

钴盐粘合增进剂在轮胎胎圈胶中的应用

王宏海

(沈阳三橡轮胎有限责任公司, 辽宁 沈阳 110025)

摘要:探讨几种钴盐粘合增进剂对轮胎胎圈胶性能,特别是对粘合性能的影响。添加钴盐粘合增进剂硫化胶的硬度和 300%定伸应力有增大趋势,动态性能略有提高,轮胎胎圈胶与胎圈钢丝的粘合强度显著提高,从而提高了轮胎产品的整体质量。过量添加粘合增进剂会降低胶料的老化后性能,应用时应特别注意选择适当的用量。

关键词:钴盐粘合增进剂;轮胎;胎圈胶

中图分类号:TQ330.38⁺7;TQ336.1 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8171(2004)05-0275-03

随着国内外轮胎行业竞争的日趋激烈以及近年来橡胶加工助剂生产技术的迅猛发展,如何利用新兴技术取得同行业的技术领先优势,已成为众多轮胎生产厂商和轮胎配方设计工作者关注的焦点问题。

为提高轮胎胎圈的耐久和抗爆性能及轮胎的综合使用性能,从改善轮胎胎圈胶的粘合性能出发,对国内外应用比较广泛的几种钴盐粘合增进剂进行了理化分析试验和胎圈胶配方对比试验,现将试验情况介绍如下。

1 实验

1.1 原材料

癸酸钴,牌号为 RC-D20;羧基硼酰化钴,牌号为 RC-B23,淄博市临淄齐民助剂厂产品。环烷酸钴,牌号为 RC-N10;新癸酸钴,牌号为 CoN-DA,彤程化工有限公司提供。其它原材料均为正常生产用原材料。

1.2 基本配方

基本配方为:NR/BR/SBR 100,硫化剂 7.6,氧化锌和硬脂酸 7.5,炭黑和填充剂 200,防老剂 0.5,软化剂 9,钴盐粘合增进剂 变品种、变量,其它 0.1。

作者简介:王宏海(1971-),男,辽宁台安人,沈阳三橡轮胎有限责任公司工程师,学士,主要从事轮胎加工工艺及轮胎配方设计工作。

1.3 主要仪器和设备

Φ160×320 型开炼机,广东湛江机械厂产品;120 t 平板硫化机,上海橡胶机械制造厂产品;R-100S 型橡胶硫化仪和 T10 电子拉力试验机,美国孟山都公司产品;SMV-200 型橡胶门尼粘度测定仪,日本产品;CJ-6A 型橡胶回弹性试验机,上海化工机械四厂产品;YS-25 压缩温升试验机,温州市大华仪器厂产品。

1.4 试样制备

胶料混炼在 Φ160×320 型开炼机上进行,混炼工艺如下:生胶→防老剂、氧化锌、硬脂酸、钴盐粘合增进剂→炭黑、填充剂→软化剂→硫黄、促进剂、防焦剂→薄通 3 次下片。胶料硫化在 120 t 平板硫化机上进行,硫化温度为 138℃。

1.5 性能测试

各项性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

钴盐粘合增进剂理化分析结果见表 1。

由表 1 可见,上述 4 种钴盐粘合增进剂各项性能检验结果均达到指标要求,总体生产工艺控制水平良好,产品质量比较稳定。

从理化分析试验结果还可以看出,上述几种钴盐粘合增进剂软化点均较低(100℃左右),而密炼机一段混炼胶排胶温度一般在 125℃以上,低的软化点能够保证钴盐粘合增进剂在混炼胶中得到良好的微观分散。

表 1 钴盐粘合增进剂理化分析结果

项 目	羧基硼酰化钴	癸酸钴	环烷酸钴	新癸酸钴
钴质量分数×10 ²	22.6(22.5±0.5)	20.3(20.5±0.5)	9.7(9.5±0.5)	20.8(20.5±0.5)
庚烷不溶物质量分数×10 ²	6.5(≤9.0)			
甲苯不溶物质量分数×10 ²				1.8(≤2)
硼	有(定性)			
加热减量(105℃)/%	0.5(≤1.5)	0.3(≤1.0)	2.4(≤4.0)	
软化点/℃		89(85~100)	80(60~100)	100(80~110)
密度/(Mg·m ⁻³)	1.3(1.3±0.1)	1.2(1.2±0.1)		
红外光谱	可比(可比)	可比(可比)	可比(可比)	可比(可比)

注:括号内为供应商提供的性能指标。

2.2 对轮胎胎圈胶性能的影响

几种钴盐粘合增进剂对胎圈胶性能的影响见表 2,其中钴盐用量是以我公司现行轮胎胎圈胶配方为基础,按各牌号钴盐推荐用量确定的。从表 2 可以得出以下结论。

(1)未硫化胶性能

与不添加粘合增进剂的胎圈胶相比,添加钴盐粘合增进剂的胎圈胶正硫化时间和硫化速度基本不变,即在改进配方时,加入钴盐粘合增进剂不需要对原有胶料配方的硫化体系进行调整。

表 2 钴盐粘合增进剂对胎圈胶料性能的影响

项 目	空白			羧基硼酰化钴				癸酸钴			环烷酸钴			新癸酸钴		
粘合增进剂用量/份	0			1				1.15			3			1.15		
门尼粘度																
[ML(1+4)100℃]	46			44				45			42			47		
门尼焦烧																
时间(120℃)/min	18.0			17.5				16.5			18.5			17.5		
硫化仪数据(138℃)																
M _L /(dN·m)	7.5			4.0				8.0			7.0			6.0		
M _H /(dN·m)	53.5			65.0				60.0			63.0			60.0		
t _{s1} /min	6.0			6.0				7.0			6.5			6.5		
t ₉₀ /min	41.0			39.0				41.0			41.5			40.5		
V _c /min ⁻¹	2.9			3.0				2.9			2.9			2.9		
硫化时间(138℃)/ min	15	20	25	15	20	25	15	20	25	15	20	25	15	20	25	
邵尔 A 型硬度/度	78	78	78	80	82	83	80	80	82	80	82	83	80	80	80	
300%定伸应力/MPa	2.1	2.4	3.1	2.2	2.1	3.1	2.1	2.8	2.6	2.6	2.9	3.7	2.0	2.1	2.3	
拉伸强度/MPa	6.7	6.5	6.7	5.4	5.8	5.3	5.5	5.7	5.4	5.5	6.0	5.1	6.6	6.6	5.7	
拉断伸长率/%	370	365	335	325	315	240	315	350	235	335	300	245	325	335	250	
拉断永久变形/%	26	24	24	24	26	16	24	22	16	28	24	22	26	26	16	
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	23			26				30			21			22		
H 抽出力/N	629.2			1 175.0				975.0			1 278.3			1 130.0		
回弹值/%	46			48				49			47			42.5		
压缩疲劳温升(负荷 1.0 MPa,冲程 6.35 mm, 温度 55℃)/℃	49			47				44			45			39		
密度/(Mg·m ⁻³)	1.505			1.505				1.495			1.505			1.505		
100℃×48 h 老化后																
邵尔 A 型硬度/度	82			86				84			86			86		
拉伸强度/MPa	5.3			3.5				3.7			3.5			4.2		
拉断伸长率/%	225			125				110			105			120		
拉断永久变形/%	12			4				4			4			4		
300%定伸应力/MPa	—			—				—			—			—		
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	18			16				13			16			16		

除添加新癸酸钴的配方外,与不添加钴盐粘合增进剂的胶料相比,添加钴盐粘合增进剂的胶料门尼粘度略有下降,这对改善胎圈胶料的加工性能有利。

添加钴盐粘合增进剂前后的胶料焦烧时间变化幅度不大,说明钴盐粘合增进剂对胶料加工安全性的负面影响较小。

(2) 硫化胶性能

添加钴盐粘合增进剂后,硫化胶的硬度和300%定伸应力有增大趋势,而拉伸强度和拉伸伸长率有一定程度下降。

由于钴盐粘合增进剂的热不稳定性,添加钴盐粘合增进剂的胶料老化后性能下降较为明显,因此在实际应用中应该特别注意选择合适的用量。

与未添加钴盐粘合增进剂的胶料相比,添加钴盐粘合增进剂的胶料回弹值与压缩疲劳温升等动态性能略有提高,主要原因是添加钴盐粘合增进剂后的胶料总体交联密度提高,改善了胶料的动态性能。

从钢丝H抽出力试验数据来看,与未添加钴盐粘合增进剂的胶料相比,添加钴盐粘合增进剂的胶料与钢丝的粘合性能有明显改善,H抽出力提高幅度达50%~100%,可以满足轮胎胎圈胶与胎圈钢丝高粘合性能的配方设计要求。

目前,钴盐体系增粘的机理还不能完全确定,

分析原因主要是与其在硫化反应过程中限制轮胎胎圈钢丝镀层中的铜过度析出,有利于控制决定橡胶与胎圈钢丝粘合性能的硫化铜镀层处于相对比较合理的厚度有关。

在钴盐粘合增进剂中,特别值得关注的是硼酰化钴,其有效成分中引入了硼元素,大大提高了钴盐粘合增进剂的反应活性以及轮胎胎圈胶与钢丝的粘合性能。该粘合增进剂在使用过程中具有用量小、增粘效果显著的特点,性能价格比较高。

3 结论

(1)添加钴盐粘合增进剂,可以显著提高轮胎胎圈胶与胎圈钢丝的粘合强度,从而实现提高轮胎成品胎圈抗载性能的目的,减少因轮胎胎圈质量问题造成的退赔损失,潜在经济效益巨大。

(2)随着国内助剂生产水平的不断提高,无论从有效成分还是产品质量的稳定性来看,国产钴盐粘合增进剂与进口同类产品水平比较接近。具体应用过程中可依据不同牌号钴盐粘合增进剂的有效成分与反应活性选择合适的品种与用量,从而获得较高的性能价格比。

(3)由于受钴盐反应活性等因素影响,过量添加钴盐粘合增进剂会大幅度降低硫化胶的老化后性能,实际应用时要特别注意选择合适的用量。

收稿日期:2003-12-31

成山轮胎全面推进产品结构调整

中图分类号:TQ336.1 文献标识码:D

山东成山集团有限公司日前决定今年以加强品牌系列化建设和提升产品档次为重点,全面进行产品结构调整。

在全钢子午线轮胎方面,目前该公司已基本形成成山、澳通等品牌系列,达到了品牌、规格、花纹系列化的产品结构分布格局。今年技术开发重点是将现有产品升级和开发新产品,通过对轮胎肩部、冠部、胎圈部等重要受力部位进行结构调整,优化并提升现有部分规格轮胎的速度、节油和乘坐舒适性能;以欧美等发达国家运输状况为背景,开发出10个规格高性能无内胎子午线轮胎,

充分体现高速性、环保性和舒适性。

在半钢子午线轮胎方面,目前该公司产品规格是全国最多和最全面的,且大多为高速度级产品,但始终没有形成品牌系列化。今年,该公司将陆续推出以成山品牌为核心的成山、澳通、富通、富绅4个品牌系列,4月份可以完成此项工作。另外,该公司将进一步提升产品外观质量,加快花纹系列化工作,满足市场需求;进一步改善内在质量,利用新工艺提升产品速度级别和均匀性/动平衡性能综合通过率。此外,工程机械轮胎及斜交轮胎的品牌系列化和升级工作也在同步进行中。

(摘自《中国化工报》,2004-03-08)