

钢丝束层帘线隔离胶料配方的优化

Ph. Cochet *et al.* 著 曾泽新摘译 涂学忠校

摘要 本文的目的是考察如何用沉淀白炭黑代替树脂用于钴硼配合物粘合增进体系。目的是降低滞后损失(滚动阻力),同时改善粘合性能。

在含有钴硼配合物的胶料中,部分炭黑被白炭黑取代,从而使盐水老化后粘合强度保持率获得改善。

通过选择低比表面积白炭黑,例如 Zeosil 85 或 Zeosil 125 并添加 TESPT(Si69),有可能获得具有低滞后和高撕裂强度并且改善了热、湿和盐水老化后粘合强度保持率的钢丝束层隔离胶。

最近轮胎生产者对开发低滚动阻力轮胎作了很大的努力^[1]。为此选择了各种不同的方案;这些方案中,在胎面中使用沉淀白炭黑显然是成功的^[2]。在调整配方后,白炭黑确实是一种低滞后的填充剂^[3]。在轮胎其它部件,例如气密层^[4]和胎侧^[5]中添加白炭黑,可以进一步降低轮胎的滚动阻力。

白炭黑在镀黄铜钢丝帘线隔离胶中,特别是在间苯二酚-甲醛给予体体系(RFS)中的使用已有很长时间^[6-8]。

一个较常用的方法是在胶料中添加羧酸钴以增进它与钢丝的粘合。在这一类胶料中,以羧酸钴硼化合物为基础的胶料最有效^[9-11]。大部分轮胎生产厂在钢丝帘线挂胶胶料中使用钴盐、RFS 体系或两者并用^[12]。

胶料中加入沉淀白炭黑本身可改善橡胶与包括金属的各种增强材料的粘合^[7,13,14]。当配方中存在硫黄时,少量的白炭黑便可改善与镀黄铜钢丝的粘合^[14,15]。但是湿老化后粘合强度下降^[14]。其机理不很清楚。

白炭黑与钴盐一起使用,有时可作为改善胶料老化前^[9,13,16,17]以及湿老化^[9,16]、蒸汽老化^[9,18]或热老化^[1]后的粘合性能的有益添加剂。这种改善取决于黄铜的含量,在动态条件下尤为明显^[15-17]。

本文的目的是考察如何用沉淀白炭黑代替树脂用于钴硼配合物粘合增进体系,在降

低滞后(滚动阻力)的同时改善某些粘合性能。

1 粘合

1.1 黄铜-橡胶粘合的机理

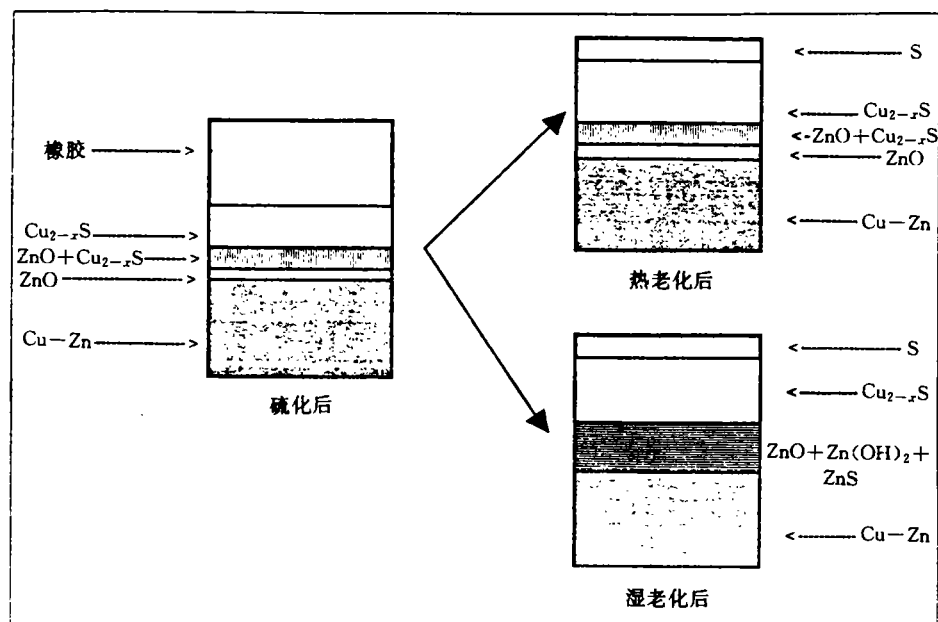
硫黄硫化的 NR 借助生成的硫化铜与黄铜形成牢固的粘合,硫化铜是交联过程开始前在弹性体中以多孔枝晶形式增长生成的^[12,19,20](见附图)。硫化铜有一获得最大粘合强度的最小临界厚度和最大厚度,超过此限粘合强度开始下降^[12,19-22]。

橡胶与黄铜之间的粘合强度通常超过橡胶的撕裂强度^[12]。胶料老化前,粘合的破坏似乎从不会发生在硫化铜/NR 界面上^[19,22]。低活性钢丝(但太低^[20])获得了十分良好的粘合强度,活性低限制了硫化过程中硫化铜的生成量^[19]。

硫化锌趋向于在初始阶段生成,硫化铜在以后阶段生成^[9](见附图)。达到临界厚度的速度取决于几个参数,其中包括铜的含量和老化条件^[23]。水和其它能与锌反应的配合剂^[12],如沉淀白炭黑^[14],都能除掉黄铜表面上的锌,从而加快硫化铜薄膜的增长速度。

1.2 橡胶-黄铜粘合的老化

橡胶-黄铜粘合老化过程中,破坏的方式显然转移到界面层^[22]。粘合在湿气或盐侵蚀条件下破坏可以用去锌化作用加速来解释。



附图 橡胶-黄铜粘合机理(橡胶-黄铜粘合的老化)

去锌化作用导致大量氧化锌/氢氧化锌生成(见附图),从而使硫化铜过剩^[12]。在氧化锌/氢氧化锌界面率先发生脱粘^[20]。脱粘被假设为引起粘合降解的主要影响因素^[19]。

被盐/水侵蚀是不同机理的结合,包括电化学机理和去锌化机理^[11]。

橡胶降解和界面膜降解两者在热老化过程都可能发生^[22]。在热老化条件下的粘合降解可用铜经由铜和锌硫化物层的迁移优先生成硫化铜来解释(见附图)^[20]。

钴盐或RFS胶料生成基本相同的界面产物^[12]。粘合特性的差别可以用胶料性能或黄铜侵蚀速度、硫化铜生成和去锌化作用的差别解释。因此,橡胶与镀黄铜钢丝的粘合将主要取决于配方中配合剂对去锌化作用和硫化铜生成的影响。

1.3 有机钴盐

有机钴盐在胶料中是可溶的,发挥着不同的独立作用^[19]。

①激发硫化铜的生成,以便改善短时间硫化的初始粘合强度;②活化高硫胶料的硫化,因钴盐提高了交联密度,可使初始粘合强

度得到改善;③生成硫化钴,在胶料界面生成的硫化钴有良好的粘合性能^[12]。

尽管如此,使用适当优化的胶料,就初始粘合强度而论,使用钴盐获得的好处很小甚至没有^[10]。相反,添加钴硼配合物可大幅度地提高粘合水平^[9]。

添加钴盐的优越性之一是提高了湿老化后的粘合强度保持率^[10]。钴盐看来起黄铜腐蚀模式抑制剂的作用,而不是起硫化过程中硫黄模式的抑制剂的作用^[12]。在低浓度下的钴盐抑制去锌化作用是十分有效的^[19]。它使界面的硫化铜膜在被湿气侵蚀的条件下保持稳定^[19]。但在高浓度下的钴盐可活化去锌化反应^[19]。

因此,如果适当地配合,含钴盐的胶料在蒸汽老化作用下将比较稳定^[9,10,17,19,23]。在某种程度上,钴盐虽然不能完全地避免粘合强度下降,但它改善了蒸汽老化后的粘合强度保持率^[9,10]。高浓度的钴盐对蒸汽老化后粘合强度有不利影响^[9]。

大多数钴盐(不包括硬脂酸钴)能抑制黄铜在盐水中的腐蚀。钴盐抑制电化学反应和

去 锌 化 反 应^[11]。其 效 率 取 决 于 酸 基 的 类 型^[11]。钴 硼 配 合 物 是 特 别 有 效 的^[11,19]。

钴 盐 的 这 种 积 极 作 用 可 能 会 被 提 高 了 胶 料 对 热 降 解 的 灵 敏 性 所 抵 消^[12]。含 高 浓 度 钴 的 胶 料，特 别 是 使 用 高 用 量 硫 黄 的 胶 料^[23]，对 热 氧 老 化 特 别 敏 感^[12,17,22]。

钴 浓 度 高 时，去 锌 化 反 应 加 快^[19]。耐 蒸 汽 老 化 性 也 很 差^[16,18]，尤 其 是 采 用 低 浓 度 硫 黄 时 更 差^[16,23]。采 用 低 硫 黄 用 量 时，生 成 的 硫 化 铜 膜 不 稳 定^[19]。

2 实验

2.1 配方

用 含 0.15 份 金 属 钴 的 炭 黑 胶 料 作 为 参

比 胶 料（见 表 1）。钴 在 0.15—0.20 份 之 间 可 获 得 最 好 的 结 果^[10,24]。提 高 钴 含 量 将 降 低 热、蒸 汽 和 腐 蚀 老 化 前 后 的 粘 合 水 平^[10,19,24]。钴 粘 合 增 进 剂 选 择 Manobond 680C，它 是 一 种 含 22.5% 钴 的 钴 硼 配 合 物，它 使 镀 黄 铜 钢 丝 帘 线 获 得 了 优 异 的 粘 合 结 果^[9]。

本 试 验 使 用 的 镀 黄 铜 帘 线 为 2+2×0.25 结 构，镀 层 铜 含 量 为 63.5%。铜 含 量 降 低 到 63.5% 意 味 着 黄 铜 对 湿 老 化 是 不 敏 感 的，因 而 去 锌 化 作 用 低 于 以 前 使 用 的 镀 层 铜 含 量 为 67.5% 的 镀 黄 铜 帘 线^[9]。白 炭 黑 对 镀 层 铜 含 量 高 的 镀 黄 铜 钢 丝 帘 线 湿 老 化 后 动 态 粘 合 强 度 有 积 极 作 用^[16]。

使 用 钴 硼 配 合 物，增 加 硫 黄 用 量 对 未 老

表 1 试验配方(第一部分)									份
炭黑和白炭黑品种	配 方 编 号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	参比胶料	等量白炭黑				等表面积白炭黑			
炭黑 N326	55	50	50	50	50	42	47.5	50	52
白炭黑									
Zeosil 85 MP	0	10	0	0	0	23.5	0	0	0
Zeosil 125 Gr	0	0	10	0	0	0	14	0	0
Zeosil 1165 MP	0	0	0	10	0	0	0	10	0
RP 240 MP	0	0	0	0	10	0	0	0	7.5

注：配方：NR SMR10 100；活化剂 Renacit 7 0.12；氧化锌 8；硬脂酸 0.5；芳烃油 1.5；增粘树脂 2；抗臭剂 6PPD 2；促进剂 DCBS 0.7；不溶性硫黄 Manosperse IS 70P 5.71；钴盐 Manobond 680C 0.67。

化 的、热 和 盐 水 老 化 后 的 粘 合 性 能 无 重 大 影 响^[9]。为 获 得 在 蒸 汽 和 湿 老 化 后 的 高 粘 合 水 平，通 常 推 荐 使 用 高 用 量 的 硫 黄（>5 份）^[9,15,19]，但 它 们 对 热 老 化 较 敏 感^[12,23]。尽 管 如 此，配 方 中 的 白 炭 黑 还 是 会 降 低 通 常 对 高 用 量 硫 黄 的 需 要^[17]。我 们 的 试 验 胶 料 含 5.71 份 Manosperse IS 70P（含 硫 70%，相 当 于 用 4 份 不 溶 性 硫 黄）。胶 料 中 的 硫 黄 用 量 是 中 等 水 平 值^[9]。

对 黄 铜 粘 合 有 影 响 的 最 重 要 的 配 方 参 数，实 际 是 硫 黄 与 促 进 剂 的 比 例^[12]。一 般 来 说，高 比 例（>4）形 成 稳 定 的 硫 化 铜 膜，导 致 高 粘 合 强 度^[19]。我 们 的 试 验 胶 料 硫 黄/促 进 剂 比 例 较 高^[5,7]。

为 获 得 最 优 化 的 门 尼 焦 烧 安 全 性、硫 化 特 性、初 始 应 力-应 变 性 能 和 粘 合 强 度，以 及 它 们 在 热、盐 和 蒸 汽 老 化 后 的 保 持 率，推 荐 在 这 类 胶 料 中 使 用 DCBS 促 进 剂^[12,19,25,26]。

通 过 在 黄 铜 表 面 除 锌，硬 脂 酸 促 进 了 硫 化 铜 生 成，使 得 初 始 粘 合 强 度 提 高。一 种 不 可 避 免 的 后 果 是，蒸 汽 老 化 后 粘 合 强 度 大 幅 度 下 降^[12]。当 使 用 钴 硼 配 合 物 时，最 佳 的 硬 脂 酸 浓 度 是 0.5 份^[23]。

在 钴 粘 合 增 进 体 系 中，推 荐 高 用 量 氧 化 锌^[16,22]。

本 研 究 分 为 两 个 不 同 的 部 分。

第 一 部 分 讨 论 白 炭 黑 用 量 和 它 的 比 表 面 积 的 影 响。使 用 了 比 表 面 积 范 围 从 70—

$240\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ($Z85, S_{\text{SP}} = 75\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; $Z125, S_{\text{SP}} = 125\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; $Z1165, S_{\text{SP}} = 175\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; $\text{RP240MP}, S_{\text{SP}} = 230\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 的 4 种沉淀白炭黑, 研究了白炭黑含量相同(10 份)的胶料和含白炭黑总接触面积相同的胶料(见表 1), 试图获得同样的硬度和 100% 定伸应力。

任何类型填充剂对硫化胶性能影响的分析都必须考虑到硬度和低定伸应力的影响^[15]。这部分研究使我们能鉴定白炭黑对粘合强度的影响, 以获得适于这类用途的各种白炭黑。

第二部分讨论一些添加剂对胶料的影响, 例如, TESPT(Si69)和 DPG(见表 2)。

表 2 试验配方(第二部分)

份

组 分	配 方 编 号										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	仅有炭黑	仅有白炭黑			白炭黑+硅烷			白炭黑+硅烷+DPG		高用量白炭黑	
炭黑 N326	55	50	50	50	50	50	50	50	50	45	40
白炭黑 Zeosil 85 MP	0	10	0	0	10	0	0	10	0	15	20
白炭黑 Zeosil 125 Gr	0	0	10	0	0	10	0	0	10	0	0
白炭黑 Zeosil 1165 MP	0	0	0	10	0	0	10	0	0	0	0
偶联剂 TESPT	0	0	0	0	0.5	0.875	1.25	0.5	0.875	0.75	1
促进剂 DPG	0	0	0	0	0	0	0	0.2	0.35	0	0

注: 配方其它组分同表 1。

TESPT 是白炭黑的一种偶联剂^[29]。TESPT 作为钴盐的一种代替物混入含 4.8 份硫黄的全炭黑钢丝帘线隔离胶料中证明是不成功的(特别是在盐水老化后)^[26]。当 TESPT 与白炭黑并用时, 观察到了前面所述的对湿和热老化后粘合强度的不良影响^[18]。尽管如此, 我们考虑到当加白炭黑时它还是一种必要的添加剂, 在为了获得低滞后而不希望添加硬脂酸时尤为如此^[3]。在本研究中, TESPT 是按胶料中白炭黑总接触面积成比例添加的($\text{TESPT 份数} = 0.7 \times 10^{-3} \times Q \times S_{\text{SP}}$)^[27]。它还起到能增大硫黄与促进剂比例的硫黄给予体的作用。

为了获得与对比胶料类似的硫化特性, 使用了 DPG。快速硫化促进剂(如 DPG)可以用于钢丝帘线的粘合, 但镀层常常需要高黄铜含量^[12]。

2.2 试验方法

用标准程序测量门尼粘度、门尼焦烧时间和所有流变性能, 如最小和最大转矩、 t_2 和 t_{90} 。静态力学性能、动态性能和粘弹性按 ASTM 标准进行。

橡胶与金属粘合特性按照改进的 ASTM D229 方法, 用 10mm 包埋长度测定。引用的钢丝粘合强度是从一胶块中 10 次抽出值的平均, 结果以 $\text{kg} \cdot (10\text{mm})^{-1}$ 表示。老化后的粘合性能是将试样在下列条件下老化后获得的: ①热老化 在空气中于 85℃ 老化 7d; ②蒸汽老化 在 121℃ 老化 16h; ③湿老化 在 95% 相对湿度下于 70℃ 老化 7d; ④盐水老化 在 10% 盐水腐蚀试验混合液中于 23℃ 老化 7d。

湿老化和蒸汽老化试验之间没有本质的差别, 两者都导致相同的最终结果, 即含有较大氧化锌/氢氧化锌和硫化铜而没有硫化锌的界面膜。盐水腐蚀的最后一步是去锌速度加快^[11,12]。3 个试验苛刻程度的顺序是: 湿度 < 蒸汽 < 盐水^[12]。盐水试验还涉及电化学机理^[11]。

3 结果与讨论

3.1 第一部分

3.1.1 胶料性能

(1) 未硫化胶料和硫化

当用 10 份沉淀白炭黑(质量为 Q)取代 5 份炭黑时,配方不作任何调整,我们观察到用孟山都流变仪测定的 t_{s2} 和 t_{90} 延长, ΔM 减小。还看到焦烧时间延长。白炭黑的比表面积(S_{SP})越大,这种效果越明显(见表 3)。这些情况可以用硫化体系的某些配合剂吸附到白炭黑表面导致交联密度降低来解释。

胶料中白炭黑总接触面积相同($Q \times S_{SP}$)时,观测到类似的硫化动力学特性。同样,胶料中白炭黑的总接触面积和用量 Q 越大,粘度越高^[27]。有一种胶料的门尼粘度比炭黑胶料低,它就是含有 10 份低表面积 Zeosil 85 的胶料。

(2)硫化胶静态和动态性能

本研究项目开始制订的目标已经达到,见表 3 和 4。我们获得含白炭黑胶料的硬度和定伸应力(E' , M_{100} 和 M_{300})的数据与全填

充炭黑的胶料相当。

当配方中加入沉淀白炭黑时,我们清楚地观测到撕裂强度提高,这主要是由于胶料硫化不足。尽管如此,白炭黑的品级看来也是一个重要的参数。最好的撕裂强度和扯断伸长率是由比表面积最低的白炭黑胶料获得的。

胶料中存在白炭黑时,定伸应力总是较低。不加偶联剂的胶料,观测到的粘合强度未必与橡胶拉伸强度有关^[12]。

当使用白炭黑而不调整配方时,我们没有观测到预期的低生热、低 E'' 和低 $\text{tg}\delta$ 。这可能是硫化剂吸附到填充剂表面造成的。白炭黑的比表面积越大,硫化越不足,生热、 E'' 和 $\text{tg}\delta$ 越大。

白炭黑总接触面积相同的胶料性能相近。

表 3 硫化特性和物理机械性能(第一部分)

项 目	配 方 编 号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	炭黑	等量白炭黑				等表面积白炭黑			
孟山都流变仪数据(153℃×60min)									
$M_H, N \cdot m$	7.9	8.2	7.7	7.5	7.4	8.1	7.9	7.8	7.7
$M_L, N \cdot m$	1.2	1.2	1.4	1.5	1.5	1.5	1.6	1.6	1.5
$\Delta M, N \cdot m$	6.7	6.9	6.3	6.1	5.9	6.5	6.3	6.2	6.2
t_{s2}, min	2.3	2.6	2.7	2.7	2.8	2.7	2.7	2.7	2.6
t_{90}, min	11.5	13.2	14.9	18.2	18.9	14.7	16.6	16.9	17.0
门尼粘度和焦烧时间									
$ML(1+4)100^\circ\text{C}$	17	45	49	53	58	61	60	58	58
t_5, min	19.3	21.3	22.8	23.2	24.5	23.1	21.1	21.0	22.0
t_{10}, min	23.5	25.5	27.8	28.4	29.5	28.2	25.4	25.1	26.2
物理性能									
邵尔 A 型硬度,度	58	60	60	59	60	62	60	59	57
100%定伸应力,MPa	3.1	2.9	3.1	3.4	3.5	3.3	3.4	3.3	3.1
300%定伸应力,MPa	14.3	12.8	14.2	14.5	14.7	14.1	15.2	14.0	13.4
扯断伸长率,%	465	505	445	415	395	410	420	420	430
拉伸强度,MPa	23.9	18.8	18.6	21.6	19.5	20.0	21.2	22.1	21.5
裤形撕裂强度(20℃)									
$N \cdot \text{mm}^{-1}$	18.0	21.0	23.0	24.0	25.5	33.5	26.0	24.5	22.0
ASTM C 撕裂强度(20℃)									
$N \cdot \text{mm}^{-1}$	49.0	58.5	54.0	51.5	46.5	54.5	48.0	55.0	46.5

表 4 动态和粘合性能(第一部分)

项 目	配 方 编 号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	炭黑	等量白炭黑			等表面积白炭黑				
粘弹性(70℃)									
刚度, $N \cdot mm^{-2}$	82	83	79	80	83	79	82	79	80
E' , $N \cdot mm^{-2}$	7.14	7.52	7.51	7.62	7.39	7.22	7.28	7.47	7.32
E'' , $N \cdot mm^{-2}$	0.68	0.70	0.73	0.81	0.90	0.71	0.74	0.79	0.70
E^* , $N \cdot mm^{-2}$	7.17	7.55	7.55	7.66	7.44	7.25	7.32	7.51	7.35
$tg\delta$	0.095	0.093	0.097	0.106	0.122	0.098	0.102	0.106	0.096
D''	0.013	0.012	0.013	0.014	0.016	0.013	0.014	0.014	0.013
疲劳寿命									
温升, $^{\circ}C$	59	60	63	67	71	62	63	61	62
永久变形, %	4.1	4.3	4.5	4.9	5.4	4.3	4.3	4.2	4.4
静态压缩变形, %	20.0	20.4	21.0	21.4	21.3	20.3	20.2	20.3	20.8
与钢丝帘线的粘合强度 ¹⁾									
老化前, kg	45.3	44.5	46.2	44.5	39.2	44.8	43.9	44.3	43.2
热老化 ²⁾ , kg	32.6	30.3	31.1	35.8	31.1	35.6	37.1	36.8	37.1
湿老化 ³⁾ , kg	31.4	30.8	31.8	29.0	23.9	30.7	29.9	29.2	29.0
蒸汽老化 ⁴⁾ , kg	26.5	27.5	27.3	26.2	25.4	27.0	27.8	25.5	22.6
盐水老化 ⁵⁾ , kg	24.1	28.5	29.2	29.8	26.3	29.3	30.1	30.1	29.0

注:1)所有试样硫化:153℃×(t_{90} +2)min;2)热老化:85℃×7d;3)湿老化:95%湿度,70℃×7d;4)蒸汽老化:121℃×16h;5)盐水老化:7d。

3.1.2 粘合性能

获得的数据表明,在可比的定伸应力下,用白炭黑取代 NR 胶料中的部分炭黑,但不调整配方中其它配合剂,对老化前的粘合强度没有明显的影响。粘合强度与定伸应力有相关性^[12],与撕裂强度无关,撕裂强度可通过添加白炭黑获得改善。看来白炭黑有一最佳总接触面积,它能导致在热老化后有较好的粘合强度保持率($S_{SP} \cdot Q \approx 1750m^2$)。

在以前的报告中^[9]可以看到,在含钴硼配合物的胶料中添加 7.5—15 份白炭黑代替 5—10 份炭黑,改善了湿或蒸汽老化后的粘合强度保持率。在本研究中没有见到这种影响。这大概可以用镀黄铜钢丝帘线结构不同来解释。在本研究中,我们使用目前普遍采用的黄铜镀层含铜 63.5%的 2+2×0.25 结构。以前的研究^[9]用的是镀层含铜 67.5%的 7×3×0.15 标准结构。已证实白炭黑对镀层含铜量高的钢丝湿老化后的动态粘合强度有积极作用^[16]。当使用较高用量的硫黄时,这种效果更明显^[9]。

配方中使用白炭黑使盐水老化后粘合性能保持率提高 20%。这可用白炭黑大幅度降低了胶料导电性来解释。

3.2 第二部分

3.2.1 胶料性能

(1)未硫化胶料和硫化特性

白炭黑胶料中添加 TESPT 偶联剂,导致 ΔM 提高到与全炭黑胶料同样的水平,见表 5。为获得同样的焦烧时间和 t_{90} ,需要添加 DPG。门尼粘度出人意料地增高了。

(2)硫化胶静态和动态性能

添加硅烷偶联剂 TESPT,导致拉伸强度和 300%定伸应力如所预料地增高,而扯断伸长率下降,见表 5 和 6。硬度和 100%定伸应力与全炭黑的胶料相近。抗撕裂性能没有下降,白炭黑的胶料优于炭黑胶料。白炭黑添加量和比表面积越大,抗撕裂性能越好^[2]。

添加 DPG 提高了硬度、定伸应力、扯断伸长率和拉伸强度,但使裤形撕裂强度下降到低于全炭黑胶料的水平。

表 5 硫化特性和物理机械性能(第二部分)

项 目	配 方 编 号										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	炭黑	白炭黑			白炭黑+硅烷			白炭黑+硅烷+DPG		高用量白炭黑	
孟山都流变仪数据(153 C×60min)											
$M_H, N \cdot m$	7.86	8.00	7.44	7.18	8.34	8.16	8.36	9.47	9.68	7.76	7.70
$M_L, N \cdot m$	1.12	1.13	1.25	1.41	1.23	1.33	1.50	1.25	1.42	1.22	1.29
$\Delta M, N \cdot m$	6.75	6.84	6.18	5.76	7.11	6.83	6.86	8.22	8.26	6.54	6.41
t_{s2}, min	2.3	2.8	2.8	2.6	2.9	2.9	3.1	2.2	1.9	3.2	3.3
t_{90}, min	11.3	13.5	15.6	17.6	11.9	12.9	12.9	10.5	10.3	12.3	12.3
门尼粘度和焦烧时间											
$ML(1+4)100\text{ C}$	44	41	45	50	43	47	56	46	49	43	47
t_5, min	18.7	22.5	22.9	22.2	23.1	23.5	25.3	16.8	17.5	23.2	23.1
t_{10}, min	23.2	27.6	28.6	27.1	28.5	29.0	28.1	21.5	22.8	27.8	28.2
物理机械性能											
邵尔 A 型硬度,度	58	57	57	58	58	59	61	60	61	56	56
100%定伸应力,MPa	2.9	2.7	2.8	3.1	2.9	3.1	3.2	3.4	3.8	3.1	2.9
300%定伸应力,MPa	12.4	11.5	12.1	13.7	14.2	14.6	18.3	15.3	16.4	12.8	12.1
扯断伸长率,%	480	495	435	420	450	425	400	510	455	450	460
拉伸强度,MPa	23.0	18.5	18.6	21.4	22.8	21.9	24.5	25.7	26.4	21.5	20.7
裤形撕裂强度(20 C) N·mm ⁻¹	17.5	20	23	25	24	24.5	22	15.5	15	22.5	24.5
ASTM C 撕裂强度(20 C) N·mm ⁻¹	47.5	51.5	53	55.5	50	53.5	64	51	53	52.5	55

表 6 动态和粘合性能(第二部分)

项 目	配 方 编 号										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	炭黑	白炭黑			白炭黑+硅烷			白炭黑+硅烷+DPG		高用量白炭黑	
粘弹性(70℃)											
刚度, N·mm ⁻²	82	84	80	83	85	89	95	94	96	87	85
E', N·mm ⁻²	7.18	7.33	7.43	7.48	7.52	7.61	7.60	8.24	8.84	7.70	7.40
E'', N·mm ⁻²	0.70	0.75	0.78	0.81	0.58	0.64	0.70	0.50	0.63	0.58	0.52
E*, N·mm ⁻²	7.21	7.37	7.47	7.52	7.54	7.64	7.63	8.26	8.86	7.72	7.42
tgδ	0.097	0.102	0.105	0.108	0.077	0.084	0.092	0.061	0.071	0.075	0.070
D''	0.013	0.014	0.014	0.014	0.010	0.011	0.012	0.007	0.008	0.010	0.009
疲劳寿命											
温升,℃	60	61	64	67	55	57	59	48	50	52	50
永久变形, %	4.3	4.5	4.4	4.8	4.0	4.5	4.5	3.0	4.0	3.9	4.0
静态压缩变形, %	20.0	21.0	22.5	20.5	20.0	19.8	20.5	18.0	17.5	18.6	18.5
耐疲劳性能, kc	116	123	113	120	130	115	118	135	112	119	127
与钢丝帘线的粘合强度 ¹⁾ , kg											
老化前	45.0	44.3	45.8	44.8	47.6	48.9	48.1	50.4	53.0	49.1	51.0
热老化 ²⁾	33.1	30.8	31.7	35.2	32.1	33.7	36.3	33.8	36.3	34.2	38.5
湿老化 ³⁾	30.9	30.1	31.4	28.4	35.0	35.4	34.7	34.6	34.6	34.6	35.2
蒸汽老化 ⁴⁾	26.2	27.6	27.5	25.9	28.0	27.6	25.8	30.7	30.7	27.5	28.5
盐水老化 ⁵⁾	23.8	28.1	29.4	30.1	28.9	28.6	30.3	29.7	30.9	31.5	33.1

注:同表 4。

使用沉淀白炭黑并添加 DPG 和 TESPT 可以获得低生热性能,用低比表面积的黑 Zeosil 85 取代大部分炭黑效果尤为显著。

使用比表面积最低的黑 Zeosil 85) 的胶料,其抗疲劳性能稍有改善^[4]。

3.2.2 粘合性能

添加白炭黑与 TESPT 改善了老化前的粘合强度和湿老化后的粘合强度保持率,见表 6。老化前和热老化后的粘合强度看来受白炭黑添加量和比表面积 S_{sp} 的影响,而湿老化则不然。

白炭黑胶料中添加 TESPT 对盐水老化后的粘合强度没有影响,意味着 TESPT 对粘合强度保持率的影响是不大的^[26]。

配方中添加 DPG 看来可改善老化前的粘合强度。含 DPG 的试样获得的撕裂强度较低。但是,正如前面所谈到的,获得的粘合强度与撕裂强度无关。但粘合强度显然与定伸

应力有关。在热、蒸汽和盐水老化后观测到粘合强度保持率也获得改善。

4 结语

在含钴硼配合物的胶料中,用沉淀白炭黑取代部分炭黑而不调整其它配合剂,在保持相当定伸应力水平的情况下,可改善盐水老化后粘合强度保持率。

通过选择低比表面积的黑 Zeosil 85 或 Zeosil 125,并添加 TESPT,有可能获得具有低滞后性、高撕裂强度并提高热、湿和盐水老化后粘合强度保持率的钢丝带束层隔离胶胶料。

参考文献(略)

译自德国“Kautschuk Gummi Kunststoffe”,
48[5],353—358(1995)

浙江黄岩东海化工厂——为您提供

一、氯丁橡胶防焦剂 CR-X

主要性质:

本品为淡黄色粉末,不溶于水,无毒,是有机金属离子和 $>N-S-$ 结构的有机化合物化合而成。

用途:

主要用于防止氯丁橡胶在加工过程中的焦烧。本品不仅适用于硫调节型,也适用于非硫调节型,用量 0.5—3 份(同时对焦烧较快的胶料在回炼时加入本品也可使焦烧时间延长)。

包装:

聚丙烯编织袋内衬 PVC 薄膜,每袋 25kg 装,置于干燥通风处贮存。

二、橡胶防焦剂 YG-1

主要性质:

白色或略带微黄色粉末,稍溶于冷水,易溶于酒精、苯等有机溶剂。

用途:

适用于用硫黄硫化的天然橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶及并用胶胶料。用于 M, DM 和 TMTD 并用的胶料中有极佳的防焦烧作用,用量在 0.2%—0.5% 范围。对硫化胶物理机械性能及老化性能无影响,并且对白色和艳色橡胶制品不污染,但

对无硫化体系的各种胶料无防焦烧作用。

包装:

25kg 袋装,塑料编织袋内衬 PVC 薄膜,置于干燥通风处贮存。

三、橡胶塑解剂 AP

主要性质:

本品为五氯硫酚活性剂和惰性分散剂的混合物,外观为浅绿色粉末,基本不溶于常用溶剂。

用途:

可缩短橡胶塑炼时间 1/3 左右,在密炼机、开炼机及高、低温条件下,都有塑解效应,且效果较好,对橡胶物理机械性能无不良影响。加硫化剂后,塑解效能消失。是天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶有效的塑解剂。

包装:

聚丙烯编织袋内衬 PVC 薄膜,每袋 25kg 装,置于干燥通风处贮存。

地址:浙江黄岩外东浦 8 号 邮编:318020

电话:(0576)4111642 4214011

电挂:7316 联系人:缪育键 缪绍光