

协同催化型复合钴盐FH-20在带束层胶中的应用

岳鹏远¹, 吴明生², 严忠庆³, 陈秀娟³, 曹长青¹

(1. 青岛科技大学 化工学院, 山东 青岛 266042; 2. 青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042; 3. 镇江泛华新材料科技发展有限公司, 江苏 镇江 212000)

摘要:研究协同催化型复合钴盐FH-20在全钢子午线轮胎带束层胶中的应用, 并与新癸酸钴和硼酰化钴进行对比。结果表明: 随着FH-20用量的增大, 胶料的焦烧时间和正硫化时间缩短, 硫化胶的硬度和定伸应力增大, 拉伸强度和回弹值先增大后减小, 撕裂强度变化不大; 与加入0.9份的新癸酸钴或硼酰化钴胶料相比, 加入0.45份FH-20胶料的粘合性能相当, 物理性能和耐热老化性能更优; 热重分析显示, FH-20的初始分解温度低于新癸酸钴, 表现出更高的化学活性。

关键词: 钴盐粘合增进剂; 复合钴盐; 全钢子午线轮胎; 带束层; 粘合性能

中图分类号: TQ330.38⁺7; U463.341⁺.3/.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-04

在钢丝子午线轮胎以及钢丝增强输送带、钢编胶管等橡胶制品中, 国内外普遍采用直接添加钴盐粘合增进剂(以下简称钴盐粘合剂)的方法来实现橡胶与镀黄铜、镀锌钢丝帘线(绳)的高强度粘合^[1]。钴盐粘合剂既是极其重要的功能助剂, 也是价格昂贵的助剂品种之一。目前子午线轮胎带束层胶常用的钴盐粘合剂是新癸酸钴和硼酰化钴^[2]。

添加钴盐粘合剂特别是硼酰化钴和新癸酸钴的胶料具有良好的粘合性能和动态力学性能, 但是粘合反应后残留的钴和有机酸根等“垃圾”会使橡胶制品的耐老化性能和其他物理性能下降。因此, 人们提出了镀黄铜、镀锌钢丝粘合胶低钴化的发展方向。为实现这一目标, 青岛科技大学与镇江泛华新材料科技发展有限公司经过3年研发, 成功开发出具有协同催化效应的癸酸钴-稀土元素复合钴盐FH-20。该产品的外观和物性指标均与新癸酸钴相似, 但钴含量仅为新癸酸钴的75%左右。

本工作研究复合钴盐FH-20在全钢子午线轮胎带束层胶中的应用, 并与新癸酸钴和硼酰化钴进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), SMR10, 马来西亚产品; 炭黑

作者简介: 岳鹏远(1991—), 男, 山东泰安人, 青岛科技大学在读硕士研究生, 主要从事高分子化工方面的研究。

E-mail: 825755679@qq.com

N326, 江西黑猫炭黑股份有限公司产品; 粘合剂RA-65, 青岛中建橡胶助剂有限公司产品; SL3020树脂, 郑州铭钻化工产品有限公司产品; 复合钴盐FH-20, 镇江泛华新材料科技发展有限公司产品; 新癸酸钴和硼酰化钴, 国内某公司产品; 不溶性硫黄HD-OT20, 美国富莱克斯公司产品; 0.25+6+12×0.225HT镀铜钢丝帘线, 贝卡尔特亚洲研发中心产品。

1.2 试验配方

NR 100, 炭黑N326 55, 氧化锌 8, 粘合剂RA-65 3, SL3020树脂 1.5, 防焦剂CTP 0.25, 防老剂4020 2, 不溶性硫黄HD-OT20 4.5, 促进剂DZ 1.25, 钴盐粘合剂 变品种、变量(1[#]—4[#]配方分别加入0.3, 0.45, 0.6和0.9份复合钴盐FH-20, 5[#]和6[#]配方分别加入0.9份新癸酸钴和硼酰化钴)。

1.3 主要设备和仪器

XSM-500型橡塑实验密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; S(X)K-160A型两辊开炼机, 上海轻工机械技术研究所产品; HS100T-FTMO-907型平板硫化机, 佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品; XLB型平板硫化机, 青岛第三橡胶机械厂产品; GT-7080-S2型门尼粘度计、GT-M2000-A型无转子硫化仪、GT-AI-7000M型电子拉力机、GT-7042-RE型冲击弹性试验机和GT-RH-2000型压缩生热试验机, 中国台湾高铁检测

仪器有限公司产品;TG209F1型热重(TG)分析仪,德国耐驰公司产品;401A型老化试验箱,上海实验仪器总厂产品。

1.4 试样制备

1.4.1 混炼胶

将密炼机升温至90℃,转速设为77 r·min⁻¹,总密炼时间为5.17 min。先将NR塑炼40 s,然后加入钴盐粘合剂、防老剂4020、氧化锌和SL3020树脂,混炼90 s,最后加入炭黑,混炼180 s,排胶;胶料在开炼机(辊距为1.4 mm,辊温为60℃)上包辊翻炼1 min,加入硫黄、促进剂DZ、防焦剂CTP和粘合剂RA-65,混炼4 min,混匀后薄通(辊距0.5 mm),打三角包5次,下片,停放待用。

1.4.2 硫化胶

拉伸性能、撕裂强度和耐老化性能测试试样的硫化条件为151℃/10 MPa× t_{90} ;硬度、回弹值、粘合性能和压缩生热测试试样的硫化条件为151℃/10 MPa×(t_{90} +5 min)。

1.5 测试分析

(1) 硫化特性:采用无转子硫化仪按GB/T 25268—2010在151℃下进行测试,根据硫化曲线确定工艺正硫化时间。

(2) 物理性能:拉伸性能和撕裂强度采用电子拉力机分别按GB/T 528—2009和GB/T 529—2008进行测试,拉伸速率为500 mm·min⁻¹,撕裂强度测试采用直角形试样。

(3) 耐热空气老化性能:按GB/T 3512—2014进行测试,老化条件为100℃×48 h。

(4) 粘合性能:采用拉力机按GB/T 5755—2013测试钢丝T抽出力,抽速率为200 mm·min⁻¹。

(5) 压缩疲劳温升:采用压缩生热试验机按GB/T 1687.1—2016进行测试,起始温度为55℃,压杆压力为2 MPa,频率为30 Hz,测试时间为30 min。

(6) TG分析:采用TG分析仪进行测试,氮气保护,温度范围50~700℃,升温速率10℃·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

胶料的硫化特性如表1所示。

表1 胶料的硫化特性

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
$F_L/(dN \cdot m)$	4.34	3.09	4.98	3.53	3.36	4.08
$F_{max}/(dN \cdot m)$	41.78	41.67	49.13	49.43	50.03	47.39
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	37.44	38.58	44.15	45.90	46.66	45.31
t_{10}/min	8.98	8.50	7.68	8.00	8.08	8.33
t_{90}/min	34.23	26.98	25.08	24.03	24.13	26.05

从表1可以看出:随着复合钴盐FH-20用量的增大,胶料的 $F_{max}-F_L$ 增大,当其用量超过0.45份时 $F_{max}-F_L$ 的增幅较为明显,且与0.9份的新癸酸钴和硼酰化钴胶料相差不大;胶料的 t_{10} 和 t_{90} 均随FH-20用量的增大而呈缩短趋势。由此可以看出,FH-20具有促进胶料硫化的作用,能够提高硫化反应程度;在FH-20用量为0.45份时,胶料的 t_{10} 和 t_{90} 与加入0.9份的新癸酸钴和硼酰化钴胶料差别不大。

2.2 物理性能

硫化胶的物理性能如表2所示。

表2 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
邵尔A型硬度/度	72	76	76	78	77	74
100%定伸应力/MPa	3.5	3.6	3.8	4.3	4.2	3.8
300%定伸应力/MPa	15.4	15.6	15.9	16.1	15.4	15.2
拉伸强度/MPa	24.6	26.7	26.1	24.5	24.6	25.0
拉断伸长率/%	475	566	532	557	551	540
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	83	82	83	83	72	74
回弹值/%	46	51	50	44	46	48
100℃×48 h老化后						
拉伸强度/MPa	16.5	13.5	13.3	13.1	12.7	13.1
拉伸强度变化率/%	-33	-50	-49	-47	-49	-48
拉断伸长率/%	295	205	200	196	182	208
拉断伸长率变化率/%	-38	-64	-62	-65	-67	-62
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	41	33	36	29	34	34
撕裂强度变化率/%	-51	-59	-57	-65	-52	-55

从表2可以看出:随着复合钴盐FH-20用量的增大,硫化胶的拉伸强度和回弹值先增大后减小,当其用量为0.45份时两项性能较好;硫化胶的硬度和定伸应力均随FH-20用量的增大而增大,撕裂强度基本不变;与添加0.9份的新癸酸钴和硼酰化钴胶料相比,添加0.45份FH-20胶料的300%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和回弹值略有增大,撕裂强度明显增大。郭涛等^[3]认为这可能是稀土化合物及其离子起到了活化剂的作用,它们能与橡胶分子的硫黄-促进剂侧挂基团螯合,使弱键稳

定而改变断裂位置,从而导致生成较短的硫交联键和增加新的交联键,因此拉伸强度和撕裂强度增大;另外,吸附于炭黑粒子表面的稀土离子具有空轨道,可以与NR大分子链上的双键发生络合作用,增强炭黑与NR分子链的作用力,从而提高了硫化胶的300%定伸应力。但是由于钴和稀土元素较活泼,活泼的钴离子能够促进硬脂酸锌分解出游离的锌离子,锌离子与硫黄反应生成ZnS,当FH-20用量增大时,生成的ZnS增多,在拉伸过程中ZnS结晶,产生应力集中,因此硫化胶的拉伸性能和撕裂强度等下降。

从表2还可以看出,老化后复合钴盐FH-20用量超过0.45份时胶料的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均明显减小,与加入0.9份的新癸酸钴和硼酰化钴胶料相差不大,这是由于钴含量高会加快橡胶的老化。

2.3 粘合性能

胶料与带束层钢丝初始和热空气老化后的粘合合力如表3所示。

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
初始	568.9	672.4	670.3	630.7	575.6	655.5
老化后	509.6	619.2	513.5	470.8	585.8	674.1

从表3可以看出,随着复合钴盐FH-20用量的增大,胶料的初始粘合合力先增大后减小,其中2[#]配方胶料的初始粘合合力最大,且明显大于5[#]配方胶料、略大于6[#]配方胶料。这可能是由于稀土元素的存在加快了癸酸钴的分解,在FH-20用量较小时就分解出适量的二价钴离子,催化促进胶料中的硫黄与黄铜反应,形成Cu_xS/ZnS界面层,提高了粘合效果;但在FH-20用量较大(超过0.45份)时,释放出的二价钴离子过量,Cu_xS层增长过快,松散而易破坏,因此粘合合力下降^[4]。

从表3还可以看出,老化后添加FH-20的胶料粘合合力均下降,而添加新癸酸钴或硼酰化钴的胶料老化后粘合合力却大于其初始粘合合力。这可能是由于新癸酸钴和硼酰化钴的分解温度高,释放二价钴离子相对较慢,胶料老化过程中继续释放钴离子催化硫黄与黄铜的反应,形成更多的Cu_xS,同

时高温有利于胶料中间苯二酚树脂和粘合剂RA反应形成的树脂向Cu_xS表面迁移富集交联橡胶,增强了胶料对Cu_xS的捆绑作用而提高了粘合力。添加FH-20的胶料老化后粘合力下降可能是由于稀土元素的存在,容易发生电子转移,催化了橡胶分子链的热氧老化,导致粘合力下降。

2.4 压缩疲劳性能

硫化胶的压缩疲劳性能如表4所示。

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
疲劳温升/℃	24.7	25.5	25.0	25.7	27.9	24.6
永久变形/%	6.68	7.45	7.01	6.45	6.13	5.95

从表4可见:复合钴盐FH-20用量对硫化胶压缩疲劳温升的影响不大,添加FH-20胶料的压缩疲劳温升略高于硼酰化钴胶料,但比新癸酸钴胶料低;压缩永久变形比硼酰化钴和新癸酸钴胶料略高,但相差不大。

2.5 TG分析

复合钴盐FH-20和新癸酸钴的TG曲线分别如图1和2所示。

从图1和2可以看出,复合钴盐FH-20开始分解时的温度为135℃,而新癸酸钴开始分解时的温度为151℃,复合钴盐的分解温度较新癸酸钴低16℃,在硫化过程中能更快地释放出钴离子,并在稀土金属离子的协同催化作用下使硫与铜更容易完成反应。复合钴盐FH-20和新癸酸钴分解最快时的温度均为334℃,分解完全时的温度均为400℃左右,说明复合钴盐的活性高于新癸酸钴,这是其低用量下发挥高催化促进粘合作用的主要原因。

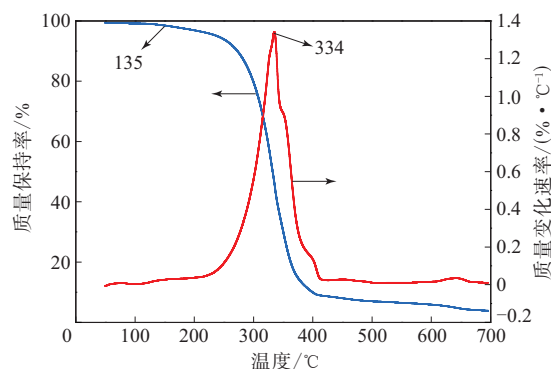


图1 复合钴盐FH-20的TG曲线

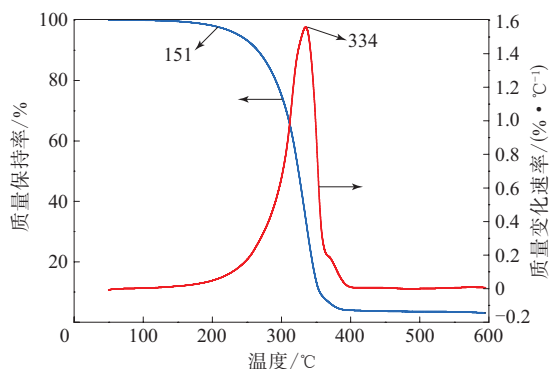


图2 新癸酸钴的TG曲线

3 结论

(1) 随着FH-20用量的增大,胶料的最大与最小转矩之差增大,焦烧时间和正硫化时间总体缩短,表明FH-20具有促进胶料硫化的作用。

(2) 随着FH-20用量的增大,硫化胶的硬度和定伸应力增大,拉伸强度和回弹值先增大后减小,撕裂强度基本不变,但耐老化性能下降。

(3) 与加入0.9份的新癸酸钴和硼酰化钴胶料相比,加入0.45份FH-20胶料的粘合性能相当,物理性能和耐热老化性能更优。

(4) TG分析表明,FH-20的初始分解温度低于新癸酸钴,表现出更高的化学活性,这是其低用量

高促进粘合活性的主要原因。

通过以上研究分析可以看出,复合钴盐粘合剂FH-20具有更高的催化促进活性,其最佳用量仅为新癸酸钴或硼酰化钴的一半,大大降低了胶料中钴离子的含量,制品中残留的钴离子含量仅为新癸酸钴胶料的40%左右,残留的有机酸根也大大减少,从而在提高胶料物理性能、不降低胶料粘合性能的情况下大幅减小钴含量,初步实现了“低钴化”钴盐粘合剂的研制目标。由于FH-20的预售价格比新癸酸钴和硼酰化钴略高,但用量减小了一半,产品成本会有一定程度的降低,这对推动我国子午线轮胎及其他带有钢丝骨架材料的橡胶制品的健康发展具有重要意义。

参考文献:

- [1] 李彩平,陈秀娟. 涂覆型改性钴盐粘合剂的粘合机理及性能特点[J]. 橡胶工业,2016,63(4):251-255.
- [2] 肖英,胡浩. 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.
- [3] 郭涛,王炼石. 过渡金属化合物对P(SBR/N330)硫化胶的增强作用[J]. 华南理工大学学报,2003,31(2):91-94.
- [4] Patil P Y, Ooij W J V. Mechanistic Study of the Role of One-Component Resins in Rubber-to-Brass Bonding in Tires[J]. Rubber Chemistry & Technology,2003,77(5):891-913.

收稿日期:2016-08-03

Application of Concerted Catalysis Composite Cobalt Salt FH-20 in Belt Compound of Radial Tire

YUE Pengyuan¹, WU Mingsheng¹, YAN Zhongqing², CHEN Xiujuan², CAO Changqing¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Zhenjiang Fanhua New Material Technology Development Co., Ltd, Zhenjiang 212000, China)

Abstract: The application of concerted catalysis composite cobalt salt FH-20 in the belt compound of radial tire was investigated, and compared with cobalt neocaprate and cobalt boroacylate. The results showed that, as the addition level of FH-20 increased, the scorch time and optimum curing time of the compound shortened, the hardness and modulus of vulcanizate increased, the tensile strength and rebound value increased first and then decreased, and tear strength changed little. Compared with the compounds added 0.9 phr cobalt neocaprate or 0.9 phr cobalt boroacylate, the adhesion of the compound added 0.45 phr FH-20 was equivalent, the physical properties and heat aging resistance were better. TG analysis showed that, the temperature of initial decomposition of FH-20 was lower than cobalt neocaprate, it showed higher chemical activity.

Key words: cobalt salt adhesion promoter; composite cobalt salt; radial tire; belt; adhesion