提供必要的基础数据。

2 实验部分

2.1 原材料

本试验所用的活化剂 Struktol A-73,系由 Schill & Seilacher 公司提供,橡胶和其它

配合剂均为国内正常生产采用的。

2.2 胶料混炼

除了对比 Struktol A-73在密炼机和开炼机中的混炼差别之外,其余胶料均在开炼机上按常规混炼工艺进行混炼。应当指出, Struktol A-73应与氧化锌、硬脂酸等一起先加入橡胶之中。采用密炼机混炼的工艺如下。

密炼机转速为66r/min,进行混炼之前需预热至70℃。首先加入橡胶,紧接着加入一半量炭黑、Struktol A-73、硬脂酸、氧化锌、防老剂,混炼2.5min之后再加入另一半量炭黑和芳烃油,再混炼1.5min,扫净投料口周围残余粉料,继续混炼20s之后排料。胶料冷却后在开炼机上加入促进剂和硫黄,混匀后下片。

2.3 胶料物理性能试验

混炼胶流变性能采用 Monsanto 公司加工性能试验机,该机毛细管长/径比为20/1,挤出温度为90℃、100℃和110℃。

胶料其它各项物理机械性能试验均按相应的国家标准规定进行。

3 结果与讨论

据 Schill & Seilacher 公司介绍^[4],

Struktol A-73系由脂肪酸锌和芳香酸锌混合组成,其主要物理、化学性能指标和实测结果列于表1。

表1 Struktol A-73性能指标与实测值

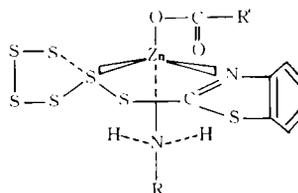
项 目	规定指标	实测值
外观	浅灰色粒状物	浅灰色粒状物
滴点,℃	97	96
锌含量,%	18	17.9
密度,Mg/m ³	1.20	1.19

从 Struktol A-73 红外光谱图中可以发现,表征羰基的5.80μm 吸收峰和表征羧基中的—OH 变形振动的10.65μm 吸收峰消失,而在6.40μm 处出现对应于—COO⁻基团的特征吸收峰,结合其化学组成分析结果可以判定它确为羧酸锌盐,但和一般的单一脂肪酸锌不同的是在6.2μm 处为一很宽的吸收带,这可能是不同的羧酸盐吸收峰叠加的反映。

3.2 Struktol A-73 的活化机理

众所周知,氧化锌和硬脂酸在橡胶硫化

过程中起着重要的作用。通常认为,在硫化时首先是由氧化锌和硬脂酸反应生成可溶性锌皂溶于橡胶中,随后先通过可溶性 Zn⁺⁺ 与促进剂反应生成促-Zn-促化合物。在 Struktol A-73 中本身已是一种可溶性锌皂,它不仅很容易与促进剂生成促-Zn-促化合物,而且锌皂中羧基还可以进一步生成促进剂和活化剂的络合物。其结构式如下:

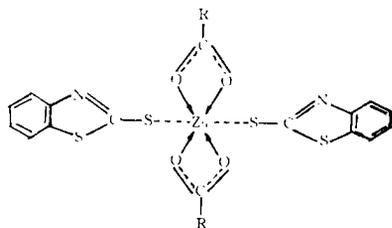


当胶料中有外加胺类物质时,由于氮亦是很好的电子给予体,也可以生成类似的络合物,这些络合物不仅溶解性好,而且由于羧基或胺基的给电子作用削弱了 Zn—S 之间的键合,使之迁移到 S₈ 环,从而会促使 S₈ 环裂解,并生成多硫醇锌盐络合物,结构式如下:

表2 Struktol A-73 胶料的硫化仪试验结果

	配 方 编 号								
	CA-1	CA-2	CA-3	CA-4	CA-5	CA-6	CA-7	CA-8 ^①	CA-9 ^①
Struktol A-73	—	2.0	5.0	8.0	—	2.0 ^②	2.0 ^③	—	2.0
硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	4.5	2.0	2.0	2.0	2.0
促进剂 NS	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.72	0.72	0.8	0.72
硫黄	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.8	1.8	2.0	1.8
150 C									
M _H ,N·cm	608	616	640	620	597	595	601	—	—
t ₁₀ ,min	5.2	5	5	4.4	5.2	5	5.4	—	—
t ₉₀ ,min	10	10.2	12.6	14	10.8	10.8	11.8	—	—
160 C									
M _H ,N·cm	580	593	614	585	574	565	569	566	582
t ₁₀ ,min	3.4	3.8	3.4	3.4	3.8	3.4	3.6	3.6	3.4
t ₉₀ ,min	6.2	7.2	8.4	8.4	7	6.8	7	5.8	6.8
170 C									
M _H ,N·cm	547	566	580	567	546	539	544	535	556
t ₁₀ ,min	2.6	2.8	3	3	3	3	3	2.4	2.6
t ₉₀ ,min	4.2	5	5.6	6	5.4	5.4	5.4	4.2	5
t _{max-2} ,min	11	16	38.6	35	15.4	22.3	17.3	10.2	18.6

注:①采用密炼机混炼的胶料;②先加;③后加;④胶料硫化曲线达到最高点后下降二个单位时所需的时间。



这种络合物成为橡胶硫化的真正硫化剂,它们在橡胶硫化时的活化作用不仅取决于促进剂结构,同时亦取决于生成锌盐时的有机酸的分子结构。有机酸分子链的长度、结构及芳香性都直接影响到络合物的硫化活性。Struktol A-73正是通过在有机酸中引入芳香基,并配置适当长度和结构的分子链,使之成为一种特别有效的硫化活化剂。

3.3 Struktol A-73对纯天然橡胶胶料基本物理性能的影响

Struktol A-73对纯天然橡胶胶料基本物理性能的影响见表2~4。试验配方为:天然橡胶 100;防老剂 RD 0.75;防老剂4010NA 0.75;氧化锌 3.5;炭黑 N220 50;芳炔油 50;硬脂酸、促进剂 NS、硫黄和 Struktol A-73为变量(见表2)。

考虑到 Struktol A-73 的加入会提高橡胶的硫化程度,为调整橡胶硫化程度配方 CA-6适当降低了硫化体系的用量,使 CA-6的定伸应力大致与 CA-1对比配方保持同一水平。本试验同时考虑到 Struktol A-73对混炼工艺的要求,分别对比了 Struktol A-73加料先后及用开炼机、密炼机混炼效果的影响。

从表2~4中所列结果可以明显看出以下几点。

3.3.1 Struktol A-73可提高硫化程度

胶料中加入 Struktol A-73 后,可以提高胶料的硫化程度,胶料硫化仪试验的最大转矩 M_H 和硫化胶的定伸应力、硬度都有不同程度的提高,但这一效果在其用量达到5份之后就不再显著,同时考虑到过量后会对撕裂强度产生不利的影响。因此,Struktol A-73

在胶料中的最佳用量应控制在2~5份。

3.3.2 Struktol A-73 对硫化速度影响不大

在纯天然橡胶胶料中加入 Struktol A-73对硫化速度影响不大,但胶料的抗硫化返原性能得到显著的改善,这可从表2中所列的 $t_{\max-2}$ 时间成倍延长而得到证实。图1列出 Struktol A-73加入后硫化曲线的变化情况。

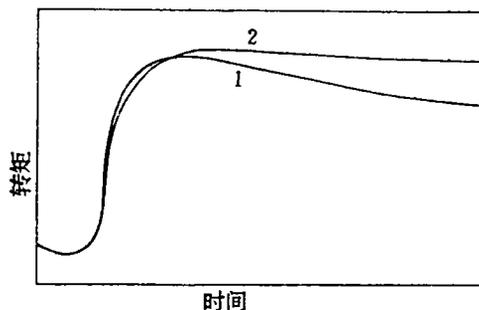


图1 Struktol A-73 对胶料硫化曲线的影响

1—CA-1未加 Struktol A-73; 2—CA-2加有 Struktol A-73

3.3.3 Struktol A-73可使动态性能明显改善

在天然橡胶胶料中加入 Struktol A-73 后,可使胶料的动态性能得到十分明显的改善,在试片进行压缩屈挠试验得到的最终动压缩率、变形和温升均明显降低(见图2),尤其当采用高温硫化试片,并在大负荷试验条件下进行试验时,这一改善更为明显。适当加大 Struktol A-73 用量,亦可以进一步改善胶料的动态性能,这对于在动态下使用的轮胎等橡胶制品延长其使用寿命是十分有利的。

3.3.4 Struktol A-73 可明显提高耐热稳定性

Struktol A-73 加入胶料中可明显提高胶料的耐热稳定性,其表现是严重过硫化试片的拉伸强度和定伸应力的损失率均明显降低,但胶料的耐热空气老化性能未见改善,基本上维持在原有水平。

3.3.5 Struktol A-73使抗硫化返原性改善

Struktol A-73 对胶料的抗硫化返原性、

表3 150℃硫化的 Struktol A-73 胶料的物理性能

	配 方 编 号									
	CA-1		CA-2		CA-3		CA-4		CA-5	
硫化时间	t_{95}	$6t_{95}$	t_{95}	$6t_{95}$	t_{95}	$6t_{95}$	t_{95}	$6t_{95}$	t_{95}	$6t_{95}$
邵尔 A 型硬度,度	72	71	71	71	74	77	75	77	72	73
扯断伸长率,%	536	552	556	500	552	468	500	448	560	508
拉伸强度,MPa	27.3	23.9	26.8	23.3	27.8	25.6	25.1	23.3	26.5	25.0
300%定伸应力,MPa	12.1	11.1	12.4	13.1	13.0	15.7	13.9	14.5	12.4	13.1
500%定伸应力,MPa	24.9	21.3	23.7	22.8	24.5	—	24.7	—	23.2	24.1
扯断永久变形,%	42	28	39	22	42	25	35	25	41	26
拉伸强度变化率 ^② ,%	—	-12.5	—	-13.1	—	-7.9	—	-7.1	—	-5.7
300%定伸应力变化率 ^② ,%	—	-8.3	—	5.6	—	20	—	4.3	—	5.6
拉伸强度变化率 ^③ ,%	-23	—	-22	—	-27	—	-17.5	—	-29	—
扯断伸长率变化率 ^③ ,%	-35	—	-34	—	-41	—	-27	—	-32	—
磨耗量(1.61km),cm ³	0.182	—	0.181	—	0.177	—	0.230	—	0.253	—
撕裂强度,kN/m	125	—	100.4	—	92	—	64.6	—	99	—
压缩 屈 挠 试 验	终动压缩率 ^④ ,%	17.5	—	15.3	—	14.9	—	14.2	—	15.9
	试片温度 ^④ ,C	38	—	35	—	35	—	32.5	—	34
	试片变形 ^④ ,%	7.6	—	6.6	—	5.9	—	3.8	—	6.2
	终动压缩率 ^⑤ ,%	30.3	—	28.4	—	24.5	—	22.5	—	26
试 片 变 形	试片温度 ^⑤ ,C	51	—	45.5	—	42	—	39	—	41.5
	试片变形 ^⑤ ,%	14	—	12.8	—	10.5	—	6.5	—	10.5
	配 方 编 号									
	CA-6		CA-7		CA-8		CA-9			
硫化时间	t_{95}	$6t_{95}$	t_{95}	$6t_{95}$	t_{95}	$6t_{95}$	t_{95}	$6t_{95}$	t_{95}	$6t_{95}$
邵尔 A 型硬度,度	71	71	72	72	70	68	70	69		
扯断伸长率,%	556	540	560	508	536	528	556	536		
拉伸强度,MPa	25.9	25.3	25.7	25.4	26.2	24.3	26.5	26.1		
300%定伸应力,MPa	12.0	13.0	11.7	13.4	13.0	11.9	12.3	12.7		
500%定伸应力,MPa	23.4	24.1	22.9	24.6	24.7	22.9	23.3	24.2		
扯断永久变形,%	37	23	36	23	37	20	30	21		
拉伸强度变化率 ^② ,%	—	2.3	—	-1.2	—	-7.3	—	-1.5		
300%定伸应力变化率 ^② ,%	—	8.3	—	14.5	—	-8.5	—	3.3		
拉伸强度变化率 ^③ ,%	-23	—	-26	—	-20	—	-21	—		
扯断伸长率变化率 ^③ ,%	-34	—	-34	—	-35	—	-32	—		
磨耗量(1.61km),cm ³	0.175	—	0.188	—	0.248	—	0.183	—		
撕裂强度,kN/m	117	—	82	—	129.4	—	131.9	—		
压 缩 屈 挠 试 验	终动压缩率 ^④ ,%	17.7	—	17.2	—	18.0	—	15.6	—	
	试片温度 ^④ ,C	36	—	36	—	37	—	34.5	—	
	试片变形 ^④ ,%	6.5	—	6.7	—	8.2	—	7.2	—	
	终动压缩率 ^⑤ ,%	27.5	—	28	—	31.7	—	28.8	—	
试 片 变 形	试片温度 ^⑤ ,C	43	—	45.5	—	45	—	40	—	
	试片变形 ^⑤ ,%	11.1	—	12.8	—	16.4	—	12.6	—	

注:① $6t_{95}$ 为6倍于 t_{95} 的硫化时间,下同;②过硫后的胶料性能;③100℃×48h老化后的性能;④压缩屈挠试验条件为:冲程4.45mm,温度55℃,负荷98N;⑤压缩屈挠试验条件为:冲程4.45mm,温度55℃,负荷147N。表4中注与此相同,不另注。

改善胶料动态性能方面与使用高硬脂酸用量的作用相类似,但高硬脂酸用量会导致胶料

的抗撕裂性能、耐磨性能和耐热空气老化性能等都显著下降,并使胶料表面喷霜倾向加

表4 160℃硫化的 Struktol A-73 胶料的物理性能

	配方编号									
	CA-1		CA-2		CA-3		CA-4		CA-5	
硫化时间	t_{95}	$6t_{95}$ ^①	t_{95}	$6t_{95}$	t_{95}	$6t_{95}$	t_{95}	$6t_{95}$	t_{95}	$6t_{95}$
邵尔 A 型硬度,度	70	68	69	70	73	74	75	75	70	69
扯断伸长率,%	552	572	544	572	476	500	500	464	552	568
拉伸强度,MPa	25.9	22.6	26.5	24.5	24.7	23.6	25.5	22.6	26.7	24.5
300%定伸应力,MPa	12.2	9.9	13.2	11.4	14.6	12.8	14.3	13.2	12.6	10.8
500%定伸应力,MPa	22.9	19.3	24.4	21.2	—	23.4	25.5	—	23.9	21.1
扯断永久变形,%	32	20	32	22	26	17	29	21	36	24
拉伸强度变化率 ^② ,%	—	-12.7	—	-7.5	—	-4.5	—	-11.4	—	-8.2
300%定伸应力变化率 ^② ,%	—	-18.9	—	-13.6	—	-12.3	—	-7.7	—	-14.2
拉伸强度变化率 ^③ ,%	-27	—	-24	—	-38	—	-28	—	-37	—
扯断伸长率变化率 ^③ ,%	-48	—	-36	—	-42	—	-35	—	-47	—
磨耗量(1.61km),cm ³	0.242	—	0.202	—	0.181	—	0.207	—	0.254	—
撕裂强度,kN/m	104	—	101	—	104.7	—	66.6	—	87.7	—
压缩 屈挠 试验	终动压缩率 ^④ ,%	18.4	—	16.3	—	14.6	—	14.2	—	16.8
	试片温度 ^④ ,C	37.5	—	32.5	—	34.5	—	33	—	32
	试片变形 ^④ ,%	6.1	—	3.9	—	3.7	—	3.2	—	4.1
压缩 屈挠 试验	终动压缩率 ^⑤ ,%	36.6	—	26.1	—	23.4	—	23.4	—	27.7
	试片温度 ^⑤ ,C	67	—	42	—	41.5	—	40.5	—	42
	试片变形 ^⑤ ,%	18.7	—	8.5	—	7.3	—	7.4	—	8.9

	配方编号							
	CA-6		CA-7		CA-8		CA-9	
硫化时间	t_{95}	$6t_{95}$	t_{95}	$6t_{95}$	t_{95}	$6t_{95}$	t_{95}	$6t_{95}$
邵尔 A 型硬度,度	70	68	70	69	68	66	69	69
扯断伸长率,%	552	540	540	580	556	572	540	552
拉伸强度,MPa	25.4	24.1	25.6	25.5	26.0	21.8	25.8	22.9
300%定伸应力,MPa	11.9	12.0	11.9	10.9	12.1	9.2	12.7	11.1
500%定伸应力,MPa	22.7	22.1	23.3	21.3	24.0	18.9	23.0	21.2
扯断永久变形,%	32	22	28	18	32	17	26	17
拉伸强度变化率 ^② ,%	—	-5.1	—	-0.4	—	-16.2	—	-11.2
300%定伸应力变化率 ^② ,%	—	0.8	—	-8.4	—	-24	—	-12.6
拉伸强度变化率 ^③ ,%	-21	—	-26	—	-26	—	-24	—
扯断伸长率变化率 ^③ ,%	-35	—	-35	—	-49	—	-38	—
磨耗量(1.61km),cm ³	0.217	—	0.247	—	0.253	—	0.194	—
撕裂强度,kN/m	108	—	103.5	—	109.4	—	103	—
压缩 屈挠 试验	终动压缩率 ^④ ,%	17	—	17.6	—	20.2	—	16.5
	试片温度 ^④ ,C	34.5	—	37.5	—	39	—	32
	试片变形 ^④ ,%	4.5	—	5.6	—	7.0	—	5.1
压缩 屈挠 试验	终动压缩率 ^⑤ ,%	27.6	—	29.6	—	40.2	—	31.4
	试片温度 ^⑤ ,C	44	—	50	—	62	—	43
	试片变形 ^⑤ ,%	10.4	—	11.9	—	19.2	—	12.3

重,以致影响到成型粘和挤出速率。据介绍^[4],当硬脂酸用量达6份时,这种胶料用于轮胎缠绕法成型时的速率与普通胶料相比要慢12.5%;若与用 Struktol A-73的胶料相比则要慢25%。因此,采用高硬脂酸用量来克服

胶料的抗硫化返原性并不是最理想的办法,而采用 Struktol A-73更具魅力。

3.3.6 其它

Struktol A-73 对胶料其它性能的影响程度不一,诸如对胶料的耐磨性能有轻微的

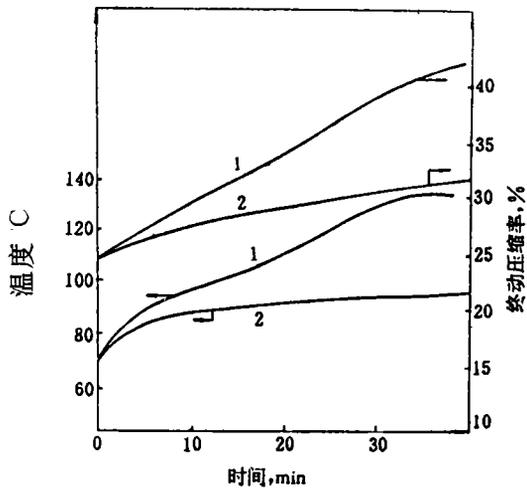


图2 Struktol A-73 对胶料动态性能的影响

1—CA-1未加 Struktol A-73; 2—CA-2加有 Struktol A-73

改善作用; 对抗撕裂性能稍有不利的影 响, 尤其是当 Struktol A-73 用量加大后更为严重, 但采用密炼机混炼的胶料, 这一倾向可望得到改善。

对比CA-6和CA-7胶料的测定结果可以断定, 在混炼时StruktolA-73在混炼初期与

氧化锌、硬脂酸等一起先加入时更能发挥其活化作用。采用密炼机和开炼机进行混炼, 均基本上不影响 Struktol A-73在胶料中的活化作用, 但需在混炼初期加入胶料中, 并使其得到均匀分散。

3.4 Struktol A-73 在无亚硝酸硫化体系中的作用

自进入80年代以来, 人们对橡胶在硫化过程中生成亚硝酸而污染环境的问题日益重视。目前, 在橡胶工业中广泛使用的促进剂NOBS因涉嫌有生成亚硝酸的可能, 在国际上该促进剂已逐渐为其它更安全的促进剂(如NS, CZ)所取代, 但在国内至今促进剂NS仍无大批量生产。作为无亚硝酸硫化体系的一个可替代的办法, 可采用噻唑类硫化促进剂加入 Struktol A-73 的硫化体系。下面就 Struktol A-73在无亚硝酸硫化体系中的作用进行试验。试验结果列于表5和6中。试验配方为: 天然橡胶 100; 硬脂酸 2.0; 氧化锌 3.5; 芳烃油 5.0; 防老剂 RD 0.75; 防老剂4010NA 0.75; 炭黑N220 50; 硫黄 1.5; 活化剂、促进剂 变量。

由表5结果可以看出, Struktol A-73在促

表5 Struktol A-73 在无亚硝酸硫化体系中 胶料的硫化仪试验结果

	配 方 编 号					
	CA-10	CA-11	CA-12	CA-13	CA-14	CA-15
Struktol A-73	—	3.0	—	3.0	—	3.0
促进剂	NS1.0	NS1.0	CZ1.0	CZ1.0	M/DM 0.5/0.75	M/DM 0.5/0.75
160°C						
$M_H, N \cdot cm$	540	559	529	524	405	532
t_{10}, min	3.8	3.8	4	3.8	2.8	3.4
t_{90}, min	6.2	6.4	5.8	6	4.8	6.2
170°C						
$M_H, N \cdot cm$	527	535	511	522	380	505
t_{10}, min	2.8	3	3	2.8	1.8	2
t_{90}, min	4	4.6	4	4.6	3.4	5.8
t_{max-2}, min	11	30	11	22	9	21

表6 Struktol A-73 对无亚硝酸硫化体系胶料物理性能的影响

	配方编号											
	CA-10		CA-11		CA-12		CA-13		CA-14		CA-15	
硫化时间(160℃)	t_{95}	$5t_{95}^{①}$	t_{95}	$5t_{95}$								
邵尔A型硬度,度	68	68	72	72	68	67	71	70	66	65	70	70
扯断伸长率,%	580	560	552	528	584	596	552	548	570	540	556	528
拉伸强度,MPa	27.1	23.9	26.2	25.5	27.0	24.5	25.5	25.0	22.5	15.8	25.7	24.5
300%定伸应力,MPa	12.4	10.6	12.5	12.9	11.5	10.1	12.6	12.0	9.5	7.2	12.3	11.0
扯断永久变形,%	28	18	27	18	27	20	29	23	20	17	22	20
拉伸强度变化率 ^② ,%	—	-11.8	—	-2.7	—	-9.3	—	-2.0	—	-29.8	—	-4.7
300%定伸应力变化率 ^② ,%	—	-14.5	—	3.2	—	-12.2	—	-4.8	—	-25.3	—	-10.6
磨耗量(1.61km),cm ³	0.309	—	0.226	—	0.377	—	0.270	—	0.358	—	0.298	—
撕裂强度,kN/m	93	—	102.6	—	112.6	—	102.2	—	78	—	74	—
压缩屈挠试验	终动压缩率 ^③ ,%	30.4	—	26.1	—	32.5	—	27.0	—	33.4	—	28.3
	试片温度 ^③ ,℃	49	—	42.5	—	52.5	—	44	—	59	—	46
	试片变形 ^③ ,%	11.6	—	9.0	—	11.2	—	9.5	—	15.4	—	10.2
	终动压缩率 ^④ ,%	18.7	—	16.6	—	19.5	—	17.7	—	20.1	—	18.9
	试片温度 ^④ ,℃	35	—	33.5	—	35	—	34	—	41	—	38.5
	试片变形 ^④ ,%	6.2	—	5.4	—	6.4	—	5.8	—	8.3	—	7.6

注:① $5t_{95}$ 为5倍于 t_{95} 的硫化时间;②过硫后的胶料性能;③压缩屈挠试验条件为:冲程4.45mm,温度55℃,负荷174N;

④固特里奇屈挠试验条件为:冲程4.45mm,温度55℃,负荷98N。

表7 Struktol A-73 在轮胎部件中的实用配方

	配方编号					
	CA-16	CA-17	CA-18	CA-19	CA-20	CA-21
	胎面胶		胎体胶		带束层胶	
天然橡胶	70	70	90	90	100	100
丁苯橡胶	30	30	10	10	—	—
Struktol A-73	—	3.0	—	3.0	—	3.0
硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0
氧化锌	4.0	4.0	5.0	5.0	10.0	10.0
防老剂	4.0	4.0	2.0	2.0	3.0	3.0
芳烃油	8.0	8.0	7.0	7.0	4.0	4.0
炭黑 N220	50	50	—	—	—	—
炭黑 N550	—	—	25	25	15	15
炭黑 N330	—	—	—	—	35	35
炭黑 N660	—	—	15	15	—	—
促进剂	0.8	0.8	1.43	1.43	1.4	1.4
硫黄	2.0	2.0	2.0	2.0	4.0	4.0
间甲粘体系	—	—	3.0	3.0	3.0	3.0
钴盐粘体系	—	—	—	—	2.0	2.0
白炭黑	—	—	—	—	8.0	8.0

进剂 NS、CZ 或 M/DM 的并用体系中对提高胶料抗过硫返原性、改善胶料动态性能、降低胶料过硫强度损失等方面都有着显著的作用。在 M/DM 并用体系中, Struktol A-73 所起的活化作用则更为显著, 同时, 还可弥补胶料硫化程度低的不足。

3.5 Struktol A-73 在轮胎胶料中的应用

对轮胎、减震块等厚壁橡胶模压制品而

言, 胶料的抗过硫返原性、生热及动态性能对制品的最终使用寿命的影响极大。无疑, 能对轮胎各部件胶料的这些性能的改善都意味着轮胎使用性能的提高。Struktol A-73 在轮胎三种主要部件实用配方中进行对比试验, 结果列于表6和表7中。

试验结果表明, Struktol A-73 在轮胎三种部件胶料中可不同程度地改善胶料的抗硫

表8 Struktol A-73 在轮胎部件胶料中的物理性能

	配方编号												
	CA-16		CA-17		CA-18		CA-19		CA-20		CA-21		
	胎面胶				胎体胶				带束层胶				
硫化仪试验	160℃												
	$M_H, N \cdot cm$	51.7	54.2	46.6	51.8	78.7	82.6						
	t_{10}, min	4.4	4.8	4.4	4.4	3.6	3.2						
	t_{90}, min	9.8	10.6	12.2	13.8	7.2	7.8						
	170℃												
	$M_H, N \cdot cm$	47.5	50.5	41.8	47.9	75	80.1						
	t_{10}, min	3	3.2	2.8	3.2	2.6	2.6						
	t_{90}, min	6	6.6	7.6	8.2	5	5.2						
	t_{max-2}, min	34.5	56.5	28	43.5	10	12.5						
	硫化时间(160℃)	t_{95}	$5t_{95}$										
邵尔 A 型硬度, 度	65	66	68	69	60	57	65	64	81	80	85	84	
扯断伸长率, %	590	606	564	517	479	433	464	396	326	305	249	234	
拉伸强度, MPa	25.5	23.4	24.7	23.8	18.5	15.6	19.7	17.5	22.0	16.9	16.5	16.9	
300%定伸应力, MPa	8.8	8.7	10.9	10.3	9.5	9.5	11.0	11.7	19.6	15.3	—	—	
拉伸强度变化率 ^① , %	—	-7.1	—	-3.6	—	-15.7	—	-11.2	—	-23.2	—	2.4	
300%定伸应力变化率 ^① , %	—	-1.1	—	-5.5	—	0	—	6.4	—	—	—	—	
磨耗量(1.61km), cm ³	0.189	—	0.173	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
撕裂强度, kN/m	75.3	—	66.5	—	39.9	—	42.3	—	50.3	—	46.6	—	
钢丝方块抽出力(老化前), N	—	—	—	—	300	—	251	—	317	—	326	—	
钢丝方块抽出力(老化后) ^② , N	—	—	—	—	285	—	242	—	340	—	336	—	
压缩屈挠试验 ^③	终压压缩率, %	35.3	—	28.2	—	30.4	—	26.6	—	17.4	—	14.7	—
	试片温度, °C	65	—	50	—	32	—	27.5	—	45.5	—	42	—
	试片变形, %	15.9	—	11	—	7.4	—	5.6	—	9.9	—	9.6	—

注: ①为过硫后的胶料性能; ②老化条件为100℃×24h; ③压缩屈挠试验条件为冲程4.45mm, 温度55℃, 负荷147N。

化返原现象, 降低过硫强力损失率, 改善程度的大小取决于原实用配方胶料本身的特性。

在胎面胶料中加入 Struktol A-73, 可明

显降低胶料在动态条件下的生热; 而在带束层胶料中, 对钢丝的粘合性能稍有不良影响, 但老化后影响则不大; 在钴盐和间甲白并用

粘合体系中,它对钢丝的粘合性能基本上无影响。另外,从胶料毛细管流变试验发现,凡是在上述轮胎三种部件胶料中,只要加入 Struktol A-73,它们在整个挤出剪切速率 $\dot{\gamma}$ ($10 \sim 10^3 \text{s}^{-1}$) 范围内,胶料的表观粘度 η_a 均稍有下降。图3所列 Struktol A-73对胎面胶料流变曲线的影响。从毛细管挤出物外观看,加入 Struktol A-73 后的挤出物表面更光滑而富有光泽。

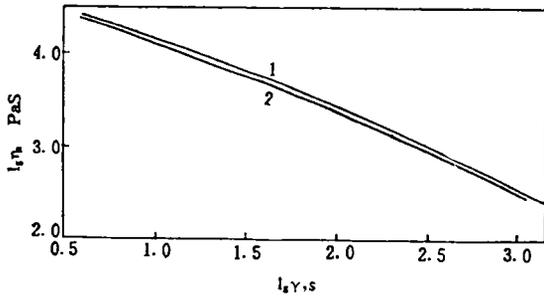


图3 Struktol A-73 对胎面胶硫化曲线的影响

1—CA-16; 2—CA-17

4 结论

①Struktol A-73 是一种特别有效的硫化活化剂,是由脂肪酸锌和芳香酸锌混合而成,通过在有机酸中引入芳香链段并控制脂肪族分子链长度和结构,不仅可促进多硫化硫醇锌盐络合物的生成,而且提高了该络合物硫化活性,使之成为一种特别有效的硫化

活化剂。

②Struktol A-73 可提高胶料的硫化效率。在天然橡胶或天然橡胶与其它胶种的并用胶中加入 Struktol A-73,可以有效地提高胶料的硫化效率,显著改善胶料抗过硫返原现象,降低过硫时的强力损失率,同时还使胶料动态性能获得明显改进,特别适合于在轮胎、减振块等橡胶制品中使用,但应指出,过量的 Struktol A-73可能会危及胶料的撕裂和粘合性能,其最佳用应用为2~5份。

③Struktol A-73的混炼工艺性能良好。无论是在开炼机或密炼机中混炼,只要是在胶料的混炼初期加入 Struktol A-73,均可使其在胶料中达到分散均匀的要求。添加 Struktol A-73的胶料的表观粘度稍有下降,这有利于改善胶料的挤出、压延等加工工艺性能。

参 考 文 献

- [1] Marrison, N. S. and Porter, M., Rubber Chem. Technol., 57[1], 86(1984).
- [2] Farnsworth, M. and Kline, C., Zinc Chemicals, Charles Kline and Co. New York, 1983.
- [3] 朱敏, 橡胶化学与物理, 292, 化学工业出版社, 北京, 1983。
- [4] Schill & Seilacher GmbH & Co., Struktol Aktivator 73.

(收稿日期:1993-12-21)

Charateristics of Struktol A-73 in Rubber Compounds

Zhang Tao and Dai Meiyong

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing)

Abstract

A study on application of Struktol A-73 in NR and NR/SBR blend is made. The results show that the addition of struktol A-73 to the compound has the following advantages: improved overcure-reversion resistance and thermal stability, increasead efficiency of vulcaniza-
improved dynamic performance, lower heat build-up and compression set, freefrom the

potential pollution of nitrosamine, minimal adverse effect on the adhesion with steel cord after aging. Struktol A-73 offers development chemists a new possibility to improve the performance of tyre and thick sectioned industrial mouldings.

Keywords: NR, NR/SBR blends, activator, tyre, industrial mouldings, overcure-reversion.

橡胶制品情报年会发布大量技术信息

最近在湖南大庸召开的减震橡胶制品及杂品专业站和技术经济情报服务协作网'93年会上传出了令人瞩目的科技新信息:

△上海天华橡胶厂研制出色泽、手感、外观及物性等方面接近乳胶片丝的仿乳胶特白橡胶片丝。价格仅为胶片丝的60%，深受用户欢迎。

△上海胶带股份有限公司成功地采用芳纶线绳作为骨架材料制造农机变速半宽V型传动胶带。

△上海乳胶厂采用特殊方法解决了喷绒家用手套生产中绒毛粘接问题，其开发的绒里家用手套，穿脱方便，防湿吸汗，保暖，戴起来给人以柔和舒适的感觉。

△南昌新华衬套厂以天然橡胶和合成橡胶并用为主体，采用组合式结构，研制成功依维柯汽车前独立悬架扭杆弹性衬套，能减小振动和噪声，且使用寿命长。为依维柯汽车国产化，节约国家外汇作出了贡献。

△上海世界橡胶厂研制的Ⅱ型橡胶护舷经宁波北仑电厂运煤码头约4年的使用证

实效果满意，该产品外观及内在质量均接近国际标准。

△上海橡胶总厂采用维纶牵切纱制造的汽车液压制动软管，质量优于用浸浆人造丝作骨架材料的产品。该软管不仅质量稳定、重量轻，且因维纶价廉而降低了成本。该产品各项性能指标均达到ISO 3996-78(E)和SPF-S-0036-1标准。

△郑州矿务局橡胶粉厂开发的橡塑超补强剂-SR是低硬度、高强度和浅色橡胶制品的理想补强材料。其补强效果比白炭黑高19.4%~75%，且价格低廉，仅为白炭黑的1/3左右，是炭黑的1/2左右。

△上海利浦试验仪器厂研制的TDL-1电子拉力机，能在微电脑的控制下进行拉伸、撕裂等各项性能试验，采用12in屏幕汉字显示进行人机对话。操作简易。在试验中屏幕可显示动态应力-应变曲线，并附有打印机，运转噪声低于55db。

(上海橡胶制品研究所 赵正平供稿)