

原材料·配方

促进剂种类对橡胶-钢丝粘合和胶料性能的影响

李利, 罗高翔*, 霍石磊, 万呈呈

(青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要: 研究促进剂NOBS, CBS, DZ, TBBS和辅助促进剂HMT对橡胶-钢丝粘合和胶料性能的影响。结果表明: 促进剂NOBS不适于橡胶-钢丝粘合体系; 促进剂CBS和DZ可适量(0.5~1份)用于橡胶-钢丝粘合体系; 添加促进剂TBBS的橡胶-钢丝粘合性能和胶料综合性能较好; 促进剂TBBS搭配辅助促进剂HMT使用, 橡胶-钢丝粘合性能以及胶料焦烧安全性和硫化效率提高, 硫化胶物理性能呈下降趋势, 辅助促进剂HMT的用量需严格控制。

关键词: 促进剂; 天然橡胶; 镀铜钢丝; 粘合性能; 硫化特性; 物理性能

中图分类号: TQ330.38⁺5; TQ330.1⁺6

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2021)02-0104-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2021.02.0104



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

通过技术手段将橡胶与金属粘合, 可以获得兼具橡胶高弹性、优良气密性和水密性以及金属高强度特点的材料^[1-3]。硫化体系对橡胶-钢丝粘合性能以及胶料性能有较大影响^[4], 其一般由硫化剂、促进剂、活性剂和防焦剂组成^[5]。

本工作研究促进剂种类对橡胶-钢丝粘合性能和胶料性能的影响。

1 橡胶与镀铜钢丝的粘合机理

橡胶与钢丝的粘合形式有两种, 分别为化学粘合[橡胶分子与 Cu_xS (x 取1~2中间值的非化学计量化合物, 该化合物与橡胶分子的端基结合)结合]和物理粘合(Cu_xS , ZnS 和 ZnO 之间形成凝聚力)。研究^[6]得出, 橡胶与黄铜之间的粘合界面会形成反应层, 若反应层中的金属化合物相互融合, 则橡胶与黄铜粘合良好; 当S含量大于Co含量时, 胶料的粘合性能较好。

促进剂与S反应形成促进剂聚合多硫化物, 其产生的可硫化大分子多硫自由基与橡胶分子发生

交联反应, 从而影响S与Cu和ZnO的反应, 因此不同促进剂对橡胶-钢丝粘合性能、胶料性能的影响不同。

2 实验

2.1 原材料

天然橡胶(NR, 泰国标准胶)、炭黑N330、 ZnO 、硬脂酸、 C_{50} 石油树脂、间苯二酚-甲醛树脂SL3022、新癸酸钴Co20、防老剂RD、防老剂4020、硫黄、促进剂NOBS、促进剂CBS、促进剂DZ、促进剂TBBS和辅助促进剂HMT, 市售品; $\Phi 0.61$ mm表面镀铜钢丝, 山东恒宇科技有限公司产品。

2.2 主要设备和仪器

X(S)M-0.3L型密炼机, 青岛科技大学产品; X(S)K-160型开炼机, 上海橡胶机械厂产品; M-2000-AN型无转子硫化仪、XLD-400 $\times$ 400 $\times$ 2型平板硫化机、GT-7016-AR型气压式自动切片机和AL-7000-MGD型拉力试验机, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品; UD-3600型动态疲劳试验

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51345006); 山东省自然科学基金资助项目(ZR2016EEM45)

作者简介: 李利(1972—), 女, 安徽寿县人, 青岛科技大学教授, 博士, 主要从事高分子材料加工机械研究工作。

*通信联系人(467805824@qq.com)

引用本文: 李利, 罗高翔, 霍石磊, 等. 促进剂种类对橡胶-钢丝粘合和胶料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2021, 68(2): 104-108.

Citation: LI Li, LUO Gaoxiang, HUO Shilei, et al. Effect of Accelerator Type on Rubber-Steel Wire Adhesion and Compound Properties[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(2): 104-108.

机,中国台湾优肯科技股份有限公司产品。

2.3 试验配方

NR 100,炭黑N330 60,ZnO 8,硬脂酸 0.5,C₅石油树脂 1,间苯二酚-甲醛树脂SL3022 1.2,新癸酸钴Co20 0.6,防老剂RD 1,防老剂4020 2,硫黄 3,促进剂(变品种) 变量。

2.4 促进剂种类和用量

本试验选择次磺酰胺类促进剂和胺类促进剂进行研究,分别为促进剂NOBS,CBS,DZ,TBBS和辅助促进剂HMT,其中辅助促进剂HMT需与促进剂TBBS搭配使用。促进剂用量如表1所示。

表1 促进剂用量					份
Tab. 1 Amount of accelerators					phr
促进剂种类	促进剂用量编号				
	1	2	3	4	5
NOBS	0.5	1	1.5	2	2.5
CBS	0.5	1	1.5	2	2.5
DZ	0.5	1	1.5	2	2.5
TBBS	0.4	0.55	0.7	0.85	1
TBBS+HMT	1+0.2	1+0.4	1+0.6	1+0.8	1+1

2.5 试样制备

胶料采用常规的混炼工艺进行混炼,橡胶-钢丝复合体硫化时确保钢丝位于模具型腔中间,复合体和胶料的硫化条件均为150 ℃/10 MPa×(1.3 min+t₉₀)。

3 结果与讨论

3.1 橡胶-钢丝粘合性能

疲劳前抽出力试验:将橡胶-钢丝复合体用夹具夹持在动态疲劳试验机上,直接进行抽出力测试,工作模式设置为静态测量,抽出速率为50 mm·min⁻¹,试验结果如图1所示。

疲劳后抽出力试验:将橡胶-钢丝复合体用夹具夹持在动态疲劳试验机上,设定加载频率为7 Hz,振幅为1.5 mm,循环加载20万次后取下复合体,复合体放置32~48 h^[7-8]后进行静态抽出力测试,抽出速率为50 mm·min⁻¹,试验结果如图2所示。

从图1和2可以看出,5种橡胶-钢丝复合体疲劳前抽出力大于疲劳后抽出力,表明循环加载使复合体产生疲劳,从而导致橡胶-钢丝粘合性能降低。随着促进剂用量的增大,5种橡胶-钢丝复合体疲劳前抽出力与疲劳后抽出力的变化趋势大致

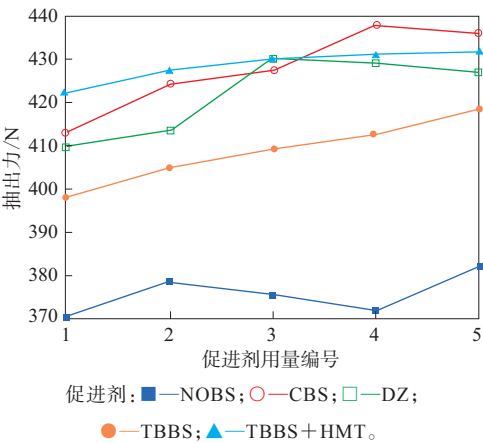


图1 橡胶-钢丝复合体疲劳前抽出力
Fig. 1 Pull out force of rubber-steel wire composites before fatigue

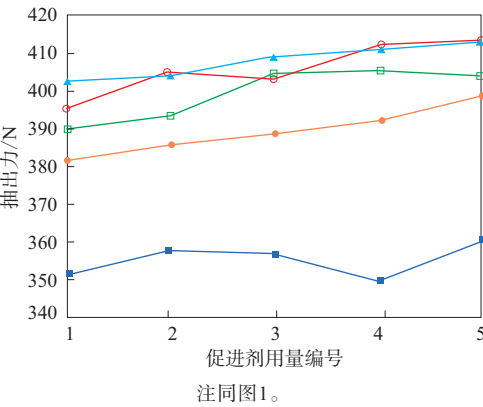


图2 橡胶-钢丝复合体疲劳后抽出力
Fig. 2 Pull out force of rubber-steel wire composites after fatigue

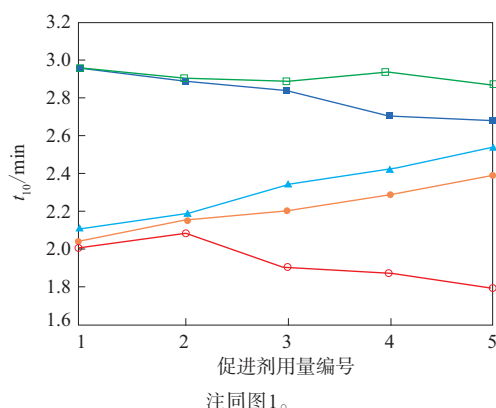
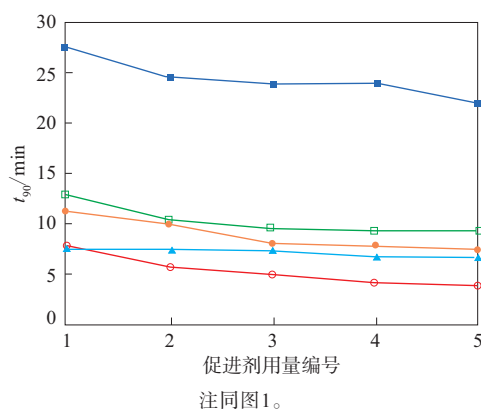
相同,添加促进剂CBS的复合体抽出力均较大;当促进剂DZ用量为1.5份时复合体的抽出力较大,当促进剂DZ用量在2~2.5份时复合体的抽出力减小,说明促进剂DZ的用量需严格控制;添加促进剂TBBS的复合体抽出力均单纯增大,而添加促进剂TBBS+HMT的复合体抽出力明显增大,且随着促进剂HMT用量增大而增大,说明促进剂TBBS搭配促进剂HMT使用后,复合体的抽出力提高;添加促进剂NOBS的复合体抽出力明显小于添加其他促进剂的复合体。

3.2 胶料性能

3.2.1 硫化特性

不同促进剂胶料的t₁₀和t₉₀(150 ℃)分别如图3和4所示。

从图3可以看出:随着促进剂用量的增大,添加

图3 不同促进剂胶料的 t_{10} Fig. 3 The t_{10} of compounds with different accelerators图4 不同促进剂胶料的 t_{90} Fig. 4 The t_{90} of compounds with different accelerators

促进剂TBBS的胶料焦烧安全性提高;添加促进剂DZ的胶料 t_{10} 变化不大,但焦烧安全性较好;添加促进剂NOBS和CBS的胶料焦烧安全性明显下降。

从图4可以看出:随着促进剂用量的增大,5种胶料的 t_{90} 缩短,硫化效率提高;添加促进剂NOBS的胶料 t_{90} 较添加其他促进剂的胶料长。

从图3和4还可以看出,促进剂TBBS搭配促进剂HMT使用后,胶料的焦烧安全性和硫化效率提高。

综上可知,添加促进剂TBBS, TBBS+HMT和DZ的胶料硫化特性较好。

3.2.2 物理性能

不同促进剂硫化胶的物理性能如图5—8所示。

从图5—8可以看出:添加促进剂NOBS的硫化胶邵尔A型硬度、拉伸强度和撕裂强度明显小于添加其他促进剂的硫化胶,物理性能随促进剂NOBS用量增大而变化较小;促进剂CBS用量在0.5~1.5

份时,硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度较大,促进剂CBS用量在2~2.5份时,硫化胶的物

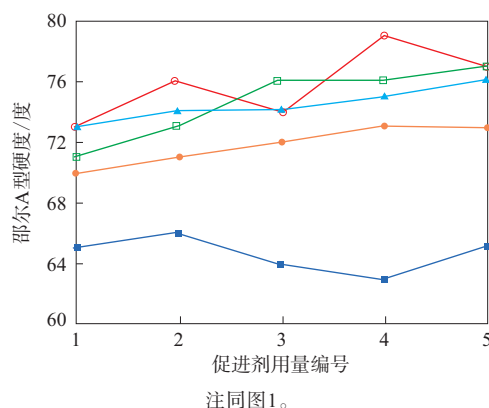


图5 不同促进剂硫化胶的邵尔A型硬度

Fig. 5 Shore A hardness of vulcanizates with different accelerators

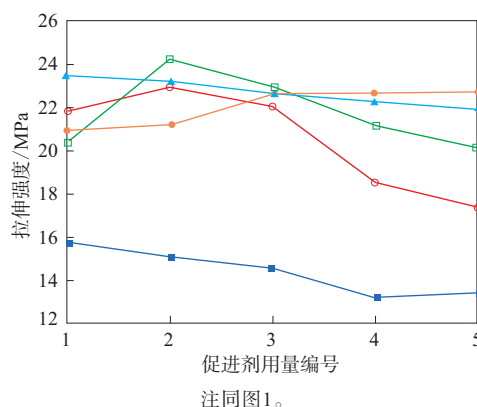


图6 不同促进剂硫化胶的拉伸强度

Fig. 6 Tensile strength of vulcanizates with different accelerators

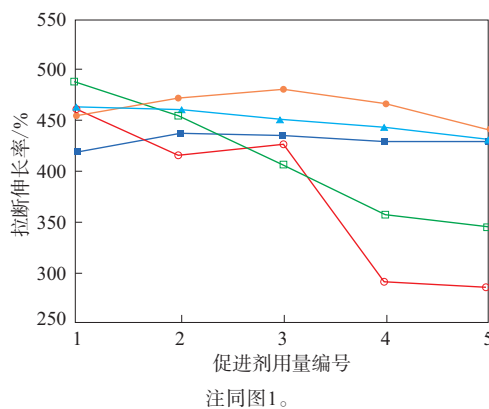


图7 不同促进剂硫化胶的拉断伸长率

Fig. 7 Elongation at break of vulcanizates with different accelerators

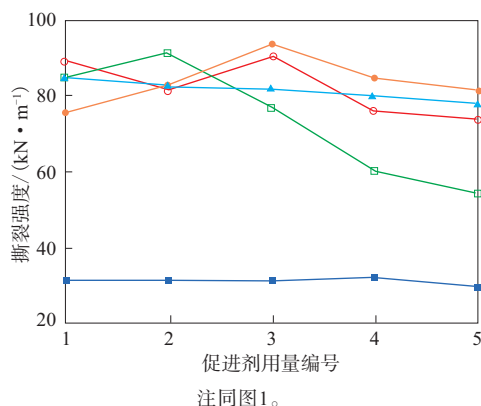


图8 不同促进剂硫化胶的撕裂强度

Fig. 8 Tear strength of vulcanizates with different accelerators

理性能迅速下降;促进剂DZ用量在0.5~1份时,硫化胶的拉伸强度和撕裂强度较大,拉断伸长率随促进剂DZ用量增大而减小,这可能与硫化胶的硬度随促进剂用量增大而迅速增大有关,当促进剂DZ用量大于1份时,硫化胶的物理性能迅速下降;添加促进剂TBBS的硫化胶物理性能较好,且随着促进剂用量增大,硫化胶的物理性能变化不大;促进剂TBBS搭配促进剂HMT使用后,硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度随着促进剂HMT用量增大而略有降低,邵尔A型硬度较添加促进剂TBBS的硫化胶大,在促进剂TBBS用量大于1份时硫化胶的拉断伸长率和撕裂强度、促进剂TBBS用量大于1.5份时硫化胶的拉伸强度较仅添加促进剂TBBS的硫化胶小。

4 结论

(1) 添加促进剂NOBS的橡胶-钢丝复合体抽出力较小、胶料的硫化特性和硫化胶的物理性能较差,促进剂NOBS不适于橡胶-钢丝粘合体系。

(2) 随着促进剂用量的增大,添加促进剂TBBS的橡胶-钢丝复合体抽出力增大,与添加其他促进剂的复合体相比处于中等水平;胶料的焦烧安全性和硫化效率提高,硫化胶的物理性能较好。

(3) 促进剂TBBS搭配促进剂HMT使用,橡胶-钢丝复合体的H抽出力以及胶料的焦烧安全性和硫化效率提高,硫化胶的物理性能呈下降趋势,促进剂HMT的用量需严格控制。

(4) 综合橡胶-钢丝复合体抽出力 and 胶料性能得出,促进剂CBS和DZ可适量(0.5~1份)用于橡胶-钢丝粘合体系。

参考文献:

- [1] Guo B J, Wang M J, Zhao D Y, et al. Design and Experiments of Extrusion Die for Polypropylene Five-lumen Micro Tube[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2014(1): 6-9.
- [2] Gyung Soo Jeon. On Characterizing Microscopically the Adhesion Interphase for the Adhesion between Metal and Rubber Compound: Part I. Effect of Hexamethoxymethylmelamine in Rubber Compound[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2013(15): 27-32.
- [3] Gyung Soo Jeon. On Characterizing Microscopically the Adhesion Interphase for the Adhesion between Metal and Rubber Compound: Part II. Effect of Copper Content for Brass-plated Steel Cord[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2014(18): 23-26.
- [4] 郑龙,姜健,张立群,等. 不同硫化体系对天然橡胶动静态性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65(4): 421-425.
- [5] 刘会春,张仲伦,罗权焜,等. 2015年橡胶材料与装备手册[M]. 广州:广州市汉朴利牧企业管理咨询有限公司, 2015.
- [6] 石川靖弘. スチールコードとゴムのその後(二)——その後設立の機構[J]. 日本ゴム協会の歴史, 2017, 90(9): 456-462.
- [7] 李利,刘潇冬,肖培光,等. 疲劳加载因素对橡胶钢丝复合体粘合性能的影响[J]. 功能材料, 2016, 47(12): 12206-12211.
- [8] 马明强,赵鑫,史新妍. 动态疲劳对钢丝帘线/橡胶粘合性能的影响[J]. 橡胶工业, 2015, 62(2): 80-84.

收稿日期: 2020-09-16

Effect of Accelerator Type on Rubber-Steel Wire Adhesion and Compound Properties

LI Li, LUO Gaoxiang, HUO Shilei, WAN Chengcheng

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: The effects of accelerator NOBS, CBS, DZ, TBBS and secondary promoter HMT on the rubber-steel wire adhesion and compound properties were investigated. The results showed that, accelerator NOBS was not suitable for the rubber-steel wire adhesion system, and CBS and DZ could be used in the

rubber-steel wire adhesion system with an appropriate amount (0.5 ~ 1 phr). When accelerator TBBS was used, the rubber-steel wire adhesion property and overall performance of the compound were better. When accelerator TBBS was used with secondary promoter HMT, the rubber-steel wire adhesion property and the scorch safety and curing efficiency of the compound were improved, and the physics properties of the vulcanizate showed a downward trend. The amount of secondary promoter HMT needed to be strictly controlled.

Key words: accelerator; natural rubber; copper-plated steel wire; adhesion property; vulcanization characteristics; physical property

一种耐高温可瓷化动密封橡胶材料及其制备方法 由武汉理工大学申请的专利(公布号 CN 111849176A, 公布日期 2020-10-30)“一种耐高温可瓷化动密封橡胶材料及其制备方法”, 涉及的密封橡胶材料配方为: 甲基乙烯基硅橡胶 100, 气相法白炭黑 20~50, 高岭土 20~30, 氧化铝 30~60, 石墨粉 10~60, 助熔剂 20~40, 过氧化物 2~4, 促进剂 2~4。其制备方法为: 先将粉料在80℃下干燥处理30 min; 然后在开炼机上将甲基乙烯基硅橡胶、气相法白炭黑、高岭土、助熔剂、氧化铝、石墨粉混炼均匀; 再加入促进剂和过氧化物, 混炼均匀; 混炼胶经高温硫化制得产品。该密封橡胶材料产品在常温或中温下有较好的力学性能、密封性能和自润滑性能, 高温(600~1 200℃)下发生瓷化反应, 瓷化产物仍具有密封和润滑等动密封特性, 满足短时高温环境中动密封需求。该密封橡胶材料可用于航空航天领域。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种含凹凸棒土的溴化丁基橡胶/聚丙烯热塑性弹性体组合物及其制备方法 由山东京博中聚新材料有限公司申请的专利(公布号 CN 111574779A, 公布日期 2020-08-25)“一种含凹凸棒土的溴化丁基橡胶/聚丙烯热塑性弹性体组合物及其制备方法”, 涉及的热塑性弹性体配方为: 溴化丁基橡胶 100, 聚丙烯 30~65, 凹凸棒土 1~25, 硅烷偶联剂 0.01~1.5, 硬脂酸 1~5, 油(液体石蜡、环烷油和白油中的1种或多种) 1~100, 活化剂 2~7, 防老剂 1~2, 硫化剂 1~5。该热塑性弹性体采用原位改性凹凸棒土作为补强填充剂, 具有较高的熔体流动速率, 同

时具有耐热性能和抗冲击性能好以及拉伸强度高的特点。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种橡胶制品回收利用处理系统及回收处理工艺 由邱甜甜申请的专利(公布号 CN 111844540A, 公布日期 2020-10-30)“一种橡胶制品回收利用处理系统及回收处理工艺”, 涉及的橡胶制品回收利用处理系统包括固定底座、推进装置、清洁装置、除尘箱和切片装置。其中, 固定底座的上端右侧安装推进装置, 推进装置的左侧设置清洁装置, 且清洁装置安装在固定底座的上端, 清洁装置的左侧设置除尘箱, 除尘箱固定在固定底座的上端左侧, 固定底座的左端安装切片装置。该橡胶制品回收利用处理系统先对橡胶制品表面进行清洁, 再对橡胶制品进行切割预处理, 提高了切割胶的质量, 降低了其进一步加工的难度。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种用于建筑3D打印的橡胶粉超高延性砂浆及制备 由同济大学申请的专利(公布号 CN 111807790A, 公布日期 2020-10-23)“一种用于建筑3D打印的橡胶粉超高延性砂浆及制备”, 涉及的砂浆材料配方为: 水泥 400~800, 硅灰 100~200, 粉煤灰 400~800, 砂 80~400, 胶粉 20~120, 减水剂 1~4, 水 300~390, 聚乙烯纤维 10~20。与现有技术相比, 本发明通过配方的优化设计, 进一步提升了3D打印胶粉砂浆材料的超高延性和高耗能能力, 从而实现无筋的建筑3D打印。

(本刊编辑部 赵 敏)