

钴盐对子午线轮胎帘布胶-镀铜钢丝帘线之间粘合力的影响

梁 俐,郭 杨
(安徽开元轮胎股份有限公司,安徽 合肥 230011)

摘要:研究了钴盐品种和用量对 NR 胶料性能及子午线轮胎帘布胶-镀铜钢丝帘线粘合力的影响。结果表明,加入不同品种钴盐的胶料性能无明显差别;随着过硫化时间的延长,含钴盐 CN-10 和 CN-16 的胶料与镀铜钢丝帘线之间的粘合力明显下降;经热空气老化后不同品种钴盐均保持较好的耐热性能;经湿热蒸汽老化后钴盐 CN-20.5 和 680C 具有较高的粘合力保持率。随着钴盐 CN-20.5 用量的增大,可获得较高的初始粘合力,但耐热空气老化和耐湿热蒸汽老化性能下降明显,其用量以 0.7~1.2 份为最佳。

关键词:钴盐;子午线轮胎;帘布胶;钢丝帘线;粘合力

中图分类号:TQ330.38⁺7 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8171(2001)04-0215-05

早在 20 世纪 60 年代末和 70 年代初,有机钴盐作为橡胶与金属粘合促进剂就已得到广泛应用。到 70 年代中期,由于子午线轮胎的开发和生产,进一步促进了有机钴盐技术的发展。目前,世界上绝大多数子午线轮胎生产企业都利用钴盐对镀铜钢丝帘线与橡胶之间粘合力的促进作用,提高轮胎产品的质量。随着人们对橡胶与镀铜钢丝帘线之间粘合机理认识的深入,钴盐中金属钴的含量也越来越高,有机基团和配合剂也在不断得到改进,钴盐出现了许多新品种。本工作以载重子午线轮胎帘布胶为基础,对常见的环烷酸钴、硬脂酸钴、新癸酸钴、硼酰化钴等钴盐进行了应用试验,力图比较出其中的差异和共同点,达到指导生产的目的。

1 实验

1.1 主要原材料

(1) 钴盐

环烷酸钴(牌号 CN-10)、硬脂酸钴(牌号 G-16)、新癸酸钴(牌号 CN-20.5 和 740C)和硼酰化钴(牌号 680C),法国罗地亚公司产品。

作者简介:梁俐(1962-),男,安徽舒城县人,安徽开元轮胎股份有限公司高级工程师,学士,主要从事子午线轮胎配方及生产技术研究、工艺管理及 ISO 9000 系列认证管理工作。

(2) 镀铜钢丝帘线

镀铜钢丝帘线结构为 3+9+15×0.175+1,镀层铜质量分数为 0.635,断裂强力为 1 700 N,帘线直径为 1.35 mm,线密度为 5.30 g·m⁻¹,中国贝卡尔特钢帘线有限公司产品。

1.2 试验配方

基本配方为:NR 100;炭黑 55;氧化锌 8.0;促进剂 1.2;硫黄 4.0;有机钴盐(变品种) 变量;粘合剂 RA 等其它小料 9.5。

本试验采用全 NR 配方,分两部分进行。第 1 部分为不同品种钴盐对胶料性能及子午线轮胎帘布胶-镀铜钢丝帘线粘合力影响的对比试验。根据钴盐中金属钴的含量,以橡胶中钴质量分数 0.001 5 为基准参数,计算不同品种钴盐在胶料配方中的用量,如表 1 所示。第 2 部分为不同用量的钴盐 CN-20.5 对胶料性能及子午线轮胎帘布胶-镀铜钢丝帘线粘合力影响的对比试验。钴盐 CN-20.5 在胶料配方中

表 1 不同品种钴盐在胶料配方中的用量

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
钴盐品种	CN-10	G-16	740C	CN-20.5	680C
用量/份	1.50	0.94	0.73	0.73	0.67

注:以 NR 为 100 份计。

的用量为 0.5, 0.7, 0.9, 1.2 和 2.0 份, 相应的配方编号分别为 6[#], 7[#], 8[#], 9[#] 和 10[#]。

1.3 试验方法

混炼胶在 XK-150 型开炼机上分两段进行混炼。一段加入炭黑、钴盐、防老剂及其它材料; 二段加入硫黄、促进剂和粘合剂 RA。

粘合力试验在 TECHPROtensi 电子拉力机上进行, 执行 ASTM D 2229 标准(胶柱高 12.5 mm); 蒸汽老化试验在自制的、可控制蒸汽压力的压力罐中进行; 其它试验方法均执行国家标准。

2 结果与讨论

2.1 钴盐的理化性质

钴盐 CN-10, C-16, CN-20.5, 740C 和 680C 的理化性质见表 2。

表 2 5 种钴盐的理化性质

项 目	CN-10	C-16	CN-20.5	740C	680C
物态	固体	液体	固体	固体	固体
钴质量分数	0.105	0.160	0.205	0.205	0.225
软化点/℃	85	—	98	97	—

2.2 钴盐对胶料性能的影响

2.2.1 钴盐品种

不同品种钴盐对胶料硫化特性和硫化胶物理性能的影响见表 3。

表 3 钴盐品种对胶料性能的影响

项 目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
门尼粘度					
[ML(1+4) 100 ℃]	59.6	45.3	50.7	52.2	54.6
门尼焦烧(120 ℃/min)	21.1	19.0	18.1	18.4	18.5
硫化仪数据(150 ℃)					
M_L /(N·m)	0.52	0.44	0.46	0.56	0.60
M_H /(N·m)	1.49	1.57	1.52	1.58	1.47
t_{10} /min	2.5	2.5	2.6	2.2	2.3
t_{90} /min	6.8	6.8	6.8	7.0	6.1
硫化胶物理性能					
100 %定伸应力/MPa	3.7	3.6	4.0	4.4	3.5
300 %定伸应力/MPa	12.8	9.5	13.2	13.3	12.8
拉伸强度/MPa	25.9	23.6	25.0	24.7	24.6
扯断伸长率/%	560	676	537	525	529
邵尔 A 型硬度/度	83	83	82	82	82
相对密度	1.175	1.173	1.174	1.175	1.175

注: 硫化条件为 150 ℃×15 min。

由表 3 可以看出, 加入不同品种钴盐的胶料的硫化速度、拉伸强度、邵尔 A 型硬度等无明显区别, 但硫化胶的 100 %定伸应力和 300 %定伸应力有一定差别, 其中加入钴盐 740C 和 CN-20.5 的硫化胶的定伸应力有增大趋势。

2.2.2 钴盐用量

钴盐 CN-20.5 的用量对胶料性能的影响见表 4。

表 4 钴盐 CN-20.5 用量对胶料性能的影响

项 目	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
门尼粘度					
[ML(1+4) 100 ℃]	45.2	48.0	48.3	47.9	47.8
门尼焦烧(120 ℃/min)	19.5	19.2	19.1	18.8	18.3
硫化仪数据(150 ℃)					
M_L /(N·m)	0.44	0.48	0.45	0.53	0.56
M_H /(N·m)	1.57	1.58	1.56	1.59	1.68
t_{10} /min	2.5	2.2	2.2	2.2	2.0
t_{90} /min	7.3	7.1	7.0	6.8	6.2
硫化胶物理性能					
100 %定伸应力/MPa	4.8	4.8	4.5	4.9	4.8
300 %定伸应力/MPa	14.1	14.5	13.9	14.2	14.6
拉伸强度/MPa	25.8	24.4	23.9	24.1	23.1
扯断伸长率/%	513	510	508	505	489
邵尔 A 型硬度/度	84	84	83	83	84
相对密度	1.175	1.175	1.176	1.175	1.175

注: 同表 3。

由表 4 可以看出, 随着钴盐 CN-20.5 用量的增大, 胶料的硫化速度加快, 硫化胶的拉伸强度和扯断伸长率逐渐下降, 而其它物理性能无明显变化。

2.3 钴盐对子午线轮胎帘布胶-镀铜钢丝帘线粘合力的影响

2.3.1 钴盐品种

考察了 3 种条件下加入不同品种钴盐的胶料与镀铜钢丝帘线之间粘合力的变化情况。

(1) 改变硫化时间

以胶料正硫化点为中心分别设计过硫和欠硫状态, 比较硫化时间对含不同品种钴盐的胶料与镀铜钢丝帘线之间粘合力的影响。硫化温度为 150 ℃; 硫化时间分别为 15, 25, 40 和 60 min。粘合力的变化趋势如图 1 所示。

由图 1 可以看出, 硫化时间对含钴盐 CN-10 和 C-16 的胶料与镀铜钢丝帘线之间的粘合

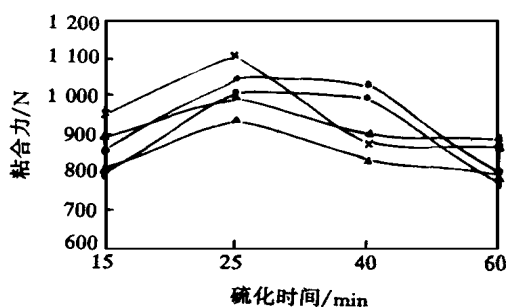


图1 硫化时间对含不同品种钴盐的胶料与镀铜钢丝帘线之间粘合力的影响

●—1#; ○—2#; △—3#; ×—4#; ▲—5#

力影响较明显,随着硫化时间的延长,其粘合力的波动幅度也较大,尤其是在过硫化阶段粘合力的下降明显。而硫化时间对含钴盐 740C, 680C 和 CN-20.5 的胶料与镀铜钢丝帘线之间的粘合力影响较小,特别是在过硫化阶段粘合力比较平稳。

(2) 热空气老化试验

以 150 °C×25 min 硫化试样为基准,进行热空气老化试验[100 °C×(48, 96) h],比较热空气老化时间对含不同品种钴盐的胶料与镀铜钢丝帘线之间粘合力的影响。热空气老化前后的粘合力变化情况如图 2 所示。

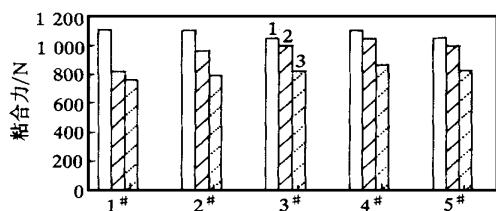


图2 热空气老化时间对含不同品种钴盐的胶料与镀铜钢丝帘线之间粘合力的影响

1—0; 2—48 h; 3—96 h

(3) 湿热蒸汽老化试验

以 150 °C×25 min 硫化试样为基准,进行湿热蒸汽老化试验[123 °C×(24, 48, 72) h],比较湿热蒸汽老化时间对含不同品种钴盐的胶料与镀铜钢丝帘线之间粘合力的影响。湿热蒸汽老化前后的粘合力变化情况如图 3 所示。

由图 2 和 3 可见,在耐热空气和湿热蒸汽老化方面,含不同品种钴盐的胶料与镀铜钢丝帘线之间的粘合力有较明显的区别。在钴盐用

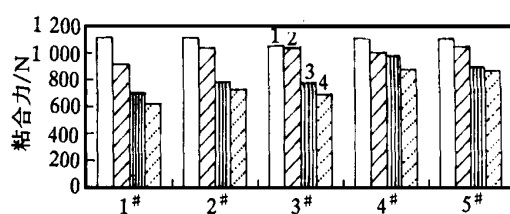


图3 湿热蒸汽老化时间对含不同品种钴盐的胶料与镀铜钢丝帘线之间粘合力的影响

1—0; 2—24 h; 3—48 h; 4—72 h

量大致相同的情况下,钴盐 G-16, 740C, CN-20.5 和 680C 均保持着较好的耐热性能,尤其是长期热老化后其粘合力水平基本趋向一致。同时钴盐 CN-20.5 和 680C 表现出了良好的耐湿热老化性能,可以看到这两种钴盐在湿热老化的不同阶段有着不同的表现,其中钴盐 CN-20.5 在老化中期具有良好的粘合力保持率;而钴盐 680C 在老化后期具有较好的粘合力保持率。

2.3.2 钴盐用量

考察了 3 种条件下加入不同用量钴盐 CN-20.5 的胶料与镀铜钢丝帘线之间粘合力的变化情况。

(1) 改变硫化时间

硫化温度为 150 °C;硫化时间分别为 15, 25, 40 和 60 min。硫化时间对含不同用量钴盐 CN-20.5 的胶料与镀铜钢丝帘线之间粘合力的影响如图 4 所示。

由图 4 可见,含不同用量钴盐 CN-20.5 的

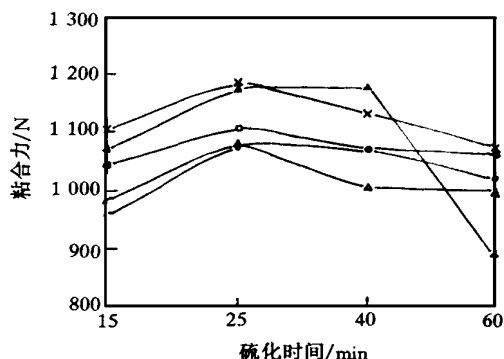


图4 硫化时间对含不同用量钴盐 CN-20.5 的胶料与镀铜钢丝帘线之间粘合力的影响

●—6#; ○—7#; △—8#; ×—9#; ▲—10#

胶料与镀铜钢丝帘线之间的粘合力相对硫化时间来说比较稳定,但当钴盐 CN-20.5 的用量超过一定量时,其粘合力在过硫化阶段下降明显。

(2) 热空气老化试验

以 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times 25\text{ min}$ 硫化试样为基准,进行热空气老化试验 [$100\text{ }^{\circ}\text{C}\times (24, 48)\text{ h}$], 比较热空气老化时间对含不同用量钴盐 CN-20.5 的胶料与镀铜钢丝帘线之间粘合力的影响。热空气老化前后粘合力的变化情况如图 5 所示。

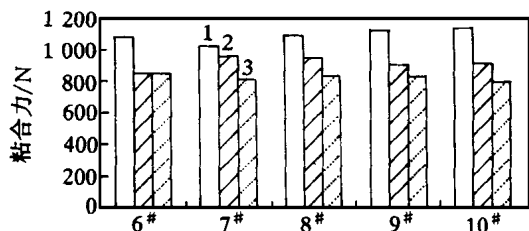


图5 热空气老化时间对含不同用量钴盐 CN-20.5 的胶料与镀铜钢丝帘线之间粘合力的影响

1—0; 2—24 h; 3—48 h

(3) 湿热蒸汽老化试验

以 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times 25\text{ min}$ 硫化试样为基准,进行湿热蒸汽老化试验 [$123\text{ }^{\circ}\text{C}\times (24, 48, 72)\text{ h}$], 比较湿热蒸汽老化时间对含不同用量钴盐 CN-20.5 的胶料与镀铜钢丝帘线之间粘合力的影响。湿热蒸汽老化前后粘合力的变化情况如图 6 所示。

由图 5 和 6 可见,在耐热空气老化和耐湿热蒸汽老化性能方面,含不同用量钴盐 CN-20.5 的胶料与镀铜钢丝帘线之间的粘合力有较大变化,尤其是在湿热老化初期,钴盐 CN-20.5 用量较大时粘合力下降明显;当钴盐 CN-20.5 用量较小时,在湿热老化初期和 48 h 热空气老化后粘合力下降不明显,且随着钴盐 CN-20.5 用量的增大可以获得较高的初始粘合力。

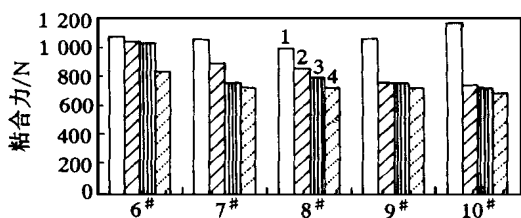


图6 湿热蒸汽老化时间对含不同用量钴盐 CN-20.5 的胶料与镀铜钢丝帘线之间粘合力的影响

注同图3

胶料中钴盐 CN-20.5 的用量在 0.7~1.2 份范围内可获得理想效果。

3 结论

(1) 钴盐 CN-10, G-16, CN-20.5, 740C 和 680C 对胶料的硫化速度及硫化胶的物理性能均无明显影响。

(2) 含钴盐 CN-10 和 G-16 的胶料与镀铜钢丝帘线之间的粘合力随过硫化时间的延长而明显下降;钴盐 740C, CN-20.5 和 680C 可保持粘合力基本平稳。

(3) 经热空气老化后,含钴盐 CN-10, G-16, CN-20.5, 740C 和 680C 的胶料与镀铜钢丝帘线之间的粘合力保持率基本一致;但经湿热蒸汽老化后,钴盐 CN-20.5 和 680C 具有较高的粘合力保持率,尤其是钴盐 CN-20.5 在 24 和 48 h 阶段粘合力保持率较高。

(4) 随着钴盐 CN-20.5 用量的增大,可获得较高的初始粘合力,但耐热空气老化和耐湿热蒸汽老化性能下降,尤其是耐湿热蒸汽老化性能下降明显。钴盐 CN-20.5 的用量在 0.7~1.2 份范围内可获得理想效果。

收稿日期:2000-10-06

Effect of cobalt salt on adhesion strength between cord compound and brass-plated steel cord in radial tire

LIANG Li, GUO Yang

(Anhui Kaiyuan Tire Co., Ltd., Hefei 230011, China)

Abstract: The effect of cobalt salt type and level on the properties of NR compound and the adhe-

sion strength between the cord compound and the brass-plated steel cord in radial tire was investigated. The results showed that the cobalt type had little effect on the compound properties; the adhesion strength between the CN-10 (cobalt naphthenate) -containing compound or CN-16 (cobalt stearate) -containing compound and the brass-plated steel cord decreased significantly as the overcure time increased; the compounds with different types of cobalt salts had better heat resistance after heat air aging; and the compounds with CN-20.5 (cobalt neodecanoate) or 680C (cobalt boroacylate) had higher adhesion strength retention after steam aging. The higher original adhesion strength could be obtained, but the heat air aging properties and steam aging properties decreased significantly as the level of CN-20.5 increased; and the optimal balanced adhesion properties were obtained when 0.7~1.2 phr of cobalt salt was used.

Keywords: cobalt salt; radial tire; cord compound; steel cord; adhesion strength

三角集团管理成果荣获全国企业管理现代化创新成果一等奖

中图分类号:F270.7 文献标识码:D

2000年12月17日,三角集团《以轮胎行业领先为目标的战略管理》成果被评为山东省企业管理现代化创新成果一等奖,并在2001年1月8日召开的第七届全国企业管理现代化创新成果评审会上获一等奖。

《以轮胎行业领先为目标的战略管理》是三角集团在国有企业大多不景气,自身既未合资,也未上市的情况下,以丁玉华总裁为核心的领导班子充分分析了国际国内大环境和企业自身的实际情况,制定并有效实施的一种既适应市场经济,又符合行业发展趋势的切实可行的企业管理战略。自1990年以来,三角集团积极实施行业领先战略,冲破传统国有企业的束缚,按市场经济规律经营与运作,积极主动地变革与创新。他们以“动静有序”的战略理念为指导、以市场为导向、以科技为动力、以“大、高、外”为手段,紧紧围绕科技创新、扩张规模、培育品牌、开拓市场、聚集人才和强化管理等方面的工作,狠抓战略的实施与管理,实施效果令人满意。截止到1999年年底,三角集团提前实现了各项战略目标,保证了企业的持续、快速发展,经济效益居全国同行业首位,销售额居全球轮胎公司第15位,“三角”商标成为国内轮胎行业驰名商标。三角集团的发展引起了党和国家领导人

的关注,其管理经验受到了经济学家的一致好评,三角集团也因此成为2001年度山东省和全国重点推广交流典型经验的企业。

此次创新成果奖的获得是对三角集团多年管理理论和经营实践的认可。随着三角集团典型经验在全国范围内的推广和交流,三角集团的知名度和品牌价值必将得到进一步的提高。目前,三角集团正以此为契机,抓紧制定下一阶段的发展战略,争取早日实现进入世界轮胎行业十强的战略目标。

(《三角报》编辑部 张永钦 张彩虹供稿)

三角集团质量管理成果又获奖

中图分类号:F270.7 文献标识码:D

2000年,三角集团有限公司再次被评为全国化工质量管理小组活动优秀企业和山东省质量管理先进企业。公司推荐的“提高三鼓成型机反包胶囊使用寿命”(QC成果)和“在全钢子午线轮胎结构设计中应用VE原理和使用计算机辅助设计法降低轮胎制造成本”(现代化优秀成果)获全国化工系统优秀成果奖。另外,还有2个QC成果获省级奖励、5个QC成果和2个现代化优秀成果获市级奖励;载重子午线轮胎一车间胶囊制作班组等3个班组获省、市级“质量信得过班组”荣誉称号。

(三角集团有限公司《三角报》编辑部 路军 叶谊供稿)