

# 塑解剂对橡胶与钢丝帘线粘合性能的影响

Buding H 等著 董屹摘译 涂学忠校

对于长寿命载重轮胎和高性能轿车轮胎,橡胶与钢丝帘线之间必须有良好的粘合。众所周知,橡胶与钢丝帘线的粘合性不仅与钢丝帘线的类型有关,而且与贴胶胶料中配合剂的种类有关。生产贴胶胶料所必需的 NR 常常要进行塑炼,使胶料获得较好的流动性。为了使钢丝帘线间隙能够被胶料渗透,胶料除了应具有较高的流动性以外,还必须有足够长的焦烧时间。

塑炼降低了大分子的摩尔质量,从而改善了加工性。今天,出于经济原因的考虑,塑炼是在加有塑解剂的情况下在密炼机中进行的。关于贴胶胶料中 NR 的塑炼,经常提出的问题是塑解剂对硫化胶的老化性能,特别是硫化胶中橡胶与钢丝帘线的粘合性是否有影响。

本研究对高活性塑解剂——Renacit 11/WG 进行研究。Renacit 11/WG 是由 2,2-二苯甲酰氨基二苯基二硫化物(DBD)、少量的特殊活化剂、惰性填料和用于生产无尘颗粒状产品的粘合剂组成,它是以活性五氯硫酚(PCTP)为主要成分的已停止使用的塑解剂——Renacit 7/WG 的替代品。

## 1 实验

### 1.1 塑炼

塑炼试验采用 Werner & Pfleiderer 密炼机 (Model GK 1.5E), 容积为 1.5 L, 具有联锁式转子, 以实验室规模分段进行。所用 NR 的品级为 TSR5, 原始门尼粘度为 89, 塑解剂采用 Renacit 7/WG (用量为 0.125 份)、Renacit 11/WG (用量为 0.1 份) 及纯的非活性 DBD (用量为 0.1 份)。密炼机填充因数为 0.65, 转速为  $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 压砣压力为 0.8 MPa, 加热介质温度为  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 。加入 NR 和塑解剂密炼 10 s 后, 压砣下降, 整个密炼时间为 3 min。在各种情况下, 最高温度和排料温度均约为  $148 \text{ }^\circ\text{C}$ 。无塑解剂时, 塑炼时间为 16 min, 橡胶的最高温度

接近  $148 \text{ }^\circ\text{C}$ , 而排料温度只有  $139 \text{ }^\circ\text{C}$ 。通过塑炼获得的 NR 塑炼胶的门尼粘度 [ML(1+4) 100  $^\circ\text{C}$ ] 为  $54 \pm 1$ 。

### 1.2 混炼

各种贴胶胶料均采用与前面叙述相同的方式在密炼机中进行混炼。配方见表 1。混炼工艺除转速升至  $65 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  和加热介质温度降至  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  外, 其它与塑炼工艺相同。塑炼胶预热 30 s 后, 加入除硫化剂和粘合剂 A——六羟甲基三聚氰胺六甲醚(HMMM)之外的其它所有配合剂, 同时降下压砣。在混炼过程中, 对轴进行 2 次余料清扫。5 min 后卸料, 在开炼机上加入硫黄、促进剂和粘合体系的亚甲基组分。胶料压片制成各种试样, 用剩余的胶料测定门尼粘度和硫化特性值。

表 1 贴胶胶料的试验配方 份

组 分	用量
NR(TSR5)	100
炭黑 N326	50
白炭黑	10
氧化锌	6
增粘树脂	3
防老剂 6PPD	1
间苯二酚配合剂(66.6%)	3
钴盐(Co 质量分数 0.225)	0.44
芳香矿物油	3
不溶性硫黄(80%)	6.50
促进剂 DZ	1.30
HMMM 配合剂(50%)	4

### 1.3 硫化

在各种情况下, 硫化温度均为  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , 硫化时间是正硫化时间  $t_{90}$  加上模具的预热时间, 整个过程约 5 min。在橡胶与钢丝帘线粘合性试验中, 单独采用了增加 60 min 硫化时间的过硫化工艺。

### 1.4 老化

硫化胶的老化试验按如下标准进行: 循环热空气老化试验标准为 DIN 53508, 温度为  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , 老化时间为 7 和 14 d; 氧弹老化试验标准为

DIN 53508, 温度为 70 °C, 氧气压力为 0.21 MPa, 老化时间为 4 d; 蒸汽老化试验温度为 105 °C, 老化时间为 4 d; 湿老化试验温度为 70 °C, 湿度为 100%, 老化时间为 28 d。

### 1.5 测试

测试采用标准和装置如下: 门尼粘度试验, 标准为 DIN 53523, 大转子, 温度为 100 °C, 预热时间为 1 min, 测试时间为 4 min。硫化仪试验采用孟山都 MDR2000E 试验仪, 温度为 150 °C。应力-应变试验, 标准为 DIN 53504。硬度试验, 标准为 DIN 53505, 温度为 23 和 70 °C。回弹性试验, 标准为 DIN 53512, 温度为 23 和 70 °C。动态性能试验, 标准为 DIN 53533, 采用固特里奇屈挠试验机, 转速为 4°·min<sup>-1</sup>, 每次预应变载荷为 1 MPa, 行程为 4.45 mm。粘弹性试验, 标准为 DIN 53513/ISO 4664, 采用罗利动滞后性能试验机, 频率为 10 Hz, 温度为 23 和 60 °C。橡胶与钢丝帘线粘合性(抽出力  $F$  和钢丝帘线的覆胶量)试验, 采用拜耳公司的内部测试方法, 温度为 80 °C, 试样尺寸为 20 mm×15 mm×6 mm, 镀(黄)铜钢丝帘线的结构为 3+9×0.22+0.15(N. V. Bekaert S. A.), 铜的质量分数为 0.675, 测试装置如图 1 所示, 测试试样数目为 8 个, 抽出帘线后钢丝帘线覆胶量的评估表示如下:

- 1 级——钢丝帘线上无覆胶;
- 2 级——钢丝帘线覆胶量低;
- 3 级——钢丝帘线覆胶量高;
- 4 级——在橡胶中撕裂。

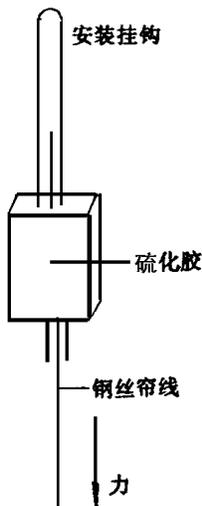


图 1 测试装置图

## 2 结果与讨论

硫化胶的硫化特性值数据见表 2。考虑到各个 NR 塑炼胶样品的门尼粘度均为 54±1, 由此可得结论: 胶料在混炼和压片制备试样过程中, 一定经受了进一步的塑炼, 否则介于 41 和 52 之间的最终胶料的粘度是无法得到的。老化前硫化胶的基本性能见表 3。由表 3 可知, 3 种塑解剂实际上对硫化胶性能无影响。

表 2 胶料的硫化特性值

项 目	不含塑 解剂	Renacit 7/ WG	Renacit 11/ WG	DBD
门尼粘度 [ML(1+4)100 °C]	44	52	47	41
硫化仪数据(150 °C)				
$t_{51}/\text{min}$	1.77	1.78	1.85	1.97
$t_{90}/\text{min}$	19.40	19.32	23.22	22.62
最大转矩 $S'/(\text{dN}\cdot\text{m})$	33.32	31.55	32.53	35.12

表 3 硫化胶的基本性能

项 目	不含塑 解剂	Renacit 7/ WG	Renacit 11/ WG	DBD
拉伸强度/MPa	21	25	25	24
扯断伸长率/%	350	384	374	381
100%定伸应力/MPa	5.1	5.0	4.8	4.9
200%定伸应力/MPa	11.4	11.7	11.7	11.2
300%定伸应力/MPa	18.4	19.2	19.2	18.4
邵尔 A 型硬度/度				
23 °C	78	77	77	77
70 °C	73	73	72	74
回弹值/%				
23 °C	38	38	40	36
70 °C	50	50	53	52

经 70 °C 热空气老化后, 硫化胶的拉伸强度保持率和扯断伸长率保持率见图 2 和 3。由图 2 和 3 可见, 热空气老化后, 所有含塑解剂的硫化胶的性能非常接近, 特别是老化 14 d 后的性能。但似乎含塑解剂的硫化胶的性能略低于不含塑解剂的硫化胶, 这可能是很少量的 6PPD (用量为 1 份) 作为抗降解剂造成的结果。专门选择加入少量的抗降解剂是为了研究塑解剂对硫化胶老化性能是否有影响。从其它研究结果可以确定, 在实际中通常 6PPD 的用量为 2~3 份即可克服上述的老化性能的下降。

热空气老化后硫化胶的其它所有性能基本相同, 无显著差异。

通过固特里奇屈挠试验测得硫化胶的动态

性能见图4。由图4可见,含塑解剂 Renacit 7/WG 和 Renacit 11/WG 的硫化胶的温升、永久

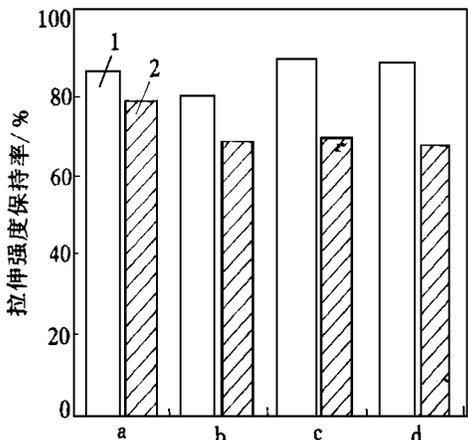


图2 热空气老化后硫化胶拉伸强度保持率  
a—不含塑解剂; b—Renacit 7/WG; c—Renacit 11/WG; d—DBD。1—7 d; 2—14 d

变形和蠕变最低,性能最好,而含 DBD 的硫化胶次之,不含塑解剂的对比硫化胶最差。

显而易见,含活性塑解剂的胶料可形成一个有利的网络结构,从而在试验中得到较低的温升。

采用罗利动试验机,研究在压缩应力下硫化胶的粘弹性,结果见图5和6。由图5和6可知,含活性塑解剂的2种硫化胶具有相近的动态模量  $E'$ 、损耗模量  $E''$  和损耗因子  $\tan \delta$ 。在最小滞后损失方面,这2种硫化胶的性能最好,含 DBD 的硫化胶次之,不含塑解剂的对比硫化胶的性能最差。

正硫化胶料老化前钢丝绳线抽出力  $F$  的测试结果见图7。与不含塑解剂的胶料相比,含 DBD 胶料的抽出力  $F$  大约下降9%,含 Renacit 11/WG 胶料的抽出力  $F$  下降13%,含

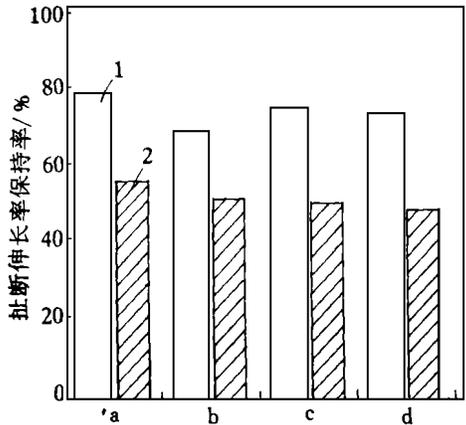


图3 热空气老化后硫化胶扯断伸长率保持率  
注同图2

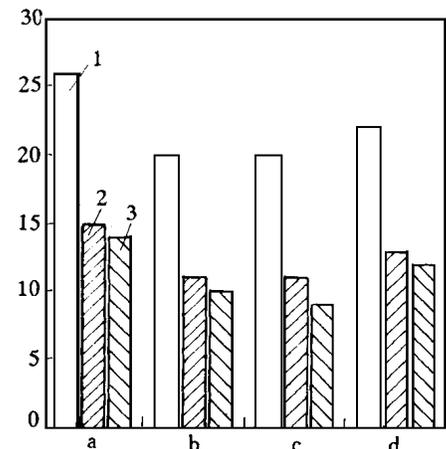


图4 硫化胶的动态性能

1—温升(°C); 2—扯断永久变形(%); 3—蠕变(%)。a, b, c 和 d 同图2

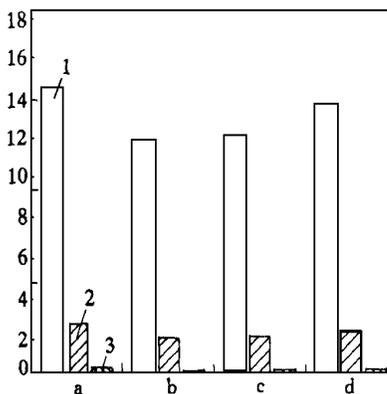


图5 压缩应力下硫化胶的粘弹性(23 °C)  
1—动态模量  $E'$  (MPa); 2—损耗模量  $E''$  (MPa); 3—损耗因子  $\tan \delta$  a, b, c 和 d 同图2

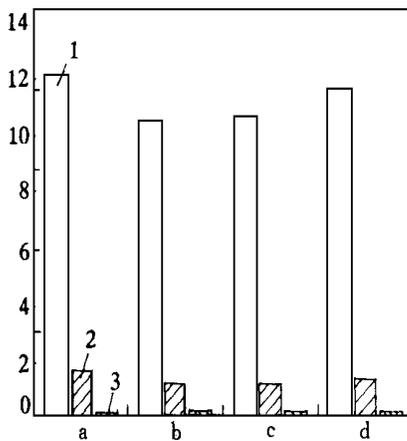


图6 压缩应力下硫化胶的粘弹性(60 °C)  
注同图5

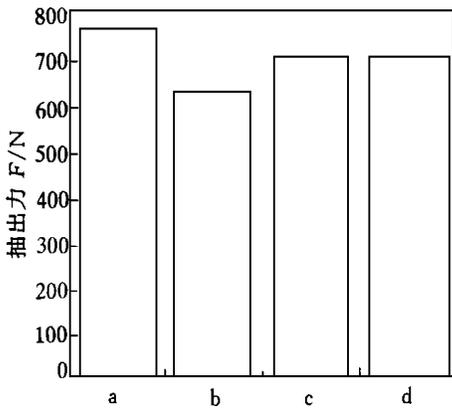


图7 正硫化胶料老化前的抽出力  $F$   
a, b, c 和 d 同图 2

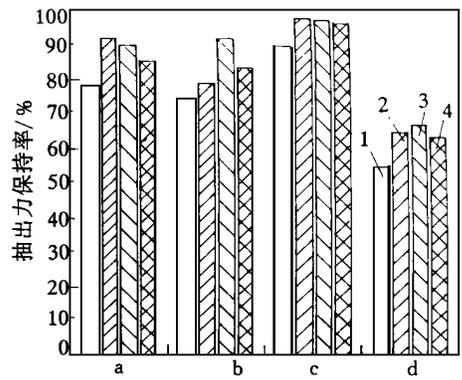


图8 正硫化胶料老化后的抽出力保持率  
a—热空气老化(70℃×14 d); b—氧气老化(70℃×4 d);  
c—湿老化(70℃×28 d); d—蒸汽老化(105℃×4 d).  
1—不含塑解剂; 2—Renacit 7/WG;  
3—Renacit 11/WG; 4—DBD

Renacit 7/WG 胶料的抽出力  $F$  下降 18%。但是,从总体上来说,如果考虑到钢丝帘线的覆胶量,老化前含塑解剂的硫化胶抽出力  $F$  仍然保持足够高的水平(见表 4)。对于含 Renacit 11/WG 的硫化胶,其钢丝帘线覆胶量的评估级别为 3~4 级,对于其它所有硫化胶,包括不含塑解剂的硫化胶,其钢丝帘线覆胶量的评估级别为 3 级。

表 4 老化后钢丝帘线的覆胶量(正硫化) 级

项 目	不含塑解剂			
	Renacit 7/WG	Renacit 11/WG	DBD	
老化前	3	3	3	3
热空气老化 (70℃×14 d)	4	3	3~4	3
氧气老化 (70℃×4 d)	3~4	3~4	3~4	3
湿老化 (70℃×28 d)	3	3	3	3
蒸汽老化 (105℃×4 d)	2	2~3	2	2~3

老化后,正硫化胶料的抽出力保持率( $F/F_0 \times 100\%$ )见图 8。由图 8 可见,对于各种老化条件,含塑解剂的硫化胶的抽出力保持率均高于不含塑解剂的硫化胶。还应提到,并未发现各种胶料老化前后抽出力  $F$  的标准误差具有明显差异。

老化后钢丝帘线覆胶量的测试结果见表 4。由表 4 可见,在特定的测试系列中,所有胶料的钢丝帘线覆胶量基本相同。

老化前,过硫化胶料(过硫化时间 =  $t_{90}$  + 模具预热时间 + 60 min)的钢丝帘线的抽出力测试结果见图 9。由图 9 可知,不含塑解剂

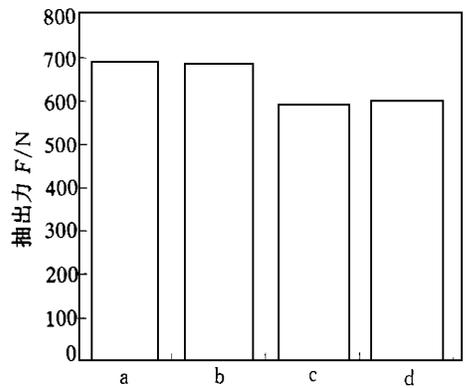


图 9 过硫化胶料老化前的抽出力  $F$   
注同图 7

的对比硫化胶和含 Renacit 7/WG 的硫化胶的抽出力  $F$  最高,而含 Renacit 11/WG 和 DBD 硫化胶的抽出力  $F$  较低,约降低 14%。但在所有条件下,其钢丝帘线的覆胶量评估级别均为 3 级(见表 5)。

表 5 老化后钢丝帘线的覆胶量(过硫化) 级

项 目	不含塑解剂			
	Renacit 7/WG	Renacit 11/WG	DBD	
老化前	3	3	3	3
热空气老化 (70℃×14 d)	4	3	3~4	3
氧气老化 (70℃×4 d)	3~4	3~4	4	3
湿老化 (70℃×28 d)	3	3	3	3
蒸汽老化 (105℃×4 d)	2	3~4	3	*

注: \* 由于试验失误,含促进剂 DBD 硫化胶的结果不可验证。

过硫化胶老化后的抽出力保持率见图 10。由图 10 可见, 含塑解剂的硫化胶的抽出力保持率与不含塑解剂的对比硫化胶的抽出力保持率不同。总的来说, 在此项测试中, 含 Renacit 11/WG 的硫化胶的抽出力保持率最高。

老化后, 硫化胶钢丝绳线覆胶量的评估结果见表 5。由表 5 可见, 所有胶料的钢丝绳线

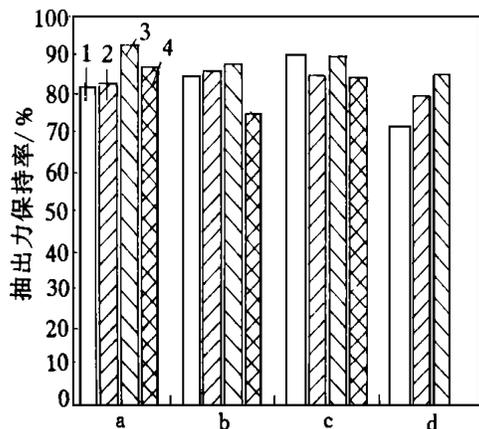


图 10 过硫化胶料老化后的抽出力保持率  
注同图 8

覆胶量基本相同。

### 3 结论

以具有特殊活性的 DBD 为主要成分的颗粒状无尘塑解剂 Renacit 11/WG 是以活性 PCTP 为主要成分的已停用塑解剂 Renacit 7/WG 合适的替代品。研究表明, 在 NR 贴胶胶料中, 根据老化前后硫化胶的基本物理性能、生热、粘弹性和粘合性等可以判定, 对于橡胶与钢丝绳线的粘合性, Renacit 11/WG 的作用与 Renacit 7/WG 相似。

与含非活性 DBD 和不含塑解剂的硫化胶相比, 含 Renacit 11/WG 的硫化胶具有较低的生热和较小的损耗因子  $\tan \delta$ 。

另外, 由于 Renacit 11/WG 的效率比已停用的 Renacit 7/WG 高, 在单独进行的 NR 塑炼工艺中, 其用量可减少约 25%。

译自美国“Rubber World”, 21[7],  
32~36(1998)

## 橡胶小辞典 5 条

**橡胶制品** rubber goods 以橡胶(包括天然橡胶和合成橡胶)为主体材料, 添加各种配合剂, 经过配合、混炼、成型、硫化等多种工序制成的、在常温下显示弹性特征的制成品。根据用途的不同, 可分为轮胎、胶管、胶带、胶布制品、工业橡胶制品、生活橡胶制品、胶乳制品等。橡胶制品已成为国民经济各部门和日常生活各方面必不可少的重要材料。

**天然橡胶** natural rubber 系由橡胶树、橡胶藤或橡胶草等含胶植物的胶乳收集加工制成的弹性固体, 系以聚异戊二烯为主要成分的天然高分子化合物。天然橡胶通常系指由巴西三叶橡胶树流出的胶乳加工制成的橡胶, 橡胶烃质量分数在 0.90 以上, 平均相对分子质量为 70 万左右。烟熏是传统的加工工艺, 其制成品叫烟片胶, 60 年代发展的标准工艺橡胶系用现代加工设备将橡胶加工成颗粒状, 经清洗、干燥、压块得成品, 俗称颗粒胶或标准橡胶。标准工艺是天然橡胶制胶工艺的一大进步。天然橡

胶是轮胎及其它橡胶制品的重要原料。

**天然生胶** raw natural rubber 以天然胶乳或杂胶为原料, 经脱水、干燥等加工处理, 水的质量分数在 0.01 左右的天然橡胶。天然橡胶作为轮胎及其它橡胶制品的主要原料也称为天然生胶或简称生胶。

**天然胶乳** natural latex; natural rubber latex; hevea latex 系指由巴西三叶橡胶树或其它含胶植物如橡胶藤、橡胶草提取的乳白色乳液。绝大部分是水和橡胶, 并有品种繁多的蛋白质、类脂物等有机物和无机盐。为防止胶乳的自然凝固, 常加有保存剂。天然胶乳是制造天然橡胶和胶乳制品的基础原料。

**鲜胶乳** fresh latex; field latex 又称田间胶乳, 指由产胶植物流出的未经加工的胶乳。系由水和水溶性物质构成连续相、非水溶性各种粒子构成分散相的胶体水分散体系。为避免由细菌等作用导致的早期自然凝固, 常加入保存剂。是制造天然橡胶和胶乳制品的基础原料。