

几种新癸酸钴在全钢载重子午线轮胎带束层胶中的应用

王永伟, 陆 铭, 王 婷, 马金峰, 李花婷

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:研究北京橡胶工业研究设计院自制的新癸酸钴在全钢载重子午线轮胎带束层胶中的应用效果,并与进口同类产品进行对比。结果表明:自制新癸酸钴的理化性能达到指标要求,其内在成分与进口产品基本一致;将其应用在全钢载重子午线轮胎带束层胶中,胶料的加工性能、粘合性能和耐老化性能良好,硫化特性和物理性能均与进口产品相当。

关键词:新癸酸钴;红外光谱;子午线轮胎;带束层;老化;H抽出力

中图分类号:TQ330.38⁺7;U463.341⁺.6 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2017)01-0033-04

随着汽车制造业和交通运输业的迅猛发展,传统的斜交轮胎正逐步被性能优异的子午线轮胎所代替。在胶料中加入钴盐粘合增进剂,可以明显提高橡胶与钢丝帘线的粘合性能,使子午线轮胎的性能和使用寿命提高,因此钴盐粘合增进剂已成为子午线轮胎生产中不可缺少的原材料^[1-4]。由于新癸酸钴具有优异的耐热、耐氧化和耐老化性能,因此,在子午线轮胎生产中被广泛采用,成为当今子午线轮胎用粘合增进剂的主流与发展产品。

本工作主要研究我院(BRDI)自制的新癸酸钴在全钢载重子午线轮胎带束层胶中的应用效果,并与进口同类产品进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),1[#]烟胶片,马来西亚产品。炭黑N330,上海卡博特化工有限公司产品。不溶性硫黄,上海京海化工有限公司产品。新癸酸钴:钴盐粘合剂GY1,美国Shepherd公司产品;钴盐粘合剂GY2,GY3和GY4,BRDI实验室自制。

钴盐粘合剂GY2,GY3和GY4是BRDI以不同酸值的新癸酸与硫酸钴经过加热搅拌反应一定时

间后,减压蒸馏除尽水分、排料,冷却后得到蓝紫色脆性固体,即新癸酸钴。

1.2 试验配方

基本配方:NR 100,炭黑N330 53.5,氧化锌 8,硫黄和促进剂 6.4,钴盐粘合剂(变品种) 1.2,其他 9.15。

1[#]—4[#]配方是在基本配方中分别添加钴盐粘合剂GY1,GY2,GY3和GY4。

1.3 主要设备和仪器

XK-160A型两辊开炼机,上海橡胶机械厂产品;1.7 L本伯里密炼机,英国Farrel Bridge公司产品;C2000E型橡胶无转子硫化仪,北京友深电子仪器有限公司产品;25 t框式平板硫化机,浙江和孚橡胶机械厂产品;AI-7000M型电子拉力机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;IR550型傅里叶转换红外光谱仪,美国Nicolet公司产品。

1.4 混炼工艺

胶料混炼分两段进行。一段混炼在密炼机中进行,密炼室初始温度为80℃,转子转速为80 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 硬脂酸、氧化锌等小料 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 炭黑 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 清扫 $\xrightarrow{0.5\text{ min}}$ 排胶(150~170℃);二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄和促进剂→薄通5次→下片。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

作者简介:王永伟(1982—),男,黑龙江鸡西人,北京橡胶工业研究设计院工程师,学士,主要从事橡胶助剂和橡胶用新材料研发工作。

2 结果与讨论

2.1 新癸酸钴的制备

新癸酸钴的制备工艺流程见图1。

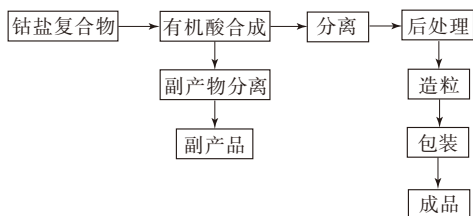


图1 新癸酸钴的制备工艺流程

该工艺路线考虑了制备过程中各种因素对产品质量的影响,所选原材料品质优良,工艺先进,整个生产过程无“三废”排放。

2.1.1 理化分析

新癸酸钴的理化分析结果见表1。

表1 新癸酸钴的理化分析结果

项 目	GY1	GY2	GY3	GY4	指标 ¹⁾
外观	蓝紫色	蓝紫色	蓝紫色	蓝紫色	
	脆性	脆性	脆性	脆性	
	固体	固体	固体	固体	
钴质量分数	0.203 8	0.207 1	0.205 7	0.201 4	0.20~0.21
环球法软化点/℃	91.8	86.5	85.4	88.9	80~100

注:1)HG/T 4073—2008《新癸酸钴》。

从表1可以看出,与进口样品相比,BRDI自制新癸酸钴的软化点略低,钴质量分数相差不大,且均达到了指标要求。

2.1.2 红外光谱分析

为了进一步确认产品结构,对自制的新癸酸钴进行红外光谱分析,并与进口样品进行对比。各钴盐粘合剂的红外光谱如图2—5所示,红外光谱各峰值对比见表2。

从图2—5和表2可以看出,在整个吸收频率范围内,各钴盐粘合剂所有官能团的主要特征吸收峰基本一致,说明各钴盐的基团一致,从而证实钴盐粘合剂GY2,GY3和GY4的内在成分与进口样品基本吻合。

2.2 新癸酸钴在全钢载重子午线轮胎带束层胶中的性能评价

2.2.1 硫化特性

新癸酸钴对胶料硫化特性的影响见表3。

从表3可以看出:4个配方中2[#]配方胶料的门尼

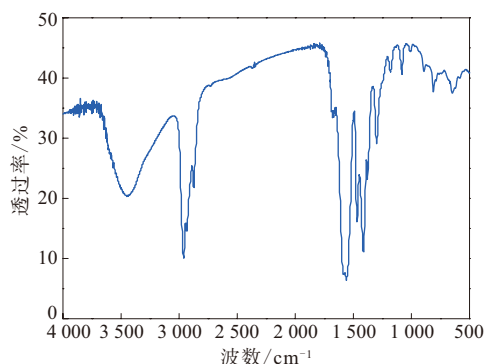


图2 钴盐粘合剂GY1的红外光谱

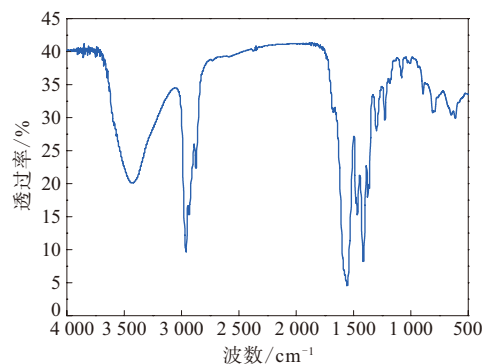


图3 钴盐粘合剂GY2的红外光谱

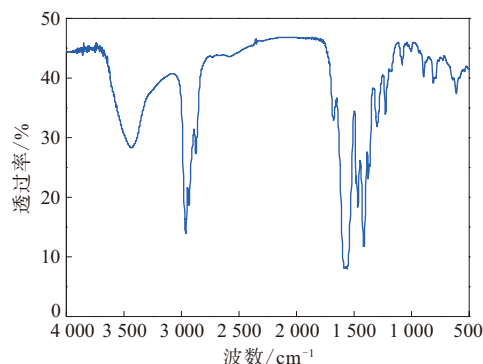


图4 钴盐粘合剂GY3的红外光谱

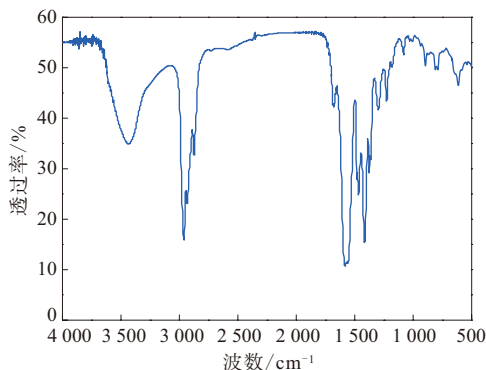


图5 钴盐粘合剂GY4的红外光谱

表2 新癸酸钴红外光谱峰值对比						
钴盐粘合剂及官能团		峰值对应的波数/cm ⁻¹				
GY1	3 448.3	2 960.9	2 935.1	2 874.0	1 560.0	1 413.2
GY2	3 423.1	2 961.0	2 934.2	2 874.0	1 557.4	1 414.9
GY3	3 433.8	2 961.1	2 933.4	2 873.9	1 582.4	1 415.2
GY4	3 433.3	2 962.0	2 935.5	2 874.3	1 560.4	1 415.4
官能团	—OH	—CH ₃	—CH ₂	—CH ₂	O=C—O—	O=C—O—

表3 新癸酸钴对胶料硫化特性的影响				
项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	99	86	98	96
门尼焦烧时间(120 ℃)/min				
<i>t</i> ₅	29.09	30.17	29.25	29.09
<i>t</i> ₃₅	37.34	37.45	37.37	37.22
Δ <i>t</i> ₃₀	8.25	7.28	8.12	8.13
硫化仪数据(150 ℃)				
<i>F</i> _L /(dN·m)	16.49	15.13	16.31	15.04
<i>F</i> _{max} /(dN·m)	46.25	45.29	46.11	46.20
<i>t</i> ₁₀ /min	6.0	5.3	5.3	5.5
<i>t</i> ₉₀ /min	10.9	10.3	10.6	10.6

粘度略低,加工安全性更佳;1[#]配方胶料的门尼粘度最高,说明BRDI合成的新癸酸钴胶料在加工性能上略优于进口样品胶料;Δ*t*₃₀表示硫化时间,其值越小,胶料的硫化速度越快,可以看出各配方胶料的硫化速度相当;1[#]配方胶料的其他硫化特性与其余配方胶料相当。

2.2.2 物理性能

新癸酸钴对硫化胶物理性能的影响见表4。

表4 新癸酸钴对硫化胶物理性能的影响				
项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
邵尔A型硬度/度	79	79	79	80
100%定伸应力/MPa	6.3	5.6	6.1	5.9
300%定伸应力/MPa	20.1	18.7	20.0	19.8
拉伸强度/MPa	24.5	24.6	24.2	23.9
拉伸伸长率/%	395	414	403	392
拉断永久变形/%	20	20	20	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	57	56	59	58

注:硫化条件为150 ℃×20 min。

从表4可以看出:2[#]配方胶料的拉断伸长率较高,而300%定伸应力较低;3[#]配方胶料的撕裂强度最大;1[#]配方胶料的其他物理性能均与其余配方胶料相当。

2.2.3 粘合性能

新癸酸钴对胶料与钢丝帘线粘合性能的影响见表5。

表5 新癸酸钴对胶料H抽出力的影响				
项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
初始力/N	1 219.8	1 230.9	1 243.0	1 207.7
热空气老化 ¹⁾ 后				
H抽出力/N	941.8	958.8	984.5	962.1
H抽出力变化率/%	-23	-22	-21	-20
湿热老化 ²⁾ 后				
H抽出力/N	1 023.6	1 038.5	1 041.7	1 033.4
H抽出力变化率/%	-16	-16	-16	-14
氯化钠溶液浸泡 ³⁾ 后				
H抽出力/N	1 037.6	1 039.9	1 059.8	1 045.5
H抽出力变化率/%	-15	-16	-15	-13

注:1)试验条件为100 ℃×48 h;2)试验条件为60 ℃×48 h,湿度为90%;3)氯化钠质量分数为0.2,试验条件为常温×48 h。钢丝帘线规格为3+9+15×0.175(江苏兴达钢帘线股份有限公司产品);硫化条件同表4。

从表5可以看出:1[#]配方胶料老化前的H抽出力与其余配方胶料相当;各配方硫化胶在经过热老化、湿热老化和盐水老化后H抽出力的变化趋势相当;与1[#]配方胶料相比,BRDI合成的新癸酸钴胶料经过热老化、湿热老化和盐水老化后H抽出力相当,表现出良好的耐老化性能。

3 结论

(1)3种BRDI自制新癸酸钴的官能团主要特征吸收峰与进口产品基本一致,各项技术指标均达到国内行业标准要求。

(2)BRDI自制的3种新癸酸钴产品作为橡胶-钢丝粘合增进剂应用于全钢载重子午线轮胎带束层胶中,胶料的加工性能、粘合性能和耐老化性能良好,胶料的硫化特性和硫化胶的物理性能均与进口同类产品相当。

参考文献:

[1] 肖英,胡浩,黄超明,等. 钴盐粘合增进剂的生产与需求分析[J]. 橡胶科技,2013,11(12):9-12.
[2] 冯耀岭,杨辉林,冯立起,等. 橡胶粘合增进剂新癸酸钴RCo21的合

成及应用[J]. 轮胎工业, 2002, 22(1): 29-31.

[3] 周顺旭, 刘谦, 单国玲. 钴盐对钢丝帘线与橡胶粘合性能的影响[J]. 轮胎工业, 1997, 17(12): 722-724.

[4] 惠炳国, 台艳霞. 湿法癸酸钴在全钢子午线轮胎钢丝束层胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2005, 25(5): 277-279.

第12届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会论文

固铂展出公路和越野轮胎

中图分类号: TQ336.1; F27 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2016年11月1日报道:

固铂轮胎橡胶公司在专业设备市场协会(SEMA)展上展出其宽范围的最新和最受欢迎的产品。

(1) Cooper Zeon RS3-G1超高性能轮胎见图1。固铂产品管理经理Scott Jamieson称, 在胎面胶和设计上的创新使该轮胎具有惊人的抓着性能。目前该系列产品在美国有37个规格, 广泛适配于美国及进口大功率轿车, 有80 450 km (50 000英里) 胎面磨损担保。



图1 Cooper Zeon RS3-G1超高性能轮胎

(2) Discoverer STT PRO越野轮胎见图2。固铂展出的Discoverer STT PRO系列产品包括一款具有超高排障能力的新1 016 mm (40英寸) 轮胎。于2015年推出的该系列产品适应泥泞到砾石各种苛刻路面, 并可保持公路行驶功能。



图2 Discoverer STT PRO越野轮胎

(3) Discoverer SRX轮胎见图3。针对美国67%的家庭拥有一辆SUV或CUV, 固铂设计的Discoverer SRX系列产品成为可满足这些车辆特殊需求的流行选择。该轮胎可提供安静舒适的驾乘感、超高的操纵性能、长胎面寿命和潮湿及小雪天气条件下的牵引抓着性能, 具有104 585 km (65 000英里) 胎面磨损担保。



图3 Discoverer SRX轮胎

(4) Cooper CS5旅行轮胎见图4。该轮胎具有全天候行驶性能, 可提供清晰的转向响应、受控的



图4 Cooper CS5旅行轮胎

转弯操纵性能和优异的湿操纵性能, 现有规格适用于大多数流行的轿车和SUV。

该CS5旅行轮胎还设计有可视的胎面磨损标志, 用户可检查胎面使用情况, 具有128 720 km (80 000英里) 有限胎面磨损担保。

(吴秀兰摘译 赵敏校)